



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

“INTERACCIÓN AGUA/ROCA DURANTE MOLIENDA E IMPACTOS FÍSICOQUÍMICOS Y GEOQUÍMICOS EN LA FLOTACIÓN: CASO PÓRFIDO ESCONDIDA”

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS, MENCIÓN GEOLOGÍA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGA

PÍA CONSTANZA LOIS MORALES

PROFESOR GUÍA:

BRIAN TOWNLEY CALLEJAS

PROFESOR CO-GUÍA:

WILLY KRACHT GAJARDO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

JULIÁN ORTIZ CABRERA

DUBER JOFRÉ PINTO

SANTIAGO DE CHILE

2015

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
Geóloga y grado de Magíster en ciencias, mención
Geología.

POR: Pía Constanza Lois Morales.

FECHA: 04 de Mayo, 2015

PROFESOR GUÍA: Brian Townley Callejas.

INTERACCIÓN AGUA/ROCA DURANTE MOLIENDA E IMPACTOS FISICOQUÍMICOS Y GEOQUÍMICOS EN LA FLOTACIÓN: CASO PÓRFIDO ESCONDIDA

En el presente estudio se evalúa el uso de modelos hidrogeoquímicos cuantitativos a efecto de determinar los impactos de distintas unidades mineralógicas sobre las condiciones fisicoquímicas de la pulpa en el procesamiento mineral.

Se realizan 2 modelos de disolución mineral, el primero en un sistema en el cual los minerales reaccionan con el medio, sin importar la cantidad de iones presentes. En el segundo modelo, las reacciones agua-roca están limitadas o aceleradas por los iones presentes. Se distingue que en el primer modelo, los sulfuros juegan un rol importante sobre las condiciones fisicoquímicas del medio; sin embargo, en el segundo, el rol más importante lo juegan los silicatos, al estar acelerada su disolución con la presencia del ión OH^- . Con el primer modelo se reproduce la tendencia, pero no los valores del Eh en la Andesita y su pH, y falla en la tendencia de Eh de los pórfidos. Con el segundo modelo, no se obtienen buenos resultados, puesto que ni la tendencia del Eh ni el pH son reproducidos. Se detecta entonces, que en la realidad de un sistema complejo como el estudiado se tiene un efecto de todos los minerales presentes, por sobre todo de los sulfuros. A partir de mineralogía y condiciones operacionales modeladas, las reacciones que podrían controlar las condiciones fisicoquímicas de la pulpa serían la oxidación del hierro, cobre, azufre y oxígeno; la hidrólisis y formación de hidróxidos de aluminio, calcio, hierro, magnesio; y la formación de precipitado sulfurado y silicatado.

Finalmente, se requiere continuar hacia mayor experimentación de tal manera de calcular las constantes de reacción en condiciones adecuadas e incorporar otras variables al modelo como tamaño de partícula variable, tiempo de molienda, incorporación de hierro desde medios de molienda, etc. De esta manera se puede avanzar hacia la predicción de las condiciones fisicoquímicas del procesamiento.

Abstract

WATER/ROCK INTERACTION DURING MILLING AND PHYSICOCHEMICAL AND GEOCHEMICAL IMPACTS IN FLOTATION: ESCONDIDA PORPHYRY CASE.

The present study evaluates the use of hydrogeochemical quantitative modeling to determine the impacts of different mineralogical units on the physicochemical conditions of the pulp in the mineral processing.

Were made two models of mineral dissolution, the first is a system in which minerals react with the medium, regardless of the number of ions present. In the second model, water-rock reactions are limited or accelerated by the ions present. It is recognized that in the first model, sulfides play an important role on the physicochemical conditions of the medium; however, in the second, the most important role is played by silicates, being accelerated dissolution in the presence of OH⁻ ion. The first model reproduces the trend, but not the values of Eh and pH in the Andesite, and failure in the Eh trend of porphyry. In the second model, good results are not obtained, since neither the tendency of Eh and pH are reproduced. It is detected then, that in the reality of a complex system like we have studied the effect of all minerals, above all sulfides are important. From modeled mineralogy and operational conditions, the reactions could control the physicochemical conditions of the pulp could be the oxidation of iron, copper, sulfur and oxygen; Hydrolysis and formation of hydroxides of aluminum, calcium, iron, magnesium; and precipitate formation sulfide, and silicate.

Finally, requires further experimentation to continue calculating constants in appropriate reaction conditions and incorporate other variables the model as varying particle size, grinding time, incorporation of quantity of iron from grinding media, etc. This way you can move towards the prediction of physicochemical processing conditions.

A mi madre...

Agradecimientos

Quiero partir agradeciendo a quienes participaron en el financiamiento de este trabajo, el laboratorio ALGES del centro AMTC de la Universidad de Chile y a CONICYT por todos los recursos entregados para el desarrollo de este trabajo. También quiero agradecer a mis profesores, miembros del AMTC, Brian Townley por todas las revisiones y discusiones acerca de lo importante de la mineralogía de proceso, Willy Kracht por los consejos y la paciencia para explicar conceptos de metalurgia a una Geóloga y por supuesto al profesor Julián Ortiz por todos los consejos, revisiones y apoyo durante el desarrollo de este trabajo. También agradecer al señor Duber Jofré de Minera Escondida por facilitarnos sus bases de datos y por supuesto, por participar de la revisión de este trabajo.

Quiero agradecer a la escuela por estos duros, pero maravillosos 8 años de estudio, al departamento de Geología y sus profesores por la excelencia académica que nos entregan. Agradecer también a todos los profesores del colegio, que me enseñaron a estudiar y querer salir adelante, sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

Quiero agradecer a todos los que estuvieron conmigo, mis amigos de plan común, los Machines, por esas largas jornadas de estudio en los primeros años, que se volvieron más amenas junto a Uds. A todos mis compañeros de Geología, en especial a la Xio, el Seba, el Ore, la Fran, la Katy, Alvarito que hicieron que de este tiempo muy especial. Por supuesto agradecer a la rama de natación de la escuela, por la buena onda y porque sin el deporte NO HAY VIDA! Agradecer también a quienes aportaron con sus conocimientos en la última etapa de este trabajo, la gente de Empírica y sobre todo a mi compañera Katy, por darme aliento y escucharme.

Finalmente, quiero agradecer a mis más cercanos, mi familia, por todo el cariño entregado y por confiar siempre en mí. A mi madre, que ha sido mi ejemplo de esfuerzo, sin ti yo no hubiera llegado hasta aquí; a mi papá por sus consejos y financiamiento; a Manuel por estar ahí siempre a pesar de nuestras peleas; a mis abuelos por sus mimos constantes; a mis tíos y tías por sus consejos; mis primos por el cariño y por su puesto a mi pololo Pedro que me ha acompañado siempre y que me dio aliento cada vez que quise tirar la toalla. A todos Uds. MUCHAS GRACIAS!!

Tabla de Contenido

I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PLANTEAMIENTO EL PROBLEMA:.....	2
1.2 OBJETIVOS:	3
1.2.1 <i>Objetivo General:</i>	3
1.2.2 <i>Objetivos Específicos:</i>	3
1.3 BASES DE DATOS Y PRUEBAS REALIZADAS:	4
1.3.1 <i>Generación de bases de datos de trabajo:</i>	5
1.3.2 <i>Pruebas de Flotación Rougher:</i>	7
1.3.3 <i>Mineralogía Cuantitativa QEMScan:</i>	9
1.3.1 <i>X-Ray Diffraction (XRD):</i>	10
1.4 METODOLOGÍA:.....	11
1.4.1 <i>Revisión bibliográfica:</i>	11
1.4.2 <i>Análisis Exploratorio de datos:</i>	11
1.4.3 <i>Construcción del modelo:</i>	11
1.4.4 <i>Correlación con datos experimentales:</i>	12
II. ESTADO DEL ARTE.....	13
2.1 PROCESAMIENTO DE MINERALES:	13
2.1.1 <i>Molienda:</i>	13
2.1.1.1 <i>Liberación</i>	15
2.1.2 <i>Flotación:</i>	15
2.1.2.1 <i>Aditivos</i>	18
2.1.2.2 <i>Adsorción de Aditivos:</i>	19
2.2 FENÓMENOS GENERADOS EN MOLIENDA:.....	20
2.2.1 <i>Formación de complejos acuosos y precipitación:</i>	21
2.2.2 <i>Disolución:</i>	24
2.2.3 <i>Reacciones Redox:</i>	25
2.2.4 <i>Adsorción:</i>	26
2.3 EFECTOS DE LA MINERALOGÍA EN EL PROCESAMIENTO:	28
2.3.1 <i>Disolución y precipitación de especies:</i>	29
2.3.2 <i>Parámetros fisicoquímicos y mineralogía:</i>	32
2.3.3 <i>Oxidación de sulfuros en molienda:</i>	36
III. MODELAMIENTO MATEMÁTICO DEL FENÓMENO:	43
3.1.1 <i>Equilibrio – Termodinámica:</i>	44
3.1.1.1 <i>Coefficiente de Actividad (γ)</i>	47
3.1.2 <i>Cinética – Fisicoquímica:</i>	48

IV. GEOLOGÍA DEL CASO DE ESTUDIO	53
4.1 UBICACIÓN:	53
4.2 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL:	53
4.2.1 <i>Marco Metalogénico:</i>	53
4.2.2 <i>Geología Regional:</i>	56
4.2.2.1 Unidades Estratificadas:	57
4.2.2.2 Unidades Intrusivas:	58
4.2.2.3 Brechas Magmáticas – Hidrotermales:	59
4.2.2.4 Unidades no consolidadas (Gravas):	60
4.2.3 <i>Evolución de Alteraciones:</i>	60
4.2.3.1 Etapa 1:.....	60
4.2.3.2 Etapa 2:.....	61
4.2.3.3 Etapa 3:.....	62
V. ANÁLISIS EXPLORATORIO DE DATOS	64
5.1 MAPEO VERSUS PARÁMETROS METALÚRGICOS:	64
5.1.1 <i>Mapeo versus Recuperación Rougher:</i>	64
5.1.2 <i>Mapeo vs Parámetros Físicoquímicos:</i>	66
5.2 CARACTERIZACIÓN DE ALTERACIONES:	71
5.2.1 <i>Análisis XRD:</i>	71
5.2.1.1 Calidad de los datos:	71
5.2.1.2 Análisis Exploratorio:.....	72
5.2.2 <i>Análisis QEMScan:</i>	75
5.2.2.1 Calidad de los datos:	75
5.2.2.2 Análisis Exploratorio:.....	76
5.2.2.3 QEMScan vs Parámetros Físicoquímicos:	87
VI. MODELO DEL CAMINO DE REACCIÓN.....	92
6.1 LIMITACIONES Y SUPUESTOS.....	94
6.2 BASES DE DATOS PARA EL MODELO DE REACCIÓN:.....	96
6.2.1 <i>Bases de datos Físicoquímicas y Termodinámicas:</i>	96
6.2.2 <i>Mineralogía:</i>	98
6.2.3 <i>Generación de medio inicial:</i>	101
6.3 ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA:	102
6.3.1 <i>Cálculo de Cal:</i>	103
6.3.2 <i>Ejemplo en agua de pH neutro:</i>	104
6.4 REACCIÓN UNI-MINERAL EN PH BÁSICO:.....	106
6.4.1 <i>Silicatos</i>	107
6.4.2 <i>Micas</i>	107
6.4.3 <i>Minerales oxidados</i>	108

6.4.4	Sulfuros	111
6.5	MODELACIÓN UNIDADES:	113
6.5.1	Modelo 1 (sin catalización):	114
6.5.1.1	pH:	114
6.5.1.2	Eh:	118
6.5.2	Modelo 2 (catalizado):	122
6.5.2.1	pH:	122
6.5.2.2	Eh:	126
6.6	ADICIÓN DE NASH	129
6.6.1	Modelo 1 (sin catalización):	129
6.6.2	Modelo 2 (catalizado):	133
VII.	DISCUSIONES	136
7.1	DISCUSIÓN DEL MODELAMIENTO:	136
7.1.1	Modelo 1 (sin catalización):	138
7.1.2	Modelo 2 (catalizado):	143
7.1.3	Validación de modelos versus datos reales:	145
7.2	RECUPERACIÓN, FUNCIÓN DE VARIAS VARIABLES:	152
7.2.1	Características mineralógicas:	153
7.2.2	Recuperación:	156
VIII.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	160
	LISTA DE SÍMBOLOS	165
	GLOSARIO	166
	BIBLIOGRAFÍA	167
	APÉNDICES	
	APÉNDICE A: MÉTODOS DE ANÁLISIS	
	APÉNDICE B: RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA EN VARIAS DIMENSIONES	
	ANEXOS	
	ANEXO A: TABLA DE IONES PARA LAS CIENCIAS DE LA TIERRA	
	ANEXO B: ESTUDIO EXPLORATORIO LIGANTE (OH-) – METALES	
	ANEXO D: MAPEO VS RECUPERACIÓN POR UNIDADES	
	ANEXO E: MINERALOGÍA XRD	
	ANEXO F: PARÁMETROS PARA MODELACIÓN	
	ANEXO G: MODELACIÓN CON ADICIÓN DE NASH	

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama esquemático del cambio de la Energía Libre de Gibbs.....	2
Figura 2: Zona de estudio de la mina, modificada de Veliz 2004.	4
Figura 3: Cruce de base de datos, Miranda, (2014).....	6
Figura 4: Línea de producción de sulfuros, imagen tomada de Dold, 2010.	13
Figura 5: Tamaño más efectivo de concentración, modificado de Davenport, 2002.	14
Figura 6: Molino semi-autógeno, extraído de Davenport, 2002.	14
Figura 7: Estructura colectores.....	18
Figura 8: Potencial iónico varios elementos	21
Figura 9: Esquema de disolución mineral.....	24
Figura 10: Dependencia de la flotabilidad de los sulfuros con el Eh.	33
Figura 11: Diagrama de colección de calcosina	34
Figura 12: Diagrama pe-pH de Cu-S.	36
Figura 13: Potencial Z según Ph de la solución, modificado de Fullston et al., (1999).	38
Figura 14: Gráfico de cambio de potencial en función del hierro y el oxígeno.	39
Figura 15: Capacidad de absorción de oxígeno sin presencia de Fe.....	40
Figura 16: Capacidad de absorción de O ₂ con presencia de Fe	41
Figura 17: Barrera energética o Energía de activación.....	48
Figura 18: Tasa de disolución en función del pH, modificado de Brantley, 2008.	51
Figura 19: Tasas de disolución en función de pH a 25°C	52
Figura 20: Imagen de dimensionamiento de Escondida.	53
Figura 21: Franjas Metalogénicas.	54
Figura 22: Mapa Geológico Regional.	56
Figura 23: Comparación Alteración-Recuperación, Alteración-CuT.....	64
Figura 24: Comparación Litología-Recuperación, Litología-CuT.....	65
Figura 25: Comparación Minzone-Recuperación, Minzone-CuT.....	65
Figura 26: Recuperación según alteración.	66
Figura 27: Parámetros fisicoquímicos distribuidos según litología.	67
Figura 28: Tiempo de molienda.....	68
Figura 29: Eh post molienda y final post acondicionamiento.	69
Figura 30: pH post molienda y consumo de cal.	70
Figura 31: Parámetros fisicoquímicos post molienda, pórfido riolítico.....	70
Figura 32: Porcentaje en peso de calcopirita y calcosina en Pórfido Feldespático.	73
Figura 33: Proporción de sulfuros según alteración en datos XRD en Andesita.	74
Figura 34: Composición mineralógica alteración qz-ser-arc en pórfido feldespático.	76

Figura 35: Separación de datos de Pórfido Feldespático.....	78
Figura 36: Composición Pórfido Feldespático.	79
Figura 37: Nueva distribución de la recuperación, según separación de unidades.....	80
Figura 38: Composición Andesita.....	82
Figura 39: Recuperación Andesita	84
Figura 40: Clasificación de alteraciones en Pórfido Riolítico.....	85
Figura 41: Composición Pórfido Riolítico.....	86
Figura 42: Recuperación en Pórfido Riolítico.....	86
Figura 43: pH pos molienda en unidades QEMScan.	87
Figura 44: Tiempo de Molienda.....	88
Figura 45: Eh post NaSH unidades QEMScan.	88
Figura 46: Liberación en Pórfidos. Unidad 1 PF.	89
Figura 47: Liberación en Andesita.....	90
Figura 48: Modelamiento de cada mineral por sí solo.	92
Figura 49: Circuito del ensayo.....	93
Figura 50: Precipitación de minerales en molienda Batch inicial	103
Figura 51: Comportamiento de sulfuros en disolución agua neutra.	105
Figura 52: Disolución de clorita con catalizador.....	108
Figura 53: Comportamiento de Eh tras máxima disolución de Yeso.....	109
Figura 54: Disolución máxima de alunita.....	110
Figura 55: Complejización del Estroncio (Sr).....	110
Figura 56: Disolución de fluorapatito e índices de saturación.....	111
Figura 57: (Arr.) Eh y pH tras la disolución de Calcosina. (Ab.) Complejos disueltos.....	112
Figura 58: Comportamiento del ión cobre y disolución de covelina.	113
Figura 59: pH unidad P1, modelo sin catalización.	114
Figura 60: Cantidad de micas en todas las unidades.	115
Figura 61: Resultados de pH, modelo sin catalización.	115
Figura 62: Disolución de silicatos, Unidad P1. Modelo sin catalización.	116
Figura 63: Precipitado unidad P1. Modelo sin catalizar.	116
Figura 64: Especiación del magnesio en unidad P1. Modelo sin catalizar.	117
Figura 65: pH unidades A2 y A6. Modelo sin catalizar.....	117
Figura 66: Minerales precipitados. Modelo sin catalizar.	118
Figura 67: Eh unidad P1 en modelo sin catalización.	119
Figura 68: (Izq.) Cantidad de sulfuros por unidad. (Der.) Eh final y peak.....	119
Figura 69: Reacción de sulfuros, unidades P1 y P4. Modelo sin catalización.....	120

Figura 70: Eh unidad A2 en modelo sin catalización.	121
Figura 71: Disolución sulfuros unidades A1 y A7. Modelo sin catalización.	121
Figura 72: pH unidad P1, modelo con catalización.	123
Figura 73: Cantidad de micas en unidades de estudio	123
Figura 74: Resultado final de pH. Modelo catalizado.	124
Figura 75: Disolución de silicatos, unidades P1 y P4. Modelo catalizado.	125
Figura 76: Precipitado en modelo catalizado.	126
Figura 77: Eh unidad P4. Modelo catalizado.	127
Figura 78: Actividad de oxígeno unidad P1. Modelo catalizado.	127
Figura 79: Resultados de Eh, modelo catalizado.	128
Figura 80: Disolución de sulfuros unidades P1 y P4. Modelo catalizado.	128
Figura 81: Precipitado Andesita 1 y 2 después de NaSH, modelo 1.	131
Figura 82: Precipitado en Pórfido Feldespático después de NaSH, modelo 1.	132
Figura 83: Eh, pH en unidad Andesita 1, después del NaSH.	134
Figura 84: Precipitado después de NaSH en Andesita.	134
Figura 85: Precipitado después de NaSH en Pórfido Riolítico.	135
Figura 86: Cantidad de sulfuros en cada unidad.	140
Figura 87: Eh, pH en unidad Andesita 1, después del NaSH.	142
Figura 88: Comparación Eh modelo 1 vs Eh real.	147
Figura 89: Comparación Eh modelo 2 vs En real.	147
Figura 90: Comparación pH modelos vs pH real.	149
Figura 91: Parámetros necesarios para ajustar precipitación de especies.	151
Figura 92: Camino del Eh.	152
Figura 93:(Izq.) Razón primario vs Secundario.	155

Índice de Tablas

Tabla 1: Reactivos ensayo de flotación, Minera Escondida.	8
Tabla 2: Parámetros medidos en ensayo de flotación.	8
Tabla 3: Batería de minerales % modal QEMScan (1).	9
Tabla 4: Batería de minerales % modal QEMScan (2).	10
Tabla 5: Clasificación minerales de XRD.	10
Tabla 6: Tabla de polaridades, modificada de Linares, 2010.	17
Tabla 7: Tabla resumen de complejización preferente de metales.	23

Tabla 8: Punto de carga 0 de algunos minerales, modificada de Langmuir, 1997.	28
Tabla 9: Tipos de reacciones en medios, acuosos.	43
Tabla 10: Cuadro de calidad de datos XRD.	72
Tabla 11: Distribución de los datos de QEMScan según Litología y Alteración.	75
Tabla 12: Minerales QEMScan.....	76
Tabla 13: Composición unidades definidas para Pórfido Feldespático.	78
Tabla 14: Composición Unidades definidas para Andesita.	81
Tabla 15: Tamaño de grano según litología y alteración.....	90
Tabla 16: Composición agua inicial	101
Tabla 17: Composición Agua equilibrada.	102
Tabla 18: Condiciones fisicoquímicas tras adición de sulfuros y alunita	105
Tabla 19: Condiciones fisicoquímicas tras adición de sulfuros y alunita.	106
Tabla 20: pH unidades en modelo sin catalización.	114
Tabla 21: Eh unidades en modelo sin catalización.	118
Tabla 22: Resultados de pH. Modelación con catalización.	122
Tabla 23: Resultados de Eh, modelo catalizado.	126
Tabla 24: Resultados de la adición de NaSH en las unidades.....	130
Tabla 25: Resultados de la adición de NaSH en las unidades.....	133
Tabla 26: Condiciones fisicoquímicas unidades mineralógicas.	145
Tabla 27: Comparación datos modelados vs Reales.	150
Tabla 28: Resumen de características de unidades.	157

Índice de Ecuaciones

(1) Liberación.....	15
(2) Oxidación superficial.....	20
(3) Liberación de especies oxidadas.	20
(4) Reacción del Xantato.....	20
(5) Reducción del oxígeno.....	20
(6) Desprotonación del agua por medio de As.....	21
(7) Correlación entre potencial y pH.	25
(8) Oxidación del oxígeno.....	25
(9) Ecuación de Nernst.....	25
(10) Relación Energía Libre – Potencial.	25
(11) Relación pH-Eh.....	25

(12) Coeficiente de distribución.....	27
(13) Liberación de espacios en óxidos.	27
(14) Potencial zeta.....	27
(15) Reacción de coleccion de calcopirita.	33
(16) Formación de dixantógeno.....	33
(17) Descomposición del xantanto.	34
(18) Colección de la calcopirita.....	34
(19) Descomposición del NaSH.....	35
(20) Oxidación de sulfuros.....	37
(21) Oxidación de calcopirita.	37
(22) Formación de hidróxidos.....	39
(23) Oxidación de calcosina.....	42
(24) Formación de hidróxidos.....	42
(25) Regla de las fases.	44
(26) Numero de componentes.....	44
(27) Numero de fases.....	44
(28) Numero de fases.....	44
(29) Energía libre de Gibbs.	45
(30) Reacción General.....	45
(31) Delta energía Libre.....	45
(32) Energía libre componente D.....	45
(33) Delta energía libre reacción.	45
(34) Razón productos/reactantes.	45
(35) Índice de saturación.....	46
(36) Potencial geoquímico.....	46
(37) Potencial geoquímico compuesto i.....	46
(38) Constante de equilibrio.	46
(39) Ecuación de Debye-Hückel para actividad iónica.....	47
(40) Fuerza iónica.	47
(41) Ecuación de B-dot.....	47
(42) Ecuación de Arrhenius.	49
(43) Constante de equilibrio en función de la entalpía.....	50
(44) Mecanismo de reacción mineral.....	50
(45) Mecanismo de reacción mineral en múltiples condiciones.	50
(46) Mecanismo de reacción según pH.....	51

(47) Disolución de silicatos.....	51
(48) Transformación Lineal electrodos.	67
(49) Ecuación de Arrhenius simple.....	93
(50) Ecuación de Arrhenius catalizada.	94

I. Introducción

En Chile, la gran minería del cobre principalmente asociada a los mega-yacimientos de tipo pórfido cuprífero, representan la fuente y recursos de cobre más grandes del mundo, los cuales corresponden aproximadamente al 30% de las reservas mundiales de cobre fino (U.S. Geological Survey, 2008). En estos yacimientos se reconoce una gran diversidad de alteraciones hidrotermales caracterizadas por asociaciones minerales específicas. La distribución de las asociaciones minerales responde a los procesos de formación del yacimiento en función de los ambientes hidrotermales específicos dentro de este, determinados por distintas condiciones fisicoquímicas (Townley, 2006).

La variabilidad de la geología en un mismo yacimiento ha llevado a la industria minera a desarrollar métodos que permitan separar y recuperar el cobre a partir de los minerales con mayor contenido de éste y desechar aquellos que no presenten un interés económico. Para esto se han desarrollado tres líneas de producción, una para minerales oxidados a partir de la lixiviación, otra para minerales sulfurados a partir de lixiviación y finalmente una última para minerales sulfurados a partir de flotación mineral, siendo esta última, el interés de este trabajo.

En la línea de la flotación, el material extraído de la mina es reducido de tamaño a partículas micrométricas. Este material luego pasa al proceso de flotación, dónde se recupera los sulfuros de cobre en condiciones fisicoquímicas específicas (Davenport, et al., 2002). A medida que se avanza en la línea de producción desde chancado a flotación, se agrega agua progresivamente, por lo que una fuerte interacción agua/roca es generada.

Por otra parte, cada mineral es formado en condiciones de Eh, pH y T° distinta, impresas por la interacción natural agua/roca en el momento de su formación. Cuando estos minerales son ingresados al proceso minero, las diferencias entre sus condiciones de formación y de procesamiento llevan a su desequilibrio químico, generando reacciones químicas y fenómenos físicos que modifican las propiedades de la pulpa y la

superficie de los sulfuros. De esta manera, se afectan las condiciones de operación con impacto en los costos de producción, tanto en la recuperación del cobre como en la ley del concentrado. Luego, si se sabe bajo qué condiciones fisicoquímicas son estables los minerales de alteración y mineralización metálica de un yacimiento y la cinética de las reacciones que dirigen su disolución, precipitación, oxidación y adsorción, se podrá entender mejor el comportamiento e influencia de los minerales de ganga en la planta y los fenómenos que afectan las condiciones operativas del procesamiento y de recuperación de la mena.

1.1 Planteamiento el problema:

Al analizar el mineral que ingresa al procesamiento, más del 98% del mineral es considerado ganga y no presenta un interés económico. Actualmente, el proceso está enfocado directamente en recuperar el cobre sin considerar los efectos que pueden tener el resto de los minerales. La termodinámica indica que si un mineral es sacado de sus condiciones de equilibrio, inmediatamente comienza a moverse hacia un nuevo equilibrio de menor energía, en relación con las nuevas condiciones, como se observa en la Figura 1.

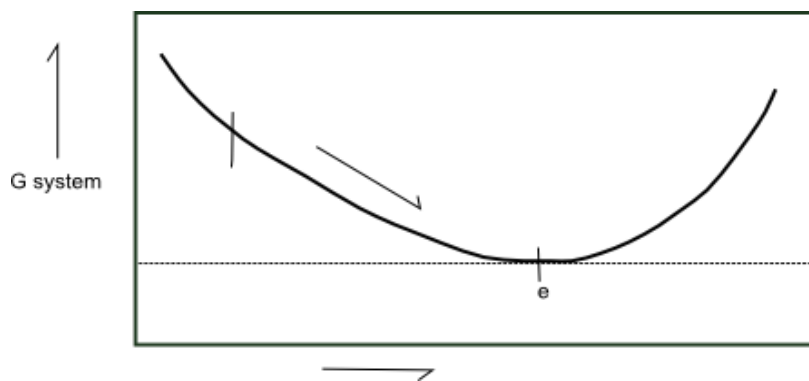


Figura 1: Diagrama esquemático del cambio de la Energía Libre de Gibbs.
Modificado de Langmuir D., 1997.

Esta migración hacia un nuevo estado, conlleva el desarrollo de reacciones químicas de disolución y recristalización de especies, lo cual afecta las condiciones del medio, dada la interacción generada en la interfaz agua-mineral. En molienda, la temperatura cercana a 80°C alcanzada en planta, junto con la gran área de contacto de los minerales, dado su tamaño micrométrico, acelera las reacciones ocurridas. Por otra parte, para

obtener una buena recuperación de sulfuros y favorecer la actuación de los colectores en flotación, se necesitan condiciones fisicoquímicas específicas, que serán afectadas por estas reacciones. Se plantea entonces, realizar un estudio piloto para comprender y modelar lo que sucede con la mineralogía dentro de la molienda y entender cómo podría afectar cada mineral al proceso, esto en la perspectiva de las condiciones fisicoquímicas del agua del proceso.

1.2 Objetivos:

1.2.1 Objetivo General:

Este proyecto de tesis, se enmarca en el proyecto MQAlt del laboratorio ALGES (*Advanced Laboratory for Geostatistical Supercomputing*) del AMTC (*Advanced Mining Technology Center*) de la Universidad de Chile, el cual tiene como objetivo cuantificar el efecto de las distintas alteraciones tanto en la geoquímica del yacimiento como en las variables que afectan al concentrado.

El objetivo general de este trabajo en particular, es obtener una caracterización de las reacciones químicas que ocurren en la molienda y los cambios fisicoquímicos en la pulpa como punto de partida de la flotación, en función de la mineralogía que ingresa y realizar una correlación empírica de estos resultados con la recuperación de cobre.

1.2.2 Objetivos Específicos:

- 1) Determinar y cuantificar las asociaciones de litología y minerales de alteración, que representen las unidades del yacimiento y sean modelables.
- 2) Estudiar el comportamiento del mineral de mena y ganga y su cinética de reacción en el proceso de molienda, determinando como afectan a las variables fisicoquímicas (Eh, pH), complejos disueltos y precipitados, tanto uno a uno como por asociación mineral.
- 3) Establecer las características mineralógicas y condiciones fisicoquímicas de salida de la pulpa y su correlación con la recuperación.

1.3 Bases de datos y pruebas realizadas:

Para el desarrollo de esta tesis, han sido facilitados por parte de Minera Escondida Ltda. una serie de bases de datos de tests de flotación y análisis químicos incorporados dentro de la base de datos histórica del yacimiento, correspondientes a la zona SE del rajo (Figura 2).

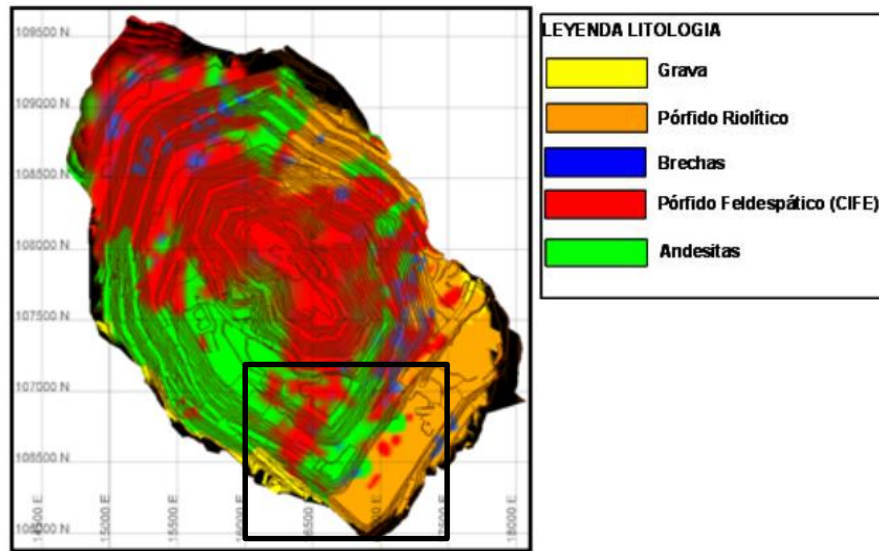


Figura 2: Zona de estudio de la mina, modificada de Veliz 2004.

Las bases de datos entregadas son:

- Collares de sondajes (coordenada XYZ): correspondientes a 30.000 metros de mapeo de sondajes con mineralización, alteración y litología.
 - Incluyendo leyes de Cus, CuT, As y Fe totales
- 2.456 pruebas de flotación Rougher a tiempo fijo y cinéticas a 12 min, las que incluían:
 - Recuperación.
- 11.764 pruebas de flotación Rougher que incluían parámetros fisicoquímicos.
 - pH post molienda
 - Eh post molienda
 - Consumo de cal
 - tiempo de molienda
 - tiempo de acondicionamiento

- Eh post NaSH
- 91 muestras QEMScan, que incluyen:
 - Mineralogía modal
 - Liberación
 - Tamaño de partícula
- 48 muestras de XRD con mineralogía.

Estas bases de datos han sido trabajadas para generar bases más compactas que permitan un mejor análisis de los datos, como se explica a continuación.

1.3.1 Generación de bases de datos de trabajo:

El primer paso, consiste en limitar los datos a la zona de estudio indicada en la Figura 2. Se distingue que las bases de datos, tienen soportes distintos de distinta longitud para cada prueba, por lo que es necesario trabajar estas bases para poder cruzarlas. Para esto se implementa un código, utilizando como base de datos principal los datos de recuperación, pues corresponde a la base de datos con la cual se quiere comparar el resultado de este trabajo.

Mediante un código Python se realiza una búsqueda de los tramos de metalurgia en los tramos de geología de tal manera de asignarle geología y ley de Cu a los tramos correspondientes a las pruebas metalúrgicas. El procedimiento consiste en buscar el intervalo del sondaje de geología en los sondajes de base de datos de metalurgia indicando el porcentaje de ocurrencia de cada variable. Para el caso de variables categóricas, se indica las dos ocurrencias mayores y para las variables continuas un promedio ponderado (Figura 3) (Miranda, 2015).

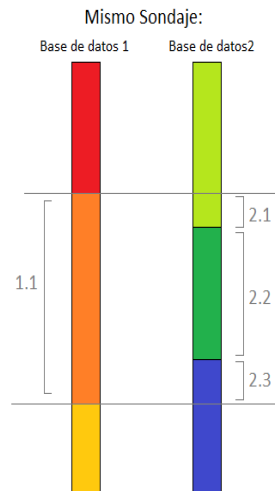


Figura 3: Cruce de base de datos, Miranda, (2014).

A partir de este paso, se cuenta con 2.043 datos de las pruebas rougher que presentan datos de geología. Luego, se procede a calcular cada uno de los puntos medios de los tramos de metalurgia para asignarle una coordenada. Posteriormente, a éstos puntos medios se les asigna una coordenada a partir de los collares y los surveys de los sondajes. Primero se asigna una coordenada a cada punto dónde cambia de ángulo en el sondaje y luego se interpola entre estos puntos para asignarle la coordenada al punto medio de cada tramo. Para realizar la búsqueda de cada uno de los tramos de recuperación, en los tramos correspondiente a los survey, se utiliza un código de matlab y luego se procede a calcular las nuevas coordenadas a partir de una relación geométrica entre el azimuth (A), el dip (D) y la distancia entre dos puntos de cambios del survey (L), dónde $X=L\cos(D)\sin(A)$, $Y=L\cos(D)\cos(A)$ y $Z=L\sin(D)$.

Con esto, se obtienen los puntos medios de cada tramo de recuperación, con su coordenada, geología y ley. La nueva base de datos, se re filtra y se descartan aquellas muestras cuya pertinencia a un tipo de litología-alteración fuese menor al 50%, por un motivo de escasos de datos, no se usa un filtro mayor. Por otro lado, sólo se utilizan las muestras cuya litología principal corresponde a Andesita, Pórfido Feldespático y Pórfido Riolítico, pues se es necesario tener asociaciones puras de litología - alteración para el estudio; y las brechas representan una combinación de varios tipos de litología y alteraciones. Finalmente se construye una base de datos con 1.842 datos de metalurgia con geología.

Esta base de datos generada, se cruza posteriormente con la base de datos que presentaba parámetros fisicoquímicos, obteniéndose 1.036 datos que además contaban con tiempo de molienda, Eh-pH post molienda (inicial), Eh post NaSH, Eh post aireación (final), consumo de cal y tiempo de aireación.

Se realiza el mismo procedimiento con las bases de datos de QEMScan y XRD, asignándole a cada una de ellas su litología, alteración y zona de mineralización correspondientes, además de los datos de la recuperación y parámetros fisicoquímicos.

De esta forma, se obtienen 4 bases de datos para realizar el estudio.

- 1.842 Ensayos de flotación rougher con mapeo y recuperación.
- 1.036 Ensayos de flotación rougher con mapeo, recuperación, tiempo de molienda, Eh-pH post molienda (inicial), Eh post NaSH, Eh post aireación (final), consumo de cal y tiempo de aireación.
- Base de mineralogía cuantitativa QEMScan con recuperación y parámetros fisicoquímicos.
- Base de mineralogía XRD con recuperación y parámetros fisicoquímicos.

La realización de las pruebas de flotación rougher, junto con el detalle de las muestras QEMScan y XRD se muestran a continuación. Los métodos de análisis se explican en el Apéndice A.

1.3.2 Pruebas de Flotación Rougher:

Esta prueba intenta simular a escala de laboratorio lo que ocurre en la primera etapa de la flotación en planta. Para su realización, en el yacimiento Escondida, se realiza un compósito cada 14 metros de sondaje, mismo compósito que para XRD y QEMScan, del cual se extrae un kilo de material para ser utilizado para el ensayo. A diferencia de lo que ocurre en la planta, en este ensayo no hay mezcla de zonas de las mina, por lo que permite caracterizar lo que ocurre con una asociación litología-alteración específica durante su ingreso al proceso.

Para la realización de este ensayo, la muestra es ingresada a un molino de barras con 1 lt de agua, hasta obtener un P80 de 150 μm (20% $+\#100$) (Minera Escondida, 2011). En esta etapa además se agregan los siguientes reactivos (Tabla 1):

Tabla 1: Reactivos ensayo de flotación, Minera Escondida.

Reactivo	Dosificación (g/ton)
Colector Primario D-101*	33
Colector Secundario AX-317 **	7
Espumante Aceite de Pino	16
Espumante X-133	24
Cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	1***

*Ditiocarbamato modificado

** Isobutil Xantato de Sodio

***Aproximadamente

Una vez que finaliza la etapa de molienda y se ha alcanzado el P80 objetivo, se dispone de una celda de flotación de 3.06 litros para recepcionar el producto. Luego, se agrega la cantidad de agua necesaria para completar el volumen de la celda (~1.6 lts), lo que deja la proporción de sólido:agua en 3:7.

Posteriormente, el pH debe ajustarse a 10 si es necesario, mediante la adición de cal. Una vez ajustado el pH se adiciona sulfhidrato de sodio (NaSH) al 10% (dilución de 10 ml de agua p/c ml de sulfhidrato), en una dosificación de 100 g/ton (1 ml).

Luego se acondiciona el potencial redox de la pulpa a -90 mV con un flujo de aire de 0.5 l/min. Una vez acondicionada la pulpa, se abre la válvula de aire hasta que el colchón de espuma formado en la superficie sea lo más homogéneo posible. El máximo flujo de la máquina es de 15 l/min, pero generalmente oscila entre 1 y 5 l/min, ajustable según el comportamiento del mineral. Una vez abierta la válvula se procede al paleteo cada 5 segundos los primeros 3 minutos de la prueba y luego cada 15 segundos hasta el final de esta. En esta prueba se miden los parámetros fisicoquímicos, la recuperación y el cobre total (Tabla 2).

Tabla 2: Parámetros medidos en ensayo de flotación.

Mediciones concentrado	Parámetros fisicoquímicos
CuT	Eh – pH post molienda
CuS	Eh – pH post NaSH
Recuperación Cu	Eh – pH post aireación
Recuperación en Masa	Tiempo de molienda

1.3.3 Mineralogía Cuantitativa QEMScan:

Las muestras de QEMScan (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning electron microscopy*) de minera Escondida son analizadas en el *Antofagasta Mineralogy Center*. Para cada muestra, se realiza un compósito de 14 o 16 metros, del cual se toma posteriormente 1 g y se arma una briqueta pulida con cobertura de carbón (Pirrie & Rollinson, 2011). Este compósito es molido hasta que el 20% se encuentre sobre malla #100 Tyler (150 μm) (Barraza, 2012) y luego es separado en 4 categorías de análisis: >150 μm , 150 - 53 μm , 53 – 5 μm y <5 μm , con la preparación de briquetas para cada uno de los tamaños anteriores, además de una con todos los tamaños combinados. Luego, la briqueta es analizada mediante la rutina PMA (*particle mineralogical analysis*).

Para objeto de este estudio, se utiliza el porcentaje combinado, pues representa mejor el material que es llevado al ensayo de flotación.

La base de datos QEMScan entregada contenía 77 muestras dentro de la zona de estudio con mineralogía, liberación, leyes y recuperación.

La batería de minerales contiene 46 especies con sus respectivos porcentajes modales para cada uno de los tamaños de análisis (Tabla 3 y 4).

Tabla 3: Batería de minerales % modal QEMScan (1).

Sulfuros	Óxidos - Cu	Óxidos - Fe/Ti
Chalcocite	Native Copper	Fe Oxides
Covellite	Cuprite	Ilmenite
Chalcopyrite	Malachite/Azurite	Rutile
Bornite	Brochantite	Cu-bearing Fe Ox/OH
Enargite/Tennantite	Atacamite	
Pyrite	Turquoise	
Galena	Psuedomalachite	
Sphalerite	Cu-Mn Wad	
Molybdenite	Chrysocolla	
	Other Cu Mins	

Tabla 4: Batería de minerales % modal QEMScan (2).

Silicatos	Micas/Arcillas	Carbonatos/Sulfatos	Fosfatos
Corundum	Muscovite/Sericite	Calcite	Fe-Al PO4
Quartz	Kaolinite	Gypsum	Apatite
Orthoclase	Pyrophyllite/Smectite	Alunite	Monazite
Albite	Biotite	Jarosite	
Plagioclase	Chlorite	Mg-SO4	
Zircón	Hornblende	Barite	
	Cu-bearing Clays	Svanbergite	

Sólo 33 de las 77 muestras del área de estudio, presentan datos de tamaño promedio de sulfuros de cobre, pirita y partícula y una curva de distribución del tamaño, mayor detalle se observa en el Apéndice A.

1.3.1 X-Ray Diffraction (XRD):

Para la elaboración de muestras para XRD en Escondida, se composita cada 15 metros de sondaje, al igual que para QEMScan. La muestra debe ser molida a un tamaño de tal forma que el 20% se encuentre sobre malla #100 Tyler (150 um).

La base de datos XRD, presenta 48 datos de los cuales 8 corresponden a réplicas por lo que existen sólo 40 puntos. En esta base de datos se entrega una batería de 25 minerales con sus porcentajes modales. Estos se observan en la Tabla 5, categorizados según su tipo.

Tabla 5: Clasificación minerales de XRD

Categoría	Minerales
moscovita	moscovita 2M1 y 1M
pirofilita	pirofilita 1T y 2M
alunita	alunita y natroalunita
plagioclasa	anortita, andesina 0.5Na 0.5Ca
feldespato potásico	anortoclase, sanidina K0.65, sanidina Na 0.07,
albita	albita high 0.25K, andesina Na 0.84, andesina Na 0.75
caolinita	caolinita 1A
clorita	clinocloro 1Mla
sulfuros	pirita, calcopirita, calcosina, covelina, digenita, bornita, molibdenita
óxidos	Rutilo
cuarzo	cuarzo

1.4 Metodología:

El desarrollo del proyecto se divide en 4 etapas principales:

1.4.1 Revisión bibliográfica:

- Compilación de antecedentes sobre litología, alteración, mineralización del yacimiento y sobre otros pórfidos cupríferos gigantes.
- Compilación de antecedentes del procesamiento mineral y los efectos de la mineralogía y molienda en flotación.
- Compilación de antecedentes fisicoquímicos: tanto ecuaciones que dirigen las reacciones ocurridas en las condiciones similares al proceso de flotación y molienda (disolución, precipitación y adsorción), como de constantes cinéticas involucradas.

1.4.2 Análisis Exploratorio de datos:

- Cruce de base de datos de mapeo y ensayos y aplicación de técnicas estadísticas simples (Scatter plot, box plot, graficos de recuperación versus minerales de ganga y sulfuros) con el software loGAS ®, para determinar unidades de estudio con características mineralógicas y recuperación similares.
- Caracterización de unidades definidas, mediante la determinación de proporciones mineralógicas, tamaño de partícula y grano mineral y liberación, a partir del análisis de los datos de QEMScan ® y XRD.

1.4.3 Construcción del modelo:

- Modificación de base de datos de equilibrio de GWB® para condiciones de pH 10 y generación de una base de datos para cinética.
- Realización de modelaciones de la interacción de cada mineral aislado en las condiciones de molienda y establecer su influencia en el cambio de las condiciones fisicoquímicas.
- Realización de una modelación de la cinética de reacción de cada asociación en condiciones de molienda con el software GWB 9.

- Con el resultado anterior, realizar la modelación agregando el NaSH en módulo X1T de GWB 9.

1.4.4 Correlación con datos experimentales:

- Correlación de resultados de modelación con datos de ensayos controlados (Eh, pH, tiempo de molienda, cal consumida, precipitado etc.).
- Correlación empírica de parámetros fisicoquímicos finales (desde ensayos y del modelo), complejos disueltos y precipitado con la recuperación experimental de cada unidad.

II. Estado del arte

Es necesario para este trabajo entender los detalles más importantes del procesamiento de los sulfuros de cobre en minería, con el objetivo de aplicar los conocimientos geológicos a la optimización de las etapas de molienda y flotación.

2.1 Procesamiento de minerales:

Los yacimientos tipo pórfido cuprífero se caracterizan por presentar un alto tonelaje y baja ley. Para concentrar el cobre, la roca es procesada según el tipo de mineral de mena: óxido o sulfuro. Los minerales oxidados pasan a un proceso de extracción por lixiviación y los sulfurados tanto primarios como secundarios a un proceso de a una lixiviación por microorganismos y/o concentración por flotación, este último se describe en la Figura 4.

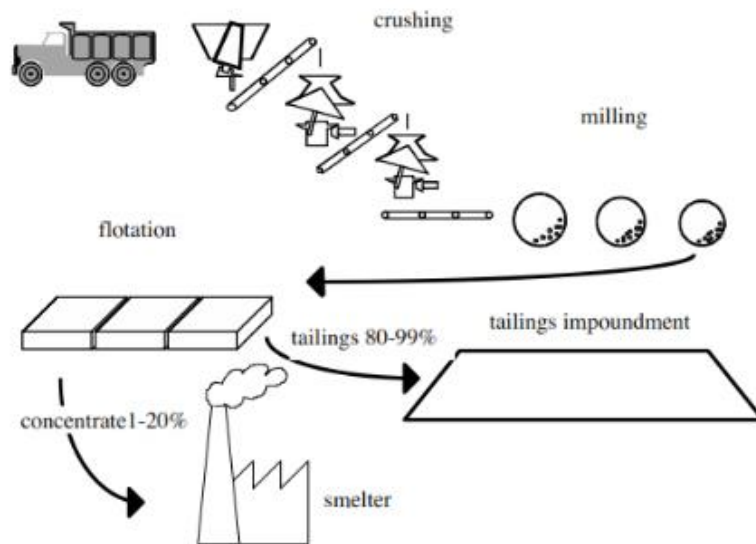


Figura 4: Línea de producción de sulfuros, imagen tomada de Dold, 2010.

2.1.1 Molienda:

Luego de que el material es extraído de la mina, este es chancado alcanzando un tamaño centimétrico; posteriormente es llevado al proceso de molienda para reducir su tamaño a micrómetros. Alcanzar este tamaño es importante para efectos de separar la ganga de la mena y realizar una concentración más efectiva (Davenport, et al., 2002). El rango de tamaño de partícula para una mejor recuperación depende cien por ciento del

tamaño de los sulfuros, sin embargo es del orden de 100 μm (Figura 5), en dónde los sulfuros se encuentran casi completamente liberados.

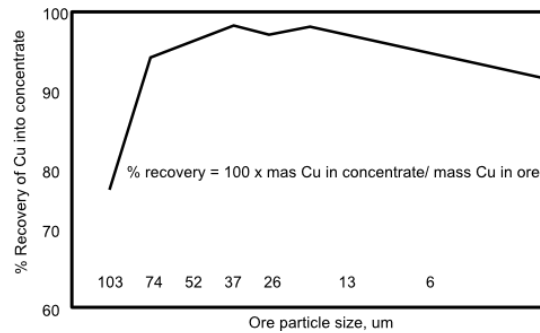


Figura 5: Tamaño más efectivo de concentración, modificado de Davenport, 2002.

En consecuencia, se necesita una molienda de gran energía para alcanzar el tamaño óptimo, la cual se realiza por medio de grandes molinos cilíndricos con una razón de masa roca/agua aproximada entre 8/2 y 7/3, en la cual una rotación continua permite el choque de partículas y la reducción de tamaño (Figura 6).

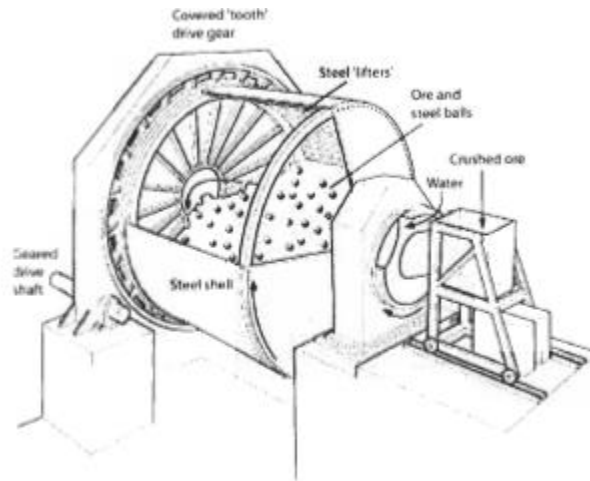


Figura 6: Molino semi-autógeno, extraído de Davenport, 2002.

Según Davenport, et al., (2002) un molino de 180 m^3 con una rapidez de rotación de 10 rpm presenta un desgaste promedio de bolas de 0.3 kg/ton de roca dependiendo de la dureza del mineral, lo cual introduce al medio una cantidad de Fe en su estado de oxidación elemental (0). Luego de que el tamaño de partículas es alcanzado, el material es llevado a flotación, no sin antes realizar un control del tamaño mediante su centrifugación en los hidrociclones, enviando a molienda nuevamente las partículas

mayores al tamaño máximo definido y a flotación lo que está dentro de los rangos óptimos.

2.1.1.1 Liberación

El tamaño de partículas alcanzado en la molienda va a incidir directamente en la separación sulfuros-ganga y en el comportamiento de la flotación. Se va a denominar grado de liberación a la expresión cuantitativa de la magnitud en que la molienda es capaz de obtener partículas minerales independientes; su determinación solo es posible mediante la utilización de mineralogía cuantitativa, ya sea microscopía óptica o QEMScan (Departamento Ingeniería Metalúrgica, 2009). El grado de liberación (1) de los sulfuros va a estar determinado en cada partícula como:

$$\text{Liberación (\%)} = (A_{\text{sulfuro}}/A_{\text{total partícula}}) * 100 \quad (1) \text{ Liberación}$$

Dónde A corresponde a el área del mineral o partícula.

En éste trabajo, el grado de liberación determinado por el QEMSCAN se divide en 6 categorías:

- Buena liberación >90%
- Semi liberados 60-90%
- Liberación regular 60-30%
- Mala liberación <30%
 - diseminado
 - ocluido
 - lateral

La liberación va a determinar el área de contacto que exista entre el mineral y el medio acuoso, lo cuál va a ser fundamental para cinética de reacción en la interfaz agua-mineral.

2.1.2 Flotación:

Corresponde al proceso de concentración más importante de minerales sulfurados, por medio de su separación de la ganga, generando un concentrado de cobre con una

ley que puede alcanzar el 40%wt o más, dependiendo de la ley de la especie sulfurada. En este proceso se involucra tanto una fase sólida correspondiente a los minerales ingresados (mena y ganga) (~30%), una fase líquida (agua con aditivos) (~70%) y una fase gaseosa correspondiente a aire atmosférico inyectado en forma de burbujas (Kracht, 2012).

El principio fundamental del proceso, es la adsorción; donde las partículas deben ser capaces de adherirse a las burbujas, sólo si logran desplazar el agua de la superficie del mineral. Por esto es necesario que la especie de interés sea, en cierta medida, repelente al agua o hidrófoba, además de tener el tamaño adecuado, para que la probabilidad de choque sea mayor (Waters, et al., 2008). Siempre y cuando el agregado de partículas - burbujas tenga una densidad global inferior a la del medio de separación, éstas podrán viajar hacia la superficie. No obstante, se requiere que la burbuja tenga la resistencia suficiente para llegar a la superficie sin romperse. Una vez que las burbujas alcanzan la superficie, es necesaria la formación de una espuma estable que mantenga retenidas las partículas, porque de lo contrario las burbujas se reventarán y las partículas flotadas viajarán de nuevo al fondo de la celda (Chandra & Gerson, 2009; Méndez M., 2009).

Para que la adsorción sea efectiva, es importante tener en cuenta la superficie reactiva de los minerales, tanto imperfecciones, coberturas, química y carácter natural polar (hidrofílico) o apolar (hidrofóbico) (Kracht, 2012). En la Tabla 6, se presenta una clasificación de minerales polares, aumentando la magnitud de la polaridad hacia el grupo 5 (Linares, 2010). Entre menor polaridad presente el mineral, más fácil será flotarlos sin aditivos (Hayes & Ralston, 1988).

Tabla 6: Tabla de polaridades, modificada de Linares, 2010.

GRUPO 1 - SULFUROS		GRUPO 3A - OXIDADOS		GRUPO 4 - OXIDOS	
Galena	PbS	Cerusita	PbCO ₃	Ilmemita	FeTiO ₃
Covelita	CuS	Malaquita	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Corindon	Al ₂ O ₃
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	Azurita	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Plrolusita	MnO ₂
Calcosina	Cu ₂ S	Wulfenita	PbMoO ₄	Wolframita	(Fe,Mn)WO ₄
Calcopirita	CuFeS ₂	GRUPO 3B - OXIDADOS		Columbita	Fe,Mn)(NbTa) ₂ O ₆
Estibinita	Sb ₂ S ₃	Fluorita	CaF ₂	Tantalita	Fe(Ta ₂)O ₆
Argentita	Ag ₂ S	Calcita	CaCO ₃	Rutilo	TiO ₂
Bismutita	Bi ₂ S ₃	Widerita	BaCO ₃	Casiterita	SnO ₂
Milerita	NiS	Magnesita	MgCO ₃	GRUPO 5 - SILICATOS	
Cobaltita	CoAsS	Dolomita	MgCO ₃	Zircón	ZrO ₂ SiO ₂
Arsenopirita	FeAsS	Apatito	Ca ₄ (CaF)(PO ₄) ₃	Willemita	Zn ₂ SiO ₄
Pirita	FeS ₂	Scheelita	CaWO ₄	Hemimorfita	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ H ₂ O
Esfalerita	ZnS	Smithsonita	ZnCO ₃	Berilo	Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆
Oropimente	Ax ₂ S ₃	Rodocrosita	MnCO ₃	Silimanita	Al ₂ SiO ₅
Pentlandita	(Fe,Ni)S	Siderita	FeCO ₃	Granate	(Ca,Fe,Mg,Mn) ₃ (Al,Fe,Mn) ₂ (SiO ₄) ₃
Rejalgar	AsS	GRUPO 4 - OXIDOS		Cuarzo	SiO ₂
GRUPO 2 - SULFATOS		Hermatita	Fe ₂ O ₃	Feldespatos K	KAlSi ₃ O ₈
Barita	BaSO ₄	Magnetita	Fe ₃ O ₄	Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Anhidrita	CaSO ₄	Goetita	Fe ₂ OH ₂ O	Albita	NaAlSi ₃ O ₈
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Cromita	FeOCr ₂ O ₃	Clorita	(Mg,Fe ²⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈

Sin embargo, a pesar de que los sulfuros presentan un comportamiento hidrófobo natural (Grupo 1, Tabla 6), procesos de oxidación durante la molienda y flotación cambian sus características superficiales (Kracht, 2012), lo que hace necesario una serie de condiciones específicas para optimizar el proceso:

- Parámetros fisicoquímicos (Eh, pH) estables, cercanos a condiciones óptimas de funcionamiento de colectores, para flotar el mineral y deprimir la pirita (Davenport, et al., 2002; Kracht, 2012; Heyes & Trahar, 1979; Hayes & Ralston, 1988; Ralston, 1991).
- Sulfuros liberados (Departamento Ingeniería Metalúrgica, 2009; Kracht, 2012).
- Superficies de sulfuros acondicionadas con aditivos para la adsorción, con espacios suficientes para la colección y sin adsorción de otras especies (Gerson, et al., 2012; Bethke, 2008; Ananthapadmanabhan & Somasundaran, 1985).

2.1.2.1 Aditivos

Con el ingreso de distintos minerales se desencadenan reacciones que pueden cambiar el Eh y pH de la flotación, limitando la efectividad de la flotación. Para mejorar el proceso, se añaden algunos aditivos a la pulpa. Los más importantes son:

- Colectores:

Compuestos orgánicos heteropolares, que adhieren un grupo polar al sulfuro y dejan otro apolar (cadena de hidrocarburos) orientado hacia el agua, transformando la superficie del sulfuro en hidrófoba (Davenport, et al., 2002; Yianatos, 2005; Méndez M., 2009). Se tienen colectores catiónicos como Aminas y sales cuaternaria de amonio, cuya parte principal es un catión (Figura 7) los cuales son utilizados para flotar talco, micas, sericita, caolinita, óxidos, etc., minerales con poco interés económico en este estudio. Otros, son los colectores aniónicos, los más usados en la minería del cobre, cuya parte principal es un anión (Figura 7), sus representantes principales corresponden a colectores oxhídricos (carboxilos, sulfatos y sulfonatos) y sulfídricos (xantatos y ditiolfosfatos) (Kracht, 2012).

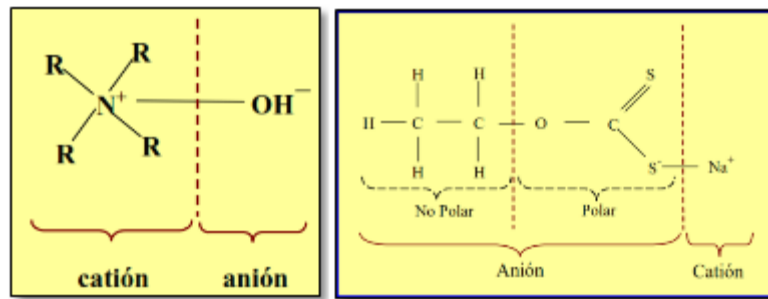


Figura 7: Estructura colectores. (Izq.) catiónico del grupo de las aminas. (Der.) aniónico del grupo xantato.

Para favorecer la flotación de sulfuros de cobre, en el caso de Escondida, se utiliza el colector aniónico ditiocarbamato, el cuál es selectivo para los iones de Cu, aumentando su recuperación y disminuyendo la flotación de pirita (López V. & Reyes B., 2005).

- Espumantes:

Son compuestos orgánicos heteropolares, con gran afinidad con el agua. Son tensoactivos, es decir, se adsorben selectivamente en la interfaz gas-líquido, reduciendo

la tensión superficial. Permiten la formación de una espuma estable, reduciendo la coalescencia de burbujas (Yianatos, 2005). Los más usados son los alcoholes, ácidos, poliglicoles y aminas (Méndez M., 2009).

- Modificadores:

Son reactivos que generan condiciones que mejoran la colección o selectividad del proceso. Se pueden dividir en tres tipos: activadores, depresantes y modificadores de pH. Los activadores permiten aumentar la adsorción de los colectores sobre la superficie de los minerales o fortalecer el enlace mineral-colector. Ejemplos de ellos son el sulfato de cobre (CuSO_4) y sulfhidrato de sodio (NaSH), los cuales sulfidizan las superficies y favorecen la adsorción de colectores (Bruckard, et al., 2011; Freeman, et al., 2000). Los depresantes disminuyen la flotabilidad de un mineral haciendo su superficie más hidrófila o impidiendo la adsorción de colectores. Entre estos están el cianuro de sodio o calcio, cromatos y bicromatos y sulfuro de sodio. Dentro de los modificadores de pH utilizados en la flotación industrial se encuentran la cal viva (CaO), cal apagada (Ca(OH)_2) y la soda caustica (NaOH). Su principal función es mantener el pH cercano a 10, pues los iones OH^- presentan una selectividad hacia la piritita dado su alto potencial superficial (López & Reyes, 2005; Davenport, et al., 2002), favoreciendo la formación de hidróxidos y disminuyendo su flotación.

Además se inyecta aire atmosférico a la celda o N_2 , tanto para la formación de burbujas, como para el control del Eh.

2.1.2.2 Adsorción de Aditivos:

Proceso desarrollado en la interfaz sólido-líquido y líquido-gas, que permite mejorar la flotabilidad de los minerales y reducir la coalescencia de las burbujas, respectivamente. Es controlado por la reactividad de grupos funcionales que se encuentran en las superficies. En la interfaz sólido-líquido las teorías de adsorción más importantes corresponden a:

- Teoría química:

Oxidación superficial es generada por la presencia de oxígeno, formando especies de sulfuro oxidadas (2).



Luego, se genera la formación de sales metálicas con el colector (X) de menor solubilidad que las especies oxidadas, liberándolas (3).



- Teoría electroquímica:

En la superficie de los minerales se produce la oxidación de colectores sulfhídricos, los cuales son adsorbidos. La reacción de oxidación (anódica) debe ser acompañada por una reacción catódica o de reducción, principalmente del oxígeno (5).

La siguiente ecuación indica la reacción anódica del xantato en la superficie del mineral (4).



De ambas teorías se desprende que la adsorción del colector es Eh y pH dependiente. Bajos potenciales previenen la adsorción por lo que aumentos en el pH tienden a reducir el potencial, favoreciendo la adsorción. Además, las condiciones óptimas para la flotación también van a depender del tipo de sulfuro que se está flotando, pues la reacciones superficiales van a ser distintas para cada sulfuro (Davenport, et al., 2002).

2.2 Fenómenos generados en molienda:

La interacción agua-roca que ocurre en el molino, y en cualquier sistema de interacción agua-roca, puede ser explicada a través de los conceptos de hidrogeoquímica. De esta forma, es posible estimar el comportamiento de cada mineral y cada asociación

Además de formar complejos acuosos, los iones se pueden asociar entre sí, clasificándolos en iones blandos o duros según su comportamiento. Se clasifican como blandos, aquellos que son poco polarizables y como duros los que son altamente polarizables, llamando ácidos a los cationes metálicos y bases a los aniones. De esta manera cationes metálicos pequeños y altamente polarizables, se asocian con bases duras (F^- , O^{2-}) formando enlaces iónicos. Mientras que, cationes metálicos grandes y poco polarizables, se asocian con bases blandas (S^{2-} , Se^{2-}) formando enlaces covalentes (Bernal & Railsback, (2008); Seward & Barnes, (1997)). En consecuencia, los enlaces formados por ácidos y bases de similares características son difíciles de romper y los formados por ácidos y bases de características distintas son fáciles de romper. Elementos transicionales se escapan a esta clasificación, pudiendo reaccionar con bases duras o blandas.

El concepto de polarización, no sólo depende de φ , sino también de cuantos electrones presente un ión en la capa de valencia, por lo mismo cationes con valores similares de φ y r , no necesariamente, tendrán el mismo comportamiento. Un ejemplo es el Na^+ y el Cu^+ , donde el Na^+ es un ácido fuerte y el Cu^+ un ácido blando. Al no poseer el Cu electrones en la capa de valencia (Bernal & Railsback, 2008) no forma enlaces covalentes con el O^{2-} , a diferencia del Na^+ que ingresa en la estructura de los feldespatos.

De acuerdo a lo presentado en el Anexo A y la Tabla 7, se clasifica a los metales según sus principales ligantes.

Tabla 7: Tabla resumen de complejización preferente de metales.

Cationes (Ácidos)	Clasificación	Ligantes principales (Bases)	Kps
Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺	Duros	H ₂ O (hidratados), CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	MgCO ₃ → 1 × 10 ⁻⁵ Mg(OH) ₂ → 1,8 × 10 ⁻¹¹ CaCO ₃ → 4,8 × 10 ⁻⁹ Ca(OH) ₂ → 5,5 × 10 ⁻⁶
Al³⁺	Duros	H ₂ O (hidratados) o OH ⁻	Al(OH)₃ → 5 × 10⁻³³
P⁵⁺, Si⁴⁺, C⁴⁺	Duros	OH ⁻ o O ²⁻ , formando fosfatos, silicatos y carbonatos	
S⁶⁺, Mn⁷⁺	Duro	O ²⁻ , formando sulfatos y permanganatos	
Fe³⁺, Fe²⁺, Mo²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn^{2,3,4+}	Intermedios	S ²⁻ , O ²⁻ , OH ⁻ formando sulfuros y óxi-hidróxidos	FeCO ₃ → 3,2 × 10 ⁻¹¹ Fe(OH) ₂ → 8,0 × 10 ⁻¹⁶ Fe(OH)₃ → 4,0 × 10⁻³⁸ CuS → 4 × 10⁻³⁶ Cu(OH) ₂ → 2,2 × 10 ⁻²⁰
S⁴⁻, As⁵⁺, As³⁺	Intermedios	O ²⁻ , formando sulfito	
Cu⁺	Blando	Compuestos orgánicos (C), S ²⁻	

En pH básico, como el que se encuentra en el molino, la principal especie disuelta será el ión OH⁻. Por este motivo, se realiza un estudio exploratorio de complejización de los metales principales en condiciones de molienda (Anexo B). Se determina que hidróxidos de magnesio, aluminio, silicio, manganeso, hierro y cobre son muy estables a altos pH y poco solubles.

Por otro lado, el estado de oxidación tanto de cationes como aniones, va a estar controlado por el Eh del medio. Luego, los iones se complejizarán según su afinidad y cantidad de ligante disponible.

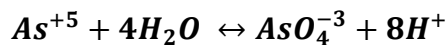
Todos los complejos formados, pueden mantenerse en solución o comenzar a precipitar dependiendo de la solubilidad de los compuestos (K_{ps}) (Tabla 7), descrita a continuación:

Sea una reacción de disolución de un sólido: A_mB_n (sólido) → A_mB_n (disuelto) → mAⁿ⁻ + nB^{m+}, luego su constante de solubilidad (K_{ps}) será [Aⁿ⁻]^m [B^{m+}]ⁿ (Dold, 2011). Constantes bajas como las del hidróxido de magnesio K_{ps}(Mg(OH)₂) = 1.2x10⁻¹¹ y hierro K_{ps}(Fe(OH)₃) = 4,0 × 10⁻³⁸, indican que los hidróxidos son poco solubles (Tabla 7).

mineralógica en un sistema acuoso, junto con todos los efectos que producen sobre el medio. Los fenómenos más importantes y que afectan al sistema de estudio son:

2.2.1 Formación de complejos acuosos y precipitación:

La formación de complejos acuosos a partir de la liberación de iones desde los minerales está controlada por el potencial de ionización de cada ión ($\varphi = \frac{z}{r}$), dónde z es la carga del ión y r su radio; además de la energía libre de Gibbs de cada reacción (Bernal & Railsback, 2008). Por ejemplo, un ión como el As^{+5} con una carga elevada y radio pequeño podrá generar una desprotonación completa del agua, formando un oxianión como se muestra a continuación (16):



(6) Desprotonación del agua por medio de As.

Otros iones con un potencial de ionización intermedio como el Fe^{+3} también provocarán hidrólisis, pero no completa: $Fe^{+3} + xH_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + xH^+$ (Dold, 2011), formando hidróxidos. Aquellos iones con potenciales muy bajos como el K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , no serán capaces de hidrolizar el agua, formando cationes hidratados, los cuales son rodeados completamente por moléculas de agua. Los potenciales de ionización de los metales más comunes se observan en la Figura 8.

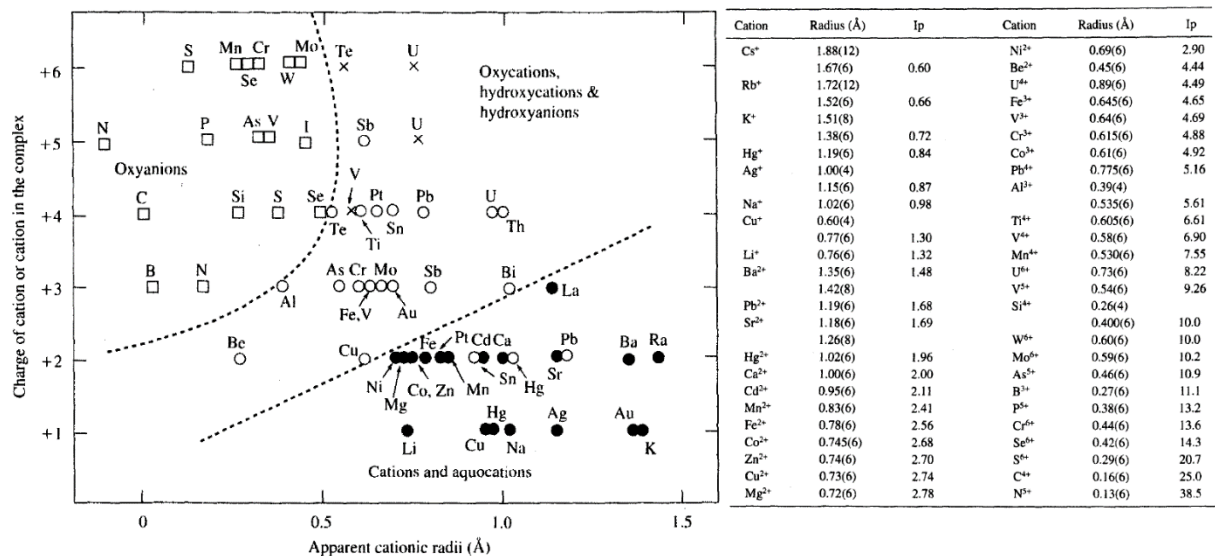


Figura 8: A la izquierda se observa la representación del potencial iónico varios elementos y su indicación si forman hidróxidos, iones hidratados u oxianiones. A la derecha se observan tabulados los potenciales iónicos de los metales más comunes. Modificado de Langmuir, 1997.

2.2.2 Disolución:

Cuando el mineral entra en contacto con el medio, inmediatamente se desarrolla una reacción entre las dos fases (agua-roca). El cual puede ser descrito por la siguiente imagen de cinco pasos (Figura 9) (Kulik, 2009):

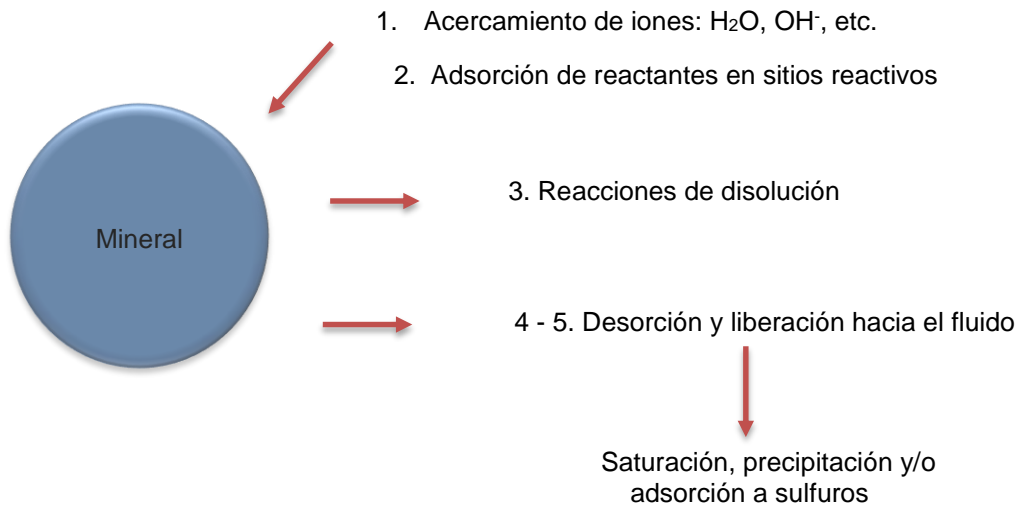


Figura 9: Esquema de disolución mineral.

De los 5 pasos considerados, la adsorción y desorción no representan limitaciones al sistema, pues son muy rápidos, ocurriendo en milisegundos (Tabla 9). Sin embargo, los otros pasos limitan el tipo de reacción:

- Si la reacción depende de que tan rápido los reactantes pueden alcanzar la superficie de un mineral y cuanto demoran los productos en moverse desde ahí, ya sea por difusión u otro mecanismo de transporte, esta será transporte controlada (paso 1 y 5).
- Por otro lado, si velocidad de la reacción superficial controla la reacción (paso 3), será superficie controlada.

Para este estudio, se asume una disolución y precipitación del tipo superficies controladas, esto de acuerdo a lo propuesto por Aagaard & Helgeson, (1982) quienes indican que la mayoría de las reacciones en medios neutros y básicos pertenecen a esta clasificación.

2.2.3 Reacciones Redox:

Algunas reacciones que ocurren en el molino pueden ser tipo redox, las cuales en su mayoría alcanzan el equilibrio (Tabla 9). Por otro lado, existe una correlación entre el potencial de una solución y su pH, expresado por la siguiente ecuación (Rao & Natarajan, 1988):

$$E_0 = 0.9 - 0.059 \text{ pH} \quad (7) \text{ Correlación entre potencial y pH.}$$

Y representado por la siguiente reacción de ejemplo (8):



Cabe destacar que la medida del Eh tomada directamente del fluido mediante electrodos, no responde a todas las reacciones redox; afortunadamente, es posible calcular la cantidad de las parejas redox utilizando la ecuación de Nernst (9). Esta función representa la distribución de las especies y sus concentraciones y se define como (Mota, 2011) :

$$Eh = -\frac{2.303RT}{nF} \log \frac{Q}{K} \quad (9) \text{ Ecuación de Nernst.}$$

Dónde n corresponde al número de electrones consumidos en una reacción. F a la constante de Faraday, R a la constante universal de los gases, T a la temperatura y $\log\left(\frac{Q}{K}\right)$ al índice de saturación.

Así, se relaciona ΔG con la diferencia de potencial redox (10), siendo

$$\Delta G = q\Delta E \quad (10) \text{ Relación Energía Libre – Potencial.}$$

Dónde q es carga y ΔE diferencia de potencial.

También se utiliza la designación pE en vez de Eh, la cual se define como (11):

$$pE = -\log(e^-) = Eh/0.0591 \quad (11) \text{ Relación pH-Eh.}$$

Por lo demás, las reacciones de óxido-reducción generalmente ocurren en presencia de oxígeno, cuya disponibilidad estará determinada por la tasa de disolución del oxígeno

atmosférico O_g a oxígeno acuoso O_a . La concentración de gas disuelto $C_a = K_H \times P_A$ estará controlada por la presión parcial de oxígeno P_A y la constante de Henry K_H , la que corresponde a la constante de equilibrio de la reacción $O_{2(g)} \rightarrow O_{2(aq)}$. Siendo la solubilidad de oxígeno en 1 ATM de 8.7 mg/L.

2.2.4 Adsorción:

La adsorción corresponde a un proceso de adherencia de complejos precipitados a la superficie de otro mineral. Este tipo de reacción alcanza el equilibrio en pocos minutos como se observa en la Tabla 9 (Langmuir, 1997). La sorpción depende de los espacios disponibles sobre la superficie del mineral en cuestión, principalmente en aquellos que presentan una elevada reactividad superficial debido a su alta área de contacto con el medio acuoso. En el procesamiento mineral, el tamaño del mineral alcanza un tamaño cercano a 150 μm , por lo que todos los minerales presentan una alta área reactiva (Bethke, (2008); Davenport, et al., (2002)), siendo aún mayor en el caso de las arcillas, ceolitas, óxidos e hidróxidos y materia orgánica (Bethke, 2008).

La liberación de iones desde la mineralogía, puede afectar la flotación pues algunos entrarán en contacto con las superficies, compitiendo con los aditivos. Este contacto puede darse de 2 formas principales:

- 1) Adsorción química de los complejos en solución a los minerales (Laskowski & Castro, 2012).
- 2) Saturación y posible precipitación de complejos sobre la superficie de los sulfuros. Este precipitado puede tener una carga contraria a la superficie del mineral, adsorbiéndose por fuerzas electrostáticas (Bethke, 2008).

Para el primer caso, el estudio de la complejización de los iones (capítulo 2.1.1), es importante para conocer las cargas de los complejos dominantes en las condiciones de molienda y flotación. Este tipo de adsorción va a estar determinada por la cantidad de lugares disponibles por unidad de superficie de un sólido (Γ o coeficiente de distribución; Dold, (2011)) descrito por la siguiente ecuación (12):

$$\Gamma = \frac{N_S \left(\frac{\text{sites}}{\text{m}^2} \right) \times S_A \left(\frac{\text{sites}}{\text{m}^2 \text{g}} \right) \times C_S \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right)}{N_A \left(\frac{\text{sites}}{\text{mol sites}} \right)} \quad (12) \text{ Coeficiente de distribución.}$$

Dónde Γ depende de N_S (densidad de sitios), S_A (área por peso de sorbente), C_S (peso del sorbente) y N_A (n° de Avogadro (6.022×10^{23} sites/mol of sites)).

Γ corresponde a la forma más simple de estimar la adsorción asumiendo que todos los sitios de sorpción están disponibles (Bethke, 2008). Sin embargo, otros modelos de sorpción como el de Langmuir o Freundlich también consideran la competencia entre los iones al adsorberse (Bethke, 2008). El modelo propone un balance de masas en los espacios de sorpción. De ésta forma, por ejemplo, sobre la superficie de hidróxidos, se generarán sitios disponibles a partir de enlaces superficiales, sobre los cuales se adherirán protones, cationes o moléculas con carga positiva (13).



La adsorción de diferentes iones va a generar una doble capa eléctrica. Una primera capa de carga eléctrica superficial (capa de Stern) que es compensada por una segunda capa con distribución de carga difusa en el líquido. Dentro de la primera capa generalmente encontramos iones hidrógeno o hidroxilo adsorbidos. El pH al cual la carga sobre la superficie del mineral es cero, se conoce como Punto de Carga Cero (PCC). Si el pH es mayor que el PCC, la carga superficial será negativa y se favorecerá la adsorción a minerales con carga positiva (Peng & Zhao, 2011) (Zhao & Peng, 2012).

Por otro lado, cuando existe un movimiento de los iones de la capa difusa se genera un potencial eléctrico entre las 2 capas (Potencial zeta o ξ). El pH al cual el potencial zeta es cero se denomina punto isoeléctrico (IEP; Tabla 8). Luego, el potencial superficial (E) se puede expresar como (14):

$$\mathbf{E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a}{a^0}\right)} \quad (14) \text{ Potencial zeta.}$$

Dónde:

R es la constante de los gases, T la T° absoluta, n es la valencia del ión determinante del potencial, a es la actividad del ión determinante del potencial en solución y a^0 es la

actividad del ión determinante del potencial en el PCC. El segundo método de adsorción, en los medios de molienda, se presenta si el mineral precipita o ingresa una ganga con muchas arcillas. Es necesario conocer los puntos de carga cero de los minerales, para determinar si su adsorción es posible a los sulfuros (Tabla 8). Este tipo de adsorción corresponde a la más importante en el proceso de estudio, asociada principalmente a oxihidróxidos, los cuáles volverán a los minerales de interés hidrofílicos, compitiendo con los aditivos y reduciendo la flotabilidad.

Tabla 8: Punto de carga 0 de algunos minerales, modificada de Langmuir, 1997.

Silicatos	IEP	Oxi-hidróxidos	IEP	Sulfuros	IEP
SiO ₂ (Cuarzo)	1 - 3	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	4.2 – 6.9	Calcosina	1.5
SiO ₂ (amorfo)	3.5 – 3.9	Fe(OH) ₃ (Amorfo)	8.5 – 8.8	Calcosina Oxidada	9.5
Na-Feldespatos	5.2 – 6.8	FeOOH (Goethita)	5.9 – 6.7	Calcopirita	1.5
K-Feldespatos	6.1	Al(OH) ₃ (Gibbsita)	9.8 -10	Calcopirita Oxidada	4.5
Montmorillonita	2 - 3	CaCO ₃ (Calcita)	8.5 -1.8	Pirita	7
Caolinita	2 – 4.6			Esfalerita	6.5
Moscovita	6.6				
Mg-Silicatos	9 - 12				
Fluorapatito	4 - 6				

Para realizar el modelo de adsorción es necesario calcular las constantes necesarias de alguno de los modelos de adsorción en una base de datos, conociendo el precipitado, espacios disponibles, cargas superficiales, enlaces disponibles en el mineral etc., lo que escapa del objetivo de éste trabajo.

2.3 Efectos de la mineralogía en el procesamiento:

Conociendo los fundamentos esenciales del proceso de concentración de sulfuros e interacción agua-roca, es posible concluir que el medio es altamente sensible al mineral que ingresa. Puesto que si se desencadenan reacciones que modifiquen las condiciones fisicoquímicas, que liberan iones que compitan con los sulfuros o que precipiten óxidos que modifiquen las superficies, se generará una disminución de la recuperación del mineral. Según trabajos anteriores, los efectos de la mineralogía se pueden dividir en tres categorías.

2.3.1 Disolución y precipitación de especies:

Algunos estudios anteriores han demostrado que existe una correlación entre la recuperación del cobre y algunos minerales de ganga, debido a la disolución de sus iones hacia el medio. Esto generaría una adsorción en los sulfuros y una competencia con los colectores, reduciendo la velocidad de colección (Gerson, et al., 2012). Un ejemplo, son los cationes metálicos liberados, los cuales presentan un alto potencial superficial, formando hidróxidos que al adherirse reducen la flotabilidad (Ralston, 1991). Análisis superficiales de partículas en concentrados, se han llevado a cabo utilizando la técnica ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), encontrando hidróxidos adsorbidos a las superficies de los sulfuros de cobre. En el trabajo de Gerson, et al., (2012) se realizan caracterizaciones modales de distintas unidades utilizando QEMScan, para determinar el porqué de la baja recuperación de algunos sectores con gran cantidad de minerales con Ca y Fe. El material se analiza superficialmente luego de realizar varios tests de molienda y flotación. Además se realiza una simulación del comportamiento de los minerales con el software MINTEQ¹, con el cual se determina que el sistema se encuentra saturado para la calcita con el ingreso de cal, antes del ingreso de esta, por lo que este mineral no tendría gran influencia sobre la cantidad de calcio en el sistema. Por otra parte, no se observa una correlación de la recuperación con las especies disueltas en el agua, pero sí con algunas adsorbidas e indicadas por el ToF-SIMS; como partículas coloidales de fosfatos, hidróxidos de hierro (FeO, FeOH), silicatos con (Na, Mg, Al, Si, K, Ca) y algunos óxidos y carbonatos con calcio (Ca⁺², CaO, CaO, CaCH₃). Finalmente, una mezcla de litologías con mayor y menor cantidad de minerales de Ca y Fe mejoraría la recuperación debido a la disminución de generación de partículas coloidales. Esto se debe a la reducción de las especies superficiales adsorbidas; pues, disminuirían la selectividad de los colectores y la cinética de flotación.

En el trabajo de Bruckard, et al., (2011), se realiza una revisión de los eventos que disminuyen la recuperación, dónde se propone que hidróxidos de hierro como Fe(OH)₂, FeOOH y Fe(OH)₃, pueden precipitarse sobre la superficie de los minerales volviéndolos hidrofílicos y reduciendo su flotabilidad. En este mismo trabajo, también se observa que

¹ MINTEQ: Software de equilibrio hidrogeoquímico, desarrollado por el KTH, Suecia.

otros metales disueltos con un potencial iónico alto a intermedio como Cu^+ , Pb^{+2} y Zn^{+2} también generarían hidróxidos que podían adsorberse a las superficies de interés.

Bradshaw, et al., (2011) realiza un estudio en gangas que presentaban baja recuperación; ricas en talco, anfíboles, andradita y calcita; al igual que en el trabajo de Gerson, et al., (2012), gangas ricas en Fe, Ca y Mg. Se estudian factores como el tamaño de partícula, liberación y oxidación de superficies, mediante la utilización del ToF-SIMS sobre concentrados. Se observa alta frecuencia en la ocurrencia de hidróxidos de magnesio sobre las partículas de sulfuros, principalmente sobre aquellas que tenían un tiempo de molienda mayor, generándose granos de menor tamaño. Lotter, et al., (2003) por su parte, observa la disolución de magnesio desde filosilicatos, aumentando su concentración en el fluido.

Otros efectos relacionados con el tipo de mica presente pueden ser de interés. La pirofilita y moscovita, ambas micas dioctaédricas de 3 capas pueden ser clasificadas según su politipo². En el caso de la pirofilita, la clasificación de los politipos no presenta mucha diferencia en las distancias intercapas (~14 Å, expandible hasta 17 Å; Langmuir, (1997)) y iones intercapa (Mineral Gallery, 2013). Lo anterior hace suponer que ambos politipos de pirofilita presentarían comportamientos similares dentro de la celda. Sin embargo, estos minerales son buenos indicadores de T° en una alteración hidrotermal, siendo la pirofilita 2M indicador de T° menores de 335°C y 1T mayores a 360°C (Eberl, 1979), lo cual las hace útiles para distinguir alteraciones. Sin embargo, la moscovita e illita, sí presentan diferencias en el tamaño de la distancia intercapa siendo las tipo 1M cercana a 10 Å y 2M1 a 20 Å (Bayley, 1984), ambas del sistema monoclinico, pero con distinta apilación. Al igual que la pirofilita, la moscovita/illita indica mayor T° cuando se encuentra en su politipo 2M y menos en el 1M (Kruse & Hauff, 1991). Tamaños de separación intercapa en pirofilita y moscovita podrían permitir la entrada de colectores (~10 µm) a la estructura, disminuyendo la cantidad de colector en el medio. La caolinita en cambio, tiene una estructura T:O (Langmuir, 1997) con un tamaño promedio de 7Å, sin intercambio de cationes en su estructura por lo que presenta poca carga superficial y no permitiendo la entrada de colectores. Además, es la mica más estable a la

² Politipo: Forma de apilar las capas de una mica, tomado de (Bayley, 1984).

meteorización y presenta la tasa de disolución más lenta de las arcillas (Honty, et al., 2010).

Liu, et al., (2009) estudia la precipitación de fosfato a pH mayores a 9.8, observando su aumento a pH's altos, principalmente ligado con la presencia de calcio. Éste precipitado coloidal presentaría una carga superficial positiva, adsorbiéndose fuertemente a sulfuros como la calcopirita que presentaría una carga superficial negativa. Otras moléculas de alto potencial iónico como SO_4^{2-} y Cl^- , podrían adsorberse o formar complejos que disminuyan la recuperación. Lo anterior es también indicado por Peng & Zhao, (2011).

En estudios sobre flotación en agua de mar (Laskowski, et al., 2013), se han realizado interesantes trabajos. Se estudian algunos efectos, en cuanto a comportamiento de los iones, los cuales pueden ser extrapolados a éste trabajo, pues la disolución de minerales aumenta la fuerza iónica imperante en el agua. Se observa la presencia de moléculas como MgOH^+ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el agua de mar, cuyo aumento disminuye fuertemente la recuperación de la molibdenita. Un efecto sobre la adsorción mineral-burbuja es indicado en estos trabajos, pues la cantidad de electrolitos en el medio, es decir la fuerza iónica, va a determinar la barrera energética que deben romper los minerales para adsorberse a las burbujas, siendo mayor a más salinidad. Por otro lado, la solubilidad del hidróxido de magnesio es baja, incluso menor que el hidróxido de calcio, precipitando como partículas coloidales y adsorbiéndose a las superficies de los minerales ($K_{ps}(\text{Mg}) = 1.2 \times 10^{-11}$, $K_{ps}(\text{Ca}) = 4.1 \times 10^{-4}$). Laskowski, et al., (2013) propone un efecto de reducción en el tamaño de las burbujas en medios con fuerza iónica alta, teniendo un efecto sobre la recuperación, al igual que Kracht & Finch, (2009).

Grano, 2009 estudia un concentrado de laboratorio con XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), observándose especies superficiales coloidales, sobre los sulfuros, tales como carbonatos (CO_3^{2-}) de Ca y Mg; Al_2O_3 ; Cu_2S ; sulfatos de (SO_4^{2-}) de Ca y Fe, FeS_2 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Respecto al aporte de Al, Na, K y Ca desde los feldespatos, Locatti, et al., (2010) analizaron la disolución de feldespatos en medios alcalinos para la industria del cemento,

dónde se observa que los feldespatos con mayor cantidad de Na^+ (más albiticos) presentan una tasa de disolución más acelerada. El motivo, es que este ión, es más fácil de extraer debido a su carga. Incluso en feldespatos anortíticos, la salida del sodio es mayor que la del calcio, que se presenta en mayor cantidad en el mineral. También un aporte de sílice y aluminio es observado desde los sitios tetraédricos principalmente. Jorjani, et al., (2011) además proponen un aumento del Al_2O_3 y SiO_2 por medio de la disolución de algunas micas como illita y muscovita.

Como se comenta en el trabajo de Gerson, et al., (2012) la acelerada disolución de la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), indicada también en el trabajo de Johannsen & Rademacher, (1999), representaría el principal aporte de calcio al sistema, en desmedro de los iones de Ca liberados desde la disolución mineral. El calcio cargado positivamente se adhiere fuertemente a las partículas de los sulfuros y a la sílice precipitada cargada negativamente, reduciendo su carga interfacial y aumentando la adherencia entre ellas. Esto forma agregados entre ganga silicosa, pirita y molibdenita, lo que generaría pérdidas en el sistema (López & Reyes, 2005) en el caso de la flotación de molibdenita, como también se menciona en el trabajo de Zanin, et al., (2009).

Según los trabajos anteriores, iones como el Ca^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu^+ , Mg^{+2} , Cl^- , Al^{+3} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} tendrían un efecto negativo sobre la recuperación de Cu y Mo.

2.3.2 Parámetros fisicoquímicos y mineralogía:

Además de los iones del medio, el Eh y el pH son factores claves en el procesamiento. Éstos parámetros deben mantenerse lo más estáticos posibles para evitar la formación de capas superficiales sobre los minerales y favorecer la actuación de los colectores. La composición de cada uno de los sulfuros es distinta por lo que su colección más favorable se realizará en condiciones diferentes, como se observa en la Figura 10.

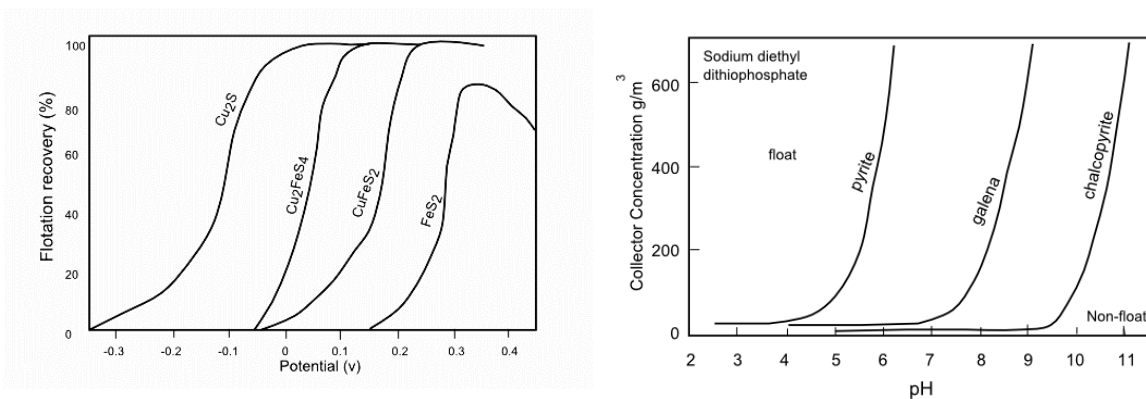
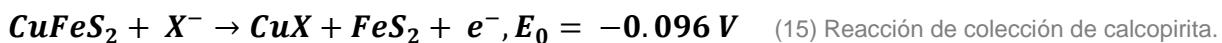


Figura 10: (Izq.) se aprecia la dependencia de la flotabilidad de los sulfuros con el Eh, tomado de Ralston, (1991). (Der.), se observa la dependencia de la flotabilidad de los sulfuros con el pH, tomado de López et al., (2005).

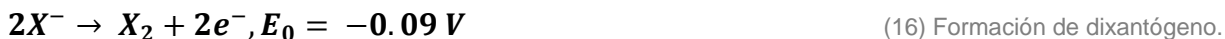
En la Figura 10, se observa que los minerales con mayor contenido de hierro van a presentar una mejor colección en potenciales más oxidantes y aquellos con más contenido de cobre en potenciales más reductores (Bruckard, et al., 2011). Por otro lado, el pH óptimo para la flotación de la calcopirita, es cercano a 10, siendo además un buen pH para deprimir la pirita, debido a su oxidación superficial y pérdida de flotabilidad (López & Reyes, 2005).

Los colectores forman moléculas que no generan colección, en el caso de no estar dentro de los rangos óptimos de funcionamiento. Entre menor sea el potencial superficial del sulfuro podrá flotar mejor sin colectores, como es el caso de la molibdenita. El más común de los colectores es el xantato, que según Ralston, (1991) su interacción con los minerales va a depender también del pH y los sitios ocupados, derivados de la oxidación.

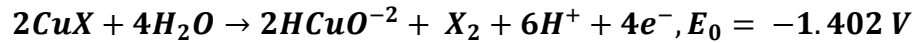
En la Figura 10, se observa que la recuperación óptima de la calcopirita se encuentra en los 150 mV y en la calcosina a -90 mV. La colección se realiza mediante la ecuación 15, formando xantato cuproso (CuX), con el cobre en estado de oxidación +1, reduciendo el potencial de la pulpa.



Entre 0 y 100 mV, se favorece la formación de dixantógeno, disminuyendo la flotación (Kracht, 2012), reduciendo el potencial de la pulpa (16).



A más de 200 mV se reduce la flotación por descomposición del complejo Cu-Xantato (17), mediante la reducción del potencial de la pulpa:

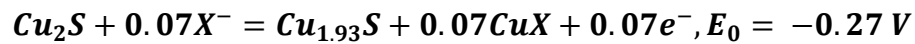


(17) Descomposición del xantato.

Un potencial muy oxidante o muy reducido, hará que el colector pierda su efectividad (Bruckard, et al., 2011).

Si se presenta un potencial muy oxidante el cobre se oxidará y se favorecerá su presencia en estado de oxidación +2, lo cual tiene un efecto depresante e inhibidor del colector, puesto que al poseer un potencial iónico más alto, formará hidróxidos sobre las superficies de los minerales (Biesinger, et al., 2007).

El potencial óptimo de flotación de la calcosina es menor que el de la calcopirita, siendo entre -100 y -300 mV (Woods, et al., 1990), como se observa en la Figura 11. Éste proceso está controlado por la siguiente reacción (18):



(18) Colección de la calcopirita.

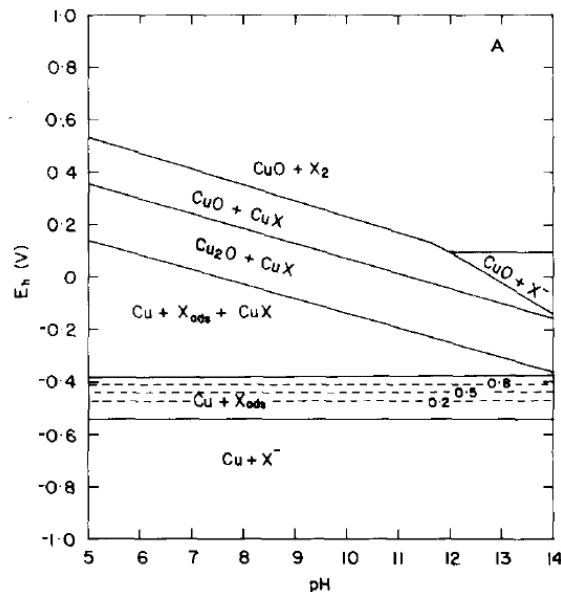


Figura 11: Diagrama de colección de calcosina con una cantidad de Xantato de 1000 mol/dm3. Tomado de Woods et al., (1990).

En el caso de que las superficies se encuentren muy oxidadas, se utilizan modificadores de superficies para re-sulfidizarlas. El más utilizado y que se usa en éste trabajo es el NaSH (sulfhidrato de sodio) cuyo efecto es más importante sobre las superficies de la calcosina debido a su oxidación más acelerada.

Freeman, et al., (2000), realizaron un estudio para cuantificar los efectos del NaSH. Dentro de estos, forma sulfuro elemental sobre las superficies mejorando la recuperación, cuando las menas están oxidadas. Sin embargo, se observó también que existe un aumento en la recuperación de otros minerales sulfurados como la pirita. Se distingue, por otro lado, que el NaSH presenta una acción más fuerte sobre granos finos, pues la oxidación de estas partículas sería más acelerada, al igual que su re-sulfidización, debido a su alta reactividad superficial (Bruckard, et al., 2011).

Según Freeman, et al., (2000), el NaSH se descompone bajo las siguientes ecuaciones (19):



(19) Descomposición del NaSH.

Dónde el azufre como HS^- y S^{-2} va a generar una película sulfurada sobre la superficie de los minerales, mejorando la flotación (Dávila, et al., 2012), el cual será estable a Eh's reductores y pH's mayores a 7. A Eh más oxidantes, se formará sulfato y a Eh reductores los iones H_2S y HS^- , altamente corrosivos (Figura 12).

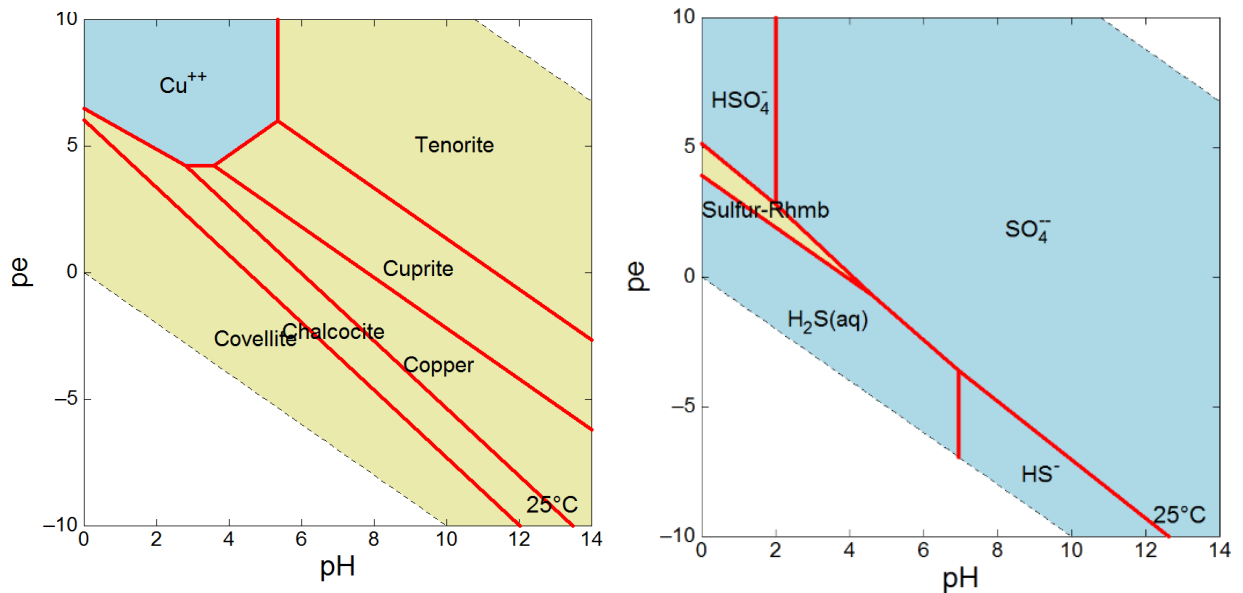


Figura 12: (Izq.) Diagrama pe-pH de Cu-S. (Der.) Diagrama pe-pH especiación de azufre. Ambos, realizados con el complemento Act2 del software Geochemist's Workbench.

Por otro lado, la estabilidad del cobre en estado reducido formando sulfuros como calcosina (Cu_2S) y covelina (CuS) es mayor a Eh reductores y pH altos (Figura 12). En ambientes más oxidantes, se promueve la formación de óxidos e hidróxidos de cobre.

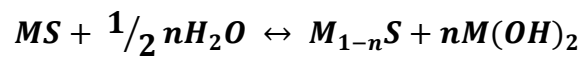
2.3.3 Oxidación de sulfuros en molienda:

La presencia de O_2 disuelto en la molienda favorece la generación de hidróxidos metálicos en las superficies reduciendo su flotabilidad natural (Li, et al., 2013).

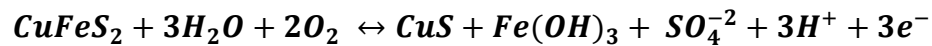
Fullston, et al., (1999) realizan un trabajo para determinar la formación de hidróxidos sobre los distintos sulfuros, con el que se realiza un ranking desde el sulfuro que más se oxida al que menos se oxida, ordenándolos de la siguiente forma: calcosina, tenantita, enargita, bornita, covelina y calcopirita. En este trabajo se midió el potencial zeta de los minerales en condiciones oxidantes y pH's que variaron desde ácidos a alcalinos, siendo el punto isoeléctrico el principal determinante de las propiedades de los minerales. El potencial zeta es positivo para valores menores de pH que el punto isoeléctrico y negativo para pH mayores.

El mecanismo inicial para la oxidación de los sulfuros en medios alcalinos se desarrollaría por la formación de hidróxidos sobre una capa rica en azufre, la cual

presenta una deficiencia de metales, representada por la siguiente ecuación general (20), ejemplificada por la ecuación (21):



(20) Oxidación de sulfuros.



(21) Oxidación de calcopirita.

La capa $M_{1-n}S$ (deficiente en metales) sería hidrofóbica por lo que permitiría la colección, mientras que los hidróxidos deprimirían el mineral.

El punto isoeléctrico de los hidróxidos de Fe es cercano a pH 6.5, mientras que en los de cobre es cercano a 9.5. Además, a pH altos los silicatos son desprotonados, generando cargas negativas en sus superficies (enlaces Si-O⁻), lo que está indicado por su punto de carga cero a bajo pH (Tabla 8).

En el trabajo se realiza un estudio aireando una celda con nitrógeno y se observa que el potencial se mantiene cercano entre -60 y -40 mV en las superficies en casi todos los rangos de pH. Cuando se airea la celda con oxígeno el potencial se vuelve mucho más negativo e incluso positivo, teniendo un efecto mayor sobre la calcosina y tentanita que para el resto de los sulfuros, como se observa en la Figura 13.

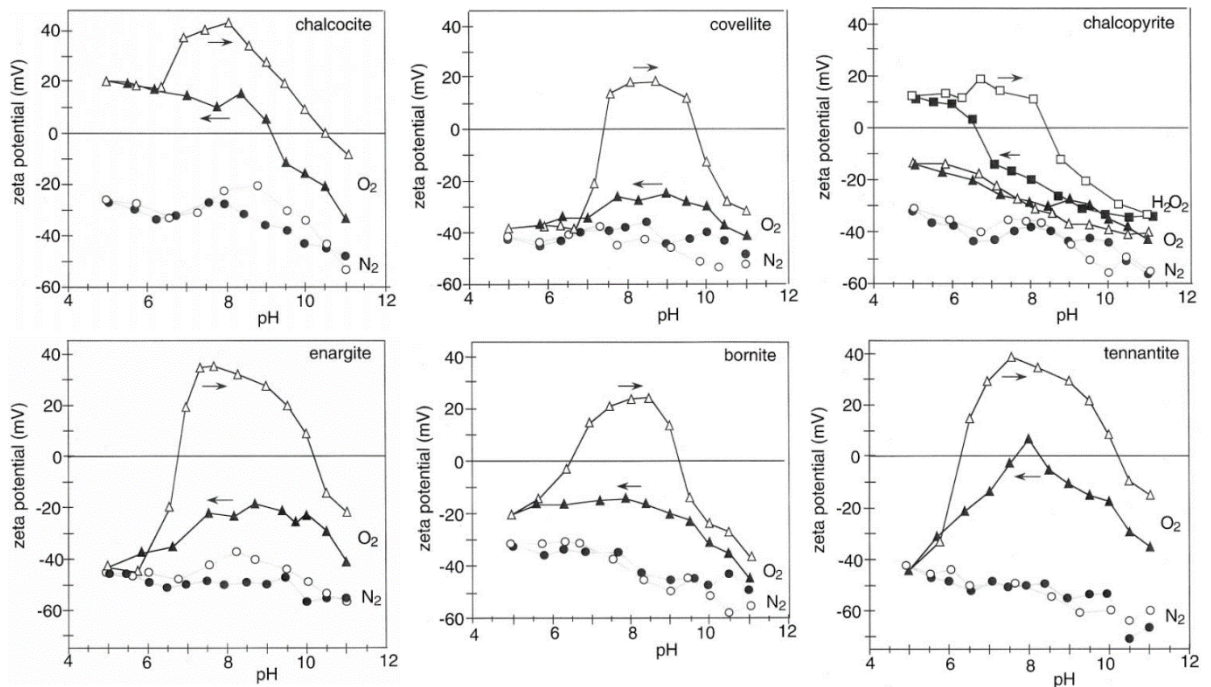


Figura 13: Potencial Z según Ph de la solución, modificado de Fullston et al., (1999).

En la Figura 13, se observa con triángulos blancos, el comportamiento del potencial superficial de los minerales a medida que aumenta el pH, el cual se supone dominado por hidróxidos. La calcosina presenta un potencial positivo hasta un pH cercano a 11, dónde cambia su signo, lo que significa que hay una fuerte presencia del hidróxido de cobre. La covelina, bornita, enargita y tenantita presentan dos cambios de signos, el primero cercano al pH 7, dónde se vuelve positivo y el segundo cercano a 10 en los sulfuros de cobre y 11 en los otros dos sulfuros. El potencial superficial en los sulfuros de cobre alcanza un mayor valor que para los con arsénico. Éste comportamiento indicaría que no sólo existe el hidróxido de cobre sobre la superficie, suponiéndose la formación de hidróxidos de (Cu, Co, Pb, Zn (II)) en la superficie de los minerales. La calcopirita presenta un potencial superficial negativo a partir del pH 7, lo que indicaría que el hidróxido dominante sería el de hierro y que también es el sulfuro más estable.

Por otro lado, la adición de hierro desde los medios de molienda y el oxígeno inyectado van a ser los principales controladores del Eh en la celda. Un aumento del hierro, reducirá el potencial y el aumento de oxígeno disuelto lo aumentará (Figura 14). Además, un aumento del pH, disminuirá el potencial, existiendo una relación inversa entre estos parámetros (sección 3.1.3).

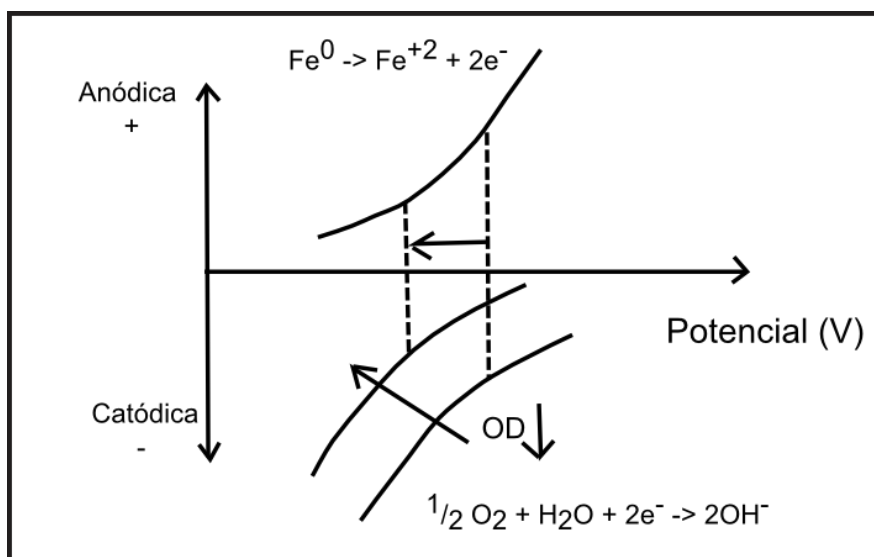
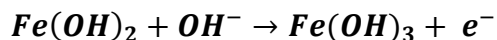


Figura 14: Gráfico de cambio de potencial en función del hierro y el oxígeno. Tomado y modificado de Kracht, (2012).

Este efecto se traduce también en la generación de pares galvánicos entre el hierro, los sulfuros y el oxígeno disuelto. Generalmente, el medio de molienda actúa como ánodo (se oxida), mientras que los sulfuros actúan como cátodos (reduciéndose), al igual que el oxígeno disuelto (Greet, et al., 2005), como se observa en la Figura 14.

Los hierros ferroso y férrico formados, van a generar hidróxidos (22), disminuyendo el pH:



(22) Formación de hidróxidos.

Algunos sulfuros van a generar efectos reductores más importantes que otros, como es el caso de la pirrotina, la cual puede hacer una diferencia de hasta 250 mV en la molienda con su presencia (Bruckard, et al., 2011). Esto va a depender de la reactividad electroquímica que presenten, es decir de sus especies superficiales activas y las especies en solución, que determinarán el potencial zeta y los efectos galvánicos entre los sulfuros. Según los trabajos de Bruckard, et al., (2011) y Gonçalves, et al., (2013) el potencial va a ser menor de pirita a calcopirita, galena y acero, siendo el de mayor potencial el menos químicamente activo, tal como se propone también en el trabajo de Fullston, et al., (1999). Cuando se tienen 2 minerales con distinto potencial, el de mayor potencial actuará como cátodo y el de menor como ánodo; es por esto que el acero es el ánodo por excelencia en la molienda, junto con la pirita. En el mineral menos activo se

favorece la adsorción de colector formando sulfuro elemental en su superficie. Estas interacciones galvánicas, generalmente son beneficiosas pues reducen los potenciales superficiales de los minerales de interés inhibiendo la formación de dixantógeno y aumentando su flotabilidad.

Campo & Barrera, (2005), realizan un interesante trabajo sobre el efecto del hierro en la absorción del oxígeno. En un sistema sin hierro, se presenta una absorción normal del oxígeno como se muestra en la Figura 15, tanto en pH neutro como alcalino (8.5), siendo levemente más lenta la absorción en un pH más básico.

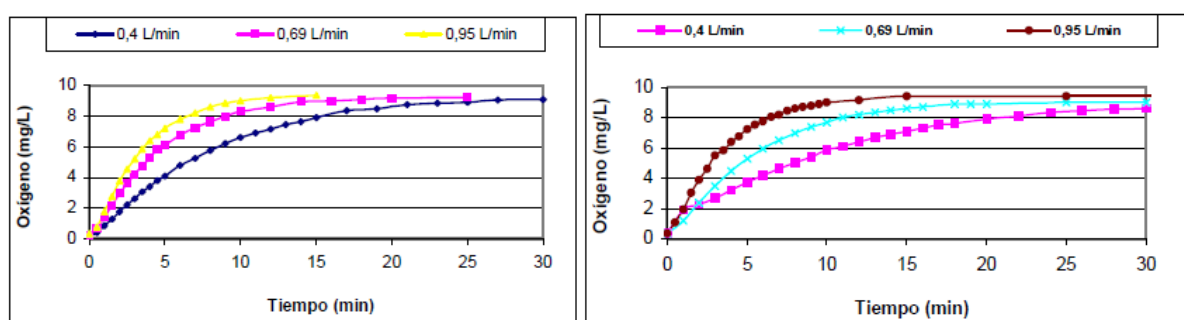


Figura 15: Capacidad de absorción de oxígeno sin presencia de Fe (Izq.) pH Neutro, (Der) pH alcalino. Extraído de Campo, (2005).

La respuesta cambia cuando le agregamos hierro al sistema, pues se necesita más tiempo para saturarlo, ya que se produce la oxidación de hierro ferroso a férrico. La capacidad de absorción de O₂ del medio es mayor cuando está presente este elemento.

Lo anterior, puede tener implicancias importantes en la molienda, pues el hierro proviene tanto de los medios de molienda como de los minerales. Por lo que sí, hay presencia de hierro, puede mantenerse el Eh bajo actuando como un buffer en los primeros minutos, como se observa en la Figura 16.

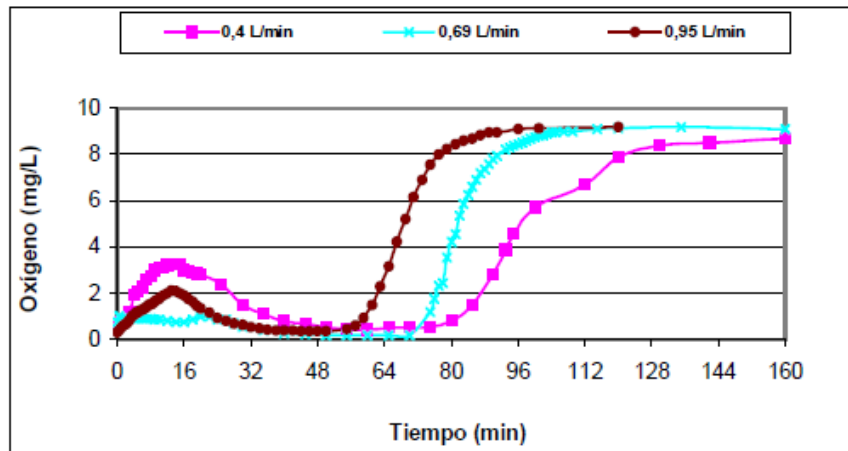
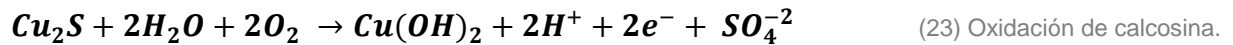


Figura 16: Capacidad de absorción de O₂ con presencia de Fe, extraída de Campo (2005). pH=8.5.

La mayoría de los autores mencionados, concuerda en que un aumento de cromo en los medios de molienda ayudaría a conservar el potencial dentro del molino y a mejorar la recuperación, debido a la menor cantidad de hidróxidos generados; además de una reducción en el consumo de colectores de hasta un 30% (Greet, et al., 2005). Grano, (2009) muestra que entre un 15 - 30% de cromo en las bolas hace un medio menos electroquímicamente activo. Por su parte, Gonçalves, et al., (2013) realizan experimentos con medios de molienda cerámicos observando potenciales positivos sin grandes disminuciones en la recuperación.

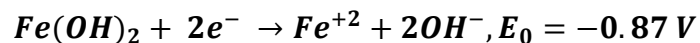
Peng & Zhao, (2011 y 2012) realizan dos trabajos para estudiar la interacción de las partículas de arcilla con las superficies de los sulfuros, con y sin oxidación. Se distingue un mayor efecto de las arcillas (bentonita y montmorillonita) sobre la superficie de la calcosina que sobre la calcopirita. Éste efecto sería explicado por el punto isoeléctrico de los sulfuros (IEP), siendo cercano a 2 en la calcosina no oxidada y a 1.5 en la calcopirita. En el caso de estos mismos sulfuros oxidados, el potencial cambia a 9.5 en la calcosina y a 4.5 en la calcopirita. Esto indicaría que a pH 10 la superficie de la calcopirita oxidada sería negativa y la de la calcosina podría ser aún positiva, por lo que debido a la carga basal negativa de las arcillas, al igual que la de algunos silicatos, estos se adsorberían más rápidamente a la calcosina, generando un mayor efecto sobre su recuperación. Por otra parte, se generaría una pérdida de cobre desde la calcosina versus la calcopirita de hasta 50 veces mayor, debido a la formación de hidróxidos de cobre en su superficie y

por ende se necesitaría una mayor cantidad de colector tras la reducción de la velocidad de colección, debido a la disminución de espacios aptos para ésta (23).



Grano, (2009) realiza un trabajo de recopilación sobre los efectos de molienda en la recuperación, dónde indica que estos efectos se observan principalmente en partículas finas de sulfuros. Enfatiza en los siguientes efectos químicos.

- 1) Efecto en el Eh: La reducción del ambiente de molienda; hierro en estado elemental se oxida disminuyendo el Eh y el oxígeno disuelto durante la molienda.
- 2) Cobertura de los oxi-hidróxidos de hierro en las superficies. Incluso con aireación y restauración del Eh, después de molienda hay una disminución de la recuperación debido a la presencia de hidróxidos de hierro. Lo cual además resulta en una reducción del potencial, bajo las siguientes ecuaciones (24):



(24) Formación de hidróxidos

Medidas experimentales indican que hidróxidos de hierro promedios presentes luego de la molienda normal sería de 395 mg/l.

- 3) Acoplamiento galvánico: El acoplamiento galvánico del medio con los sulfuros puede acelerar la oxidación en el medio y la reducción de oxígeno.

En este trabajo, se concluye además que la adición de altas cantidades de colectores aumenta la recuperación de fases de gran tamaño en medios con acero y finos con cerámica, pero no se recupera la fracción fina en molienda con hierro, incluso con un aumento de tiempo. Esto se debe a que el ángulo de contacto crítico es $\sim 63^\circ$ en partículas finas y en el caso de la molienda con acero, cerca del 40% del mineral no alcanza este ángulo. La reducción de la velocidad de colección sería entonces, el principal factor de la disminución de la recuperación debido a la presencia de capas hidrofílicas en los sulfuros. Solo un 20% de cobertura es necesaria para reducir el ángulo de contacto y la adsorción.

III. Modelamiento matemático del fenómeno:

Los fenómenos que se modelan en este estudio corresponden a la formación de complejos, disolución y precipitación de minerales y reacciones redox, descritos en el capítulo 2.2.

Como se muestra en la Tabla 9, las reacciones más aceleradas y que alcanzan el equilibrio dentro del tiempo de estudio en el molino, corresponden a reacciones de complejización, oxidación, disolución de gases y adsorción. Reacciones entre el medio acuoso y los minerales, tanto de disolución y precipitación, no alcanzan el equilibrio, pero el aporte que generan de complejos al medio, puede ser importante.

Tabla 9: Tipos de reacciones en medios, acuosos. Enmarcadas reacciones que alcanzan el equilibrio en el tiempo de estudio. Modificada de Langmuir, (1997).

Tipo de reacción y Ejemplo	Tiempo medio
<i>Soluto – Soluto</i> $H_2CO_3^0 = H^+ + HCO_3^-$ (ácido – base)	$\sim 10^{-6}$ s
<i>Soluto – Agua</i> $CO_{2(aq)} + H_2O = H_2CO_3^0$ (hidratación/hidrolisis) $Cu^{2+} + H_2O = CuOH^+ + H^+$ (hidrolisis/complejización) $Fe(H_2O)_6^{2+} = Fe(H_2O)_5^{2+} + H_2O$ (hidrolisis/complejización)	~ 0.1 s $\sim 10^{-10}$ s $\sim 10^{-7}$ s
<i>Adsorción – Desorción</i> $Cd^{2+} + CaX = Ca^{2+} + CdX$ (X^{2-} es el sitio superficial)	\sim s-hr
<i>Gas - agua o solución gaseosa – exsolución</i> $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$	\sim min
<i>Oxidación – reducción</i> $Fe^{2+} + \frac{1}{4} O_{2(g)} + \frac{5}{2} H_2O = Fe(OH)_3(ppt) + 2H^+$	\sim min-hr
<i>Hidrolisis de iones multivalentes</i> $Al_{n+m}(OH)_{3n+2m}^{+m} + mH_2O \rightarrow (n+m)Al(OH)_3(s) + mH^+$	\sim hr-y
<i>Mineral – Equilibrio con agua</i> $Ca^{+2} + HCO_3^- = CaCO_3 + H^+$	\sim week-y
<i>Cambio isotópico</i> $^{34}SO_4^{2-} + H^{32}S^- = H^{34}S^- + ^{32}SO_4^{2-}$	\sim y
<i>Recristalización mineral</i> $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O(am) \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}(goethite) + (n+1)H_2O$	\sim y
<i>Decaimiento radioactivo</i> $^{14}C \rightarrow ^{14}N + e^-$	~ 5570 y

La modelación de algunos fenómenos es realizable por medio de la termodinámica (equilibrio), mientras que en otros es necesario cuantificar la masa que entra o sale del medio, cambiando las condiciones fisicoquímicas del sistema y su composición, mediante la cinética.

3.1.1 Equilibrio – Termodinámica:

La termodinámica estudia los estados iniciales y finales de un sistema, permitiendo conocer hacia dónde evoluciona éste al cambiar alguna condición. Para determinar el equilibrio termodinámico de un sistema, se necesita conocer las reacciones individuales que están presentes, tanto entre elementos de la misma fase (reacciones homogéneas) como entre aquellos que se encuentran en fases distintas, mecánicamente separables, tal como Agua - Roca (reacciones heterogéneas; Langmuir, (1997)).

Las direcciones hacia las cuales evoluciona el sistema, están determinadas por sus grados de libertad (N_f), que según la regla de las fases, para presión fija se escribe (25):

$$N_f = N_c - N_\phi + 1 \quad (25) \text{ Regla de las fases.}$$

Siendo N_ϕ y N_c , el número de fases y componentes que posee el sistema, respectivamente, determinados por (26) y (27):

$$N_c = \mathbf{1}_{(agua)} + N_{i(especies\ acuosas)} + N_{k(minerales)} + N_{m(gases)} \quad (26) \text{ Numero de componentes.}$$

$$N_\phi = \mathbf{1}_{(fluido(agua+especies))} + N_{k(minerales)} + N_{m(gas)} \quad (27) \text{ Numero de fases.}$$

Siendo finalmente (28):

$$N_f = N_i + 1 \quad (28) \text{ Numero de fases.}$$

Por lo tanto, N_f será determinado por el número de especies acuosas que existan.

Luego, se puede conocer qué reacciones son más favorables de suceder de forma espontánea, por medio de la energía libre de Gibbs (G) y el potencial químico (μ).

Se define la energía libre de Gibbs (G) de una sustancia, como $G = H - TS$, con H = entalpía y S = entropía. Como esta no puede ser medida directamente, se expresa como la diferencia de energías en la reacción de una sustancia (29) y se escribe como:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (29) \text{ Energía libre de Gibbs.}$$

A manera de ejemplo, sea la siguiente reacción general (30), b es la concentración de la especie B:



De la cual, se extrae que (31):

$$\Delta G_r = dG_D + eG_E - bG_B - cG_C \quad (31) \text{ Delta energía Libre.}$$

Luego, G_D se puede escribir dependiente de la concentración [D] (32):

$$G_D = d\Delta G_D^0 + RT\ln([D]^d) \quad (32) \text{ Energía libre componente D.}$$

Dónde R es la constante de los gases y T la T° absoluta.

Y ΔG_r , como (33):

$$\Delta G_r = RT\ln\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right) \quad (33) \text{ Delta energía libre reacción.}$$

En dónde Q es igual a (34):

$$\frac{[D]^d[E]^e}{[B]^b[C]^c} \quad (34) \text{ Razón productos/reactantes.}$$

K_{eq} corresponde a Q en equilibrio, cuando $\Delta G_r = 0$; y T la temperatura absoluta.

De esta forma, ΔG_r indica hacia qué lado se mueve la reacción, que depende de la concentración de los reactantes y productos. Por lo que sí:

$\Delta G_r < 0 \rightarrow Q < K_{eq}$, la reacción se mueve de izquierda a derecha y es espontánea.

$\Delta G_r > 0 \rightarrow Q > K_{eq}$, la reacción se mueve de derecha a izquierda.

Por otro lado, la razón entre la concentración (Q) y la constante de equilibrio de la reacción K_{eq} es utilizada como medida para saber si un complejo está precipitando o siendo disuelto, determinando el índice de saturación (SI) (35).

$$SI = \log\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right) \quad (35) \text{ Índice de saturación.}$$

Si $SI > 0$, el complejo puede precipitar; si $SI < 0$, se disuelve y si $SI = 0$ el mineral está en equilibrio con la solución. Sin embargo, no es posible determinar con solo este parámetro el estado de un mineral u complejo, pues también es necesario conocer tasas de nucleación y de crecimiento de cristales.

Se define, además, el potencial geoquímico (μ) como la derivada parcial de la energía libre de Gibbs (G), respecto a los moles de un complejo. El punto donde esta derivada es cero, corresponde al punto de equilibrio, es decir dónde se minimiza G (36).

$$\mu = \frac{\delta G}{\delta n} \quad (36) \text{ Potencial geoquímico.}$$

Luego para un compuesto i (37):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (37) \text{ Potencial geoquímico compuesto i.}$$

Dónde a_i será la actividad del compuesto.

En sistemas muy diluidos, la actividad de un complejo será igual a su concentración, pero en sistemas reales va a estar ponderada por un coeficiente de actividad γ .

En los minerales, su actividad estará determinada por su composición, el cual tendrá un $\gamma=1$ cuando el mineral no tenga impurezas e irá disminuyendo a medida que el mineral sea impuro. Para éste modelo, sólo se considerarán minerales puros.

Con lo anterior, se tiene que μ en un sistema real corresponde a $\mu = \mu^0 + RT \ln(a)$.

De lo anterior se desprende que en un sistema real, la constante de equilibrio de las especies acuosas, depende de su actividad (38).

$$K_{eq} = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (38) \text{ Constante de equilibrio.}$$

3.1.1.1 Coeficiente de Actividad (γ)

El coeficiente de actividad (γ) determina la real actividad que tiene una especie en la solución, la cual es afectada por la carga y concentración de otros iones. Dada la ley de Coulomb para cargas, la fuerza electrostática varía inversamente con el cuadrado de la distancia, por lo que entre mayor cantidad de iones se tenga, la actividad será menor. Luego, se puede definir γ , en función de la Fuerza Iónica (I) (39 y 40). La ecuación de Debye-Hückel para actividades utilizada para molaridades menores a 0.3 M y se describe como:

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_i^0B\sqrt{I}} \quad (39) \text{ Ecuación de Debye-Hückel para actividad iónica.}$$

Dónde, z es la carga eléctrica de la especie, A y B son variables en función de la T° , a^0 corresponde al radio de la especie e I a la fuerza iónica descrita como (40):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (40) \text{ Fuerza iónica.}$$

Donde m_i es la molalidad de la especie i .

Algunas modificaciones se hicieron a la ecuación (39), pues su ajuste en condiciones de alta fuerza iónica no es muy apropiado, derivando en la ecuación B-dot (41):

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_i^0B\sqrt{I}} + B'I \quad (41) \text{ Ecuación de B-dot.}$$

Dónde B' es un parámetro dependiente de la T° .

Con este modelo, se ajustan bastante bien las actividades para soluciones de molalidad no mayor a 1. Para mayores molalidades, se desarrolló la ecuación de Harvie-Moller-Weare (Bethke, 2008), pero su implementación es un problema que escapa a este trabajo.

3.1.2 Cinética – Físicoquímica:

Las reacciones cinéticas en las condiciones del modelo, son superficie controladas como propone Aagaard & Helgeson, (1982), en que las tasas de disolución y oxidación son derivadas de la teoría de transición (Figura 17).

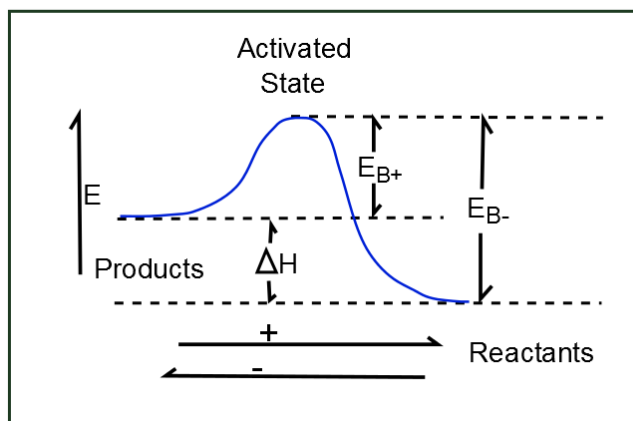


Figura 17: Barrera energética o Energía de activación [E]. Modificada de Clase 18- Cinética. Termodinámica de la Tierra, semestre primavera 2010, M. Reich.

De acuerdo a esta teoría, una reacción involucra la creación y decaimiento de un complejo activado, el cual es menos estable que el mineral o especies del producto. La tasa al cual decae el complejo activado controla cómo se desarrolla la reacción, por ejemplo como se disuelve el mineral.

A modo de ejemplo, la reacción, $A + B \rightarrow C$, debe pasar por un complejo activado AB, el cuál es poco estable y de alta energía. Algunos iones o enzimas pueden funcionar como catalizadores de la reacción proveyendo una ruta de menos energía, por la aparición de un complejo activado distinto o disminuyendo la energía de activación, respectivamente (Langmuir, 1997).

Por lo tanto, es necesario que tanto para disolverse o precipitar, se exceda la barrera energética o energía de activación de la reacción. En el caso de precipitación, a pesar de que una reacción presente una energía de Gibbs más baja, el principio de Ostwald predecirá la formación del mineral que tenga la energía de activación más baja (Li, et al., 2013), por lo que el sentido de la reacción estará indicada por el valor de la energía libre de Gibbs, y su desarrollo por la energía de activación (E) (Figura 17), siendo menor en el

caso de una nucleación heterogénea, por lo que se favorece la formación de complejos en las superficies de los minerales (Reich, (2011); Bethke, (2008); Awe, et al., (2010)).

Al mismo tiempo, el área de reacción de un mineral puede disminuir con los cationes adsorbidos, pero al ser tan complejo de cuantificar, se asume como constante en la mayoría de los modelos de disolución (Scislewski & Zuddas, 2010).

Para cuantificar la tasa de disolución o precipitación de un mineral, es decir conocer la cantidad de moles que reaccionan en una cierta unidad de tiempo ($\frac{dn}{dt}$), se requiere su constante cinética de reacción (k). Esta constante es intrínseca de cada mineral o complejo e indica la velocidad en que ocurren su disolución o precipitación. Según esto, las reacciones se pueden separar en 3 grupos: aquellas que son muy lentas en comparación al tiempo de interés, por lo que los minerales deben ser descartados del sistema de estudio; otras donde la tasa de reacción es suficientemente rápida para alcanzar el equilibrio; y el resto de los minerales cuya disolución no es completa, pero apreciable (Aagaard & Helgeson, 1982) (Stumm & Wollast, 1990).

El modelo de cinética y el equilibrio parecen incompatibles, pero presentan un vínculo conceptual: el punto de equilibrio de la reacción es aquel donde las constantes de disolución y precipitación se balancean. A modo de ejemplo, una reacción química de primer orden, $A \leftrightarrow B$ presentará una tasa de cambio de $A \rightarrow B = k_+ [A]$ y de $B \rightarrow A = k_- [B]$, donde $K_{eq} = k_+/k_-$ es la constante de equilibrio. La constante de reacción (k) presenta una dependencia de la T° , por lo que se cuantifica mediante la ecuación de Arrhenius (42).

$$k = A e^{-E_A/RT_k}$$

(42) Ecuación de Arrhenius.

Dónde A corresponde a un factor pre-exponencial que indica la probabilidad de ocurrir de la reacción, indicado por el mecanismo de reacción; E la energía de activación, necesaria para que una reacción proceda en un sistema (Tornos, 2012); R la constante de los gases, T_k la temperatura absoluta.

Luego:

$$K_{eq} = \frac{k_+}{k_-} = \frac{A_+ e^{-E_+/RT}}{A_- e^{-E_-/RT}} = K^\circ e^{-\Delta H_r^\circ/RT} \quad (43) \text{ Constante de equilibrio en función de la entalpía.}$$

Siendo la entalpía de la reacción igual a la diferencia de las energías de activación de la reacción inversa y directa (Figura 17) (43).

La cuantificación de la tasa de cambio de un mineral, sin impurezas ($\frac{dn}{dt}$) depende no tan solo de k (Bethke, 2008) (U.S. Geological Survey, 2004), sino también de:

- a) La actividad (m) de un mineral i y especies catalizadoras de reacción.
- b) La tasa de saturación de un mineral o complejo ($1 - [\frac{Q}{K}]^{p_i q_i}$), donde p_i y q_i son constantes establecidas por la teoría de estado de transición, que generalmente se aproximan a 1.
- c) El área de reacción (A).

De esta forma se escribe la tasa de cinética de reacción para un mecanismo de reacción simple en un mineral como (44):

$$\frac{dn_i}{dt} = (A_s k)_i \prod^j m_j^{P_{ji}} \left(1 - \left[\frac{Q_i}{K_i}\right]^{p_i q_i}\right) \quad (44) \text{ Mecanismo de reacción mineral.}$$

La misma ecuación anterior, puede ser reescrita para varios mecanismos de reacción de un mismo mineral, en distintas condiciones:

$$\frac{dn_i}{dt} = (A_s \sum_i k_i) \prod^j m_j^{P_{ji}} \left(1 - \left[\frac{Q}{K}\right]^{p_i q_i}\right) \quad (45) \text{ Mecanismo de reacción mineral en múltiples condiciones.}$$

Se subentiende de esta ecuación, que para un mismo mineral se pueden tener varias leyes cinéticas, pues dependen del mecanismo de reacción, el cual estaría controlado principalmente por la carga superficial de un mineral a diferentes pH's (U.S. Geological Survey, 2004).

En general se observa que para la mayoría de los minerales se tiene un mecanismo de reacción distinto para pH ácido, otro neutro y otro para pH básico, catalizado o inhibido

principalmente por los iones H^+ o OH^- , junto con otros iones como carbonato en calcita, hierro en sulfuros, etc. Luego, se reescribe la ecuación anterior como (46):

$$\frac{dm}{dt} = -A_k [k_{acido} a_{H^+}^{n_1} \left(1 - \left[\frac{Q}{K}\right]^{p_1}\right)^{q_1} + k_{neutro} \left(1 - \left[\frac{Q}{K}\right]^{p_2}\right)^{q_2} + k_{básico} a_{H^+}^{n_3} \left(1 - \left[\frac{Q}{K}\right]^{p_3}\right)^{q_3}]$$

(46) Mecanismo de reacción según pH.

La que se grafica en Figura 18 para p y q igual a 1:

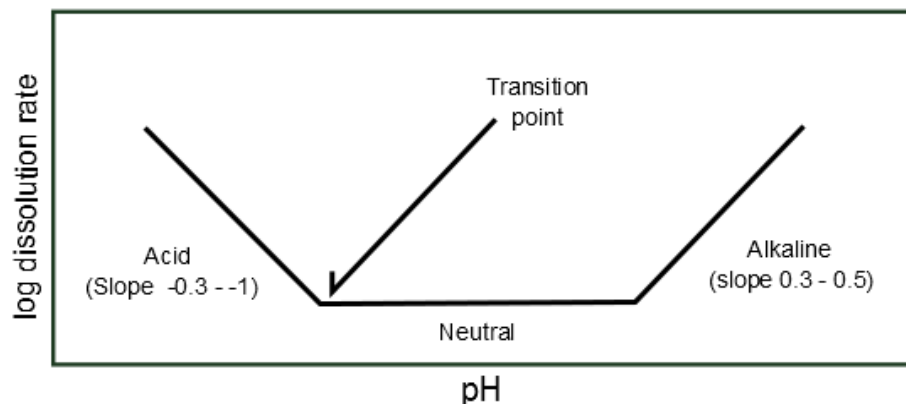
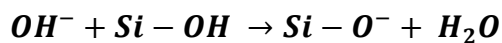


Figura 18: Tasa de disolución en función del pH, modificado de Brantley, 2008.

A modo de ejemplo, en la Figura 19 se observa que la disolución de los silicatos en pH's alcalinos es más acelerada (47). Esto se debe a que estaría limitada casi completamente a la extracción del Si y Al desde los sitios tetraédricos y por la formación de enlaces Si-O-M (Brady & Walther, 1989).



(47) Disolución de silicatos.

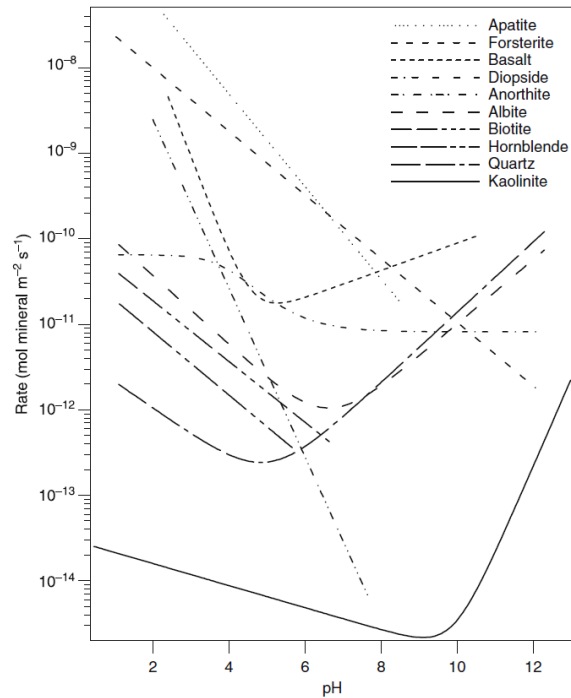


Figura 19: Tasas de disolución en función de pH a 25°C, tomado de Brantley et al., 2008.

Es importante notar la importancia del área del mineral en las ecuaciones, pues es el factor más relevante en la disolución. Trabajos anteriores como el de Aagaard & Helgeson, (1982), han demostrado que este parámetro puede disminuir o aumentar la tasa de disolución hasta 4 órdenes de magnitud. Bajo este mismo concepto, cualquier mineral que cubra la superficie de otro (óxidos, hidróxidos, o cubiertos orgánicos; Dold, (2010)), puede disminuir su área de interacción con el medio y por ende la tasa de reacción.

La resolución explicada es válida para la reacción de un mineral, sin embargo el sistema de estudio incluye más de uno, por lo que la solución es más compleja y el método de resolución completo se explica en el Apéndice B.

IV. Geología del caso de Estudio

4.1 Ubicación:

Los yacimientos Escondida y Escondida Norte, son los principales cuerpos mineralizados que conforman el cluster de Escondida. Escondida se ubica en la II región de Chile, 200 Km al sur de Calama, 160 Km al SE de Antofagasta, a una altitud: 3000 - 3200 m.s.n.m. El eje principal de Escondida es NNW de 4,5 Km de largo y 2,5 Km de ancho (Figura 20) (Camus I., 2003).

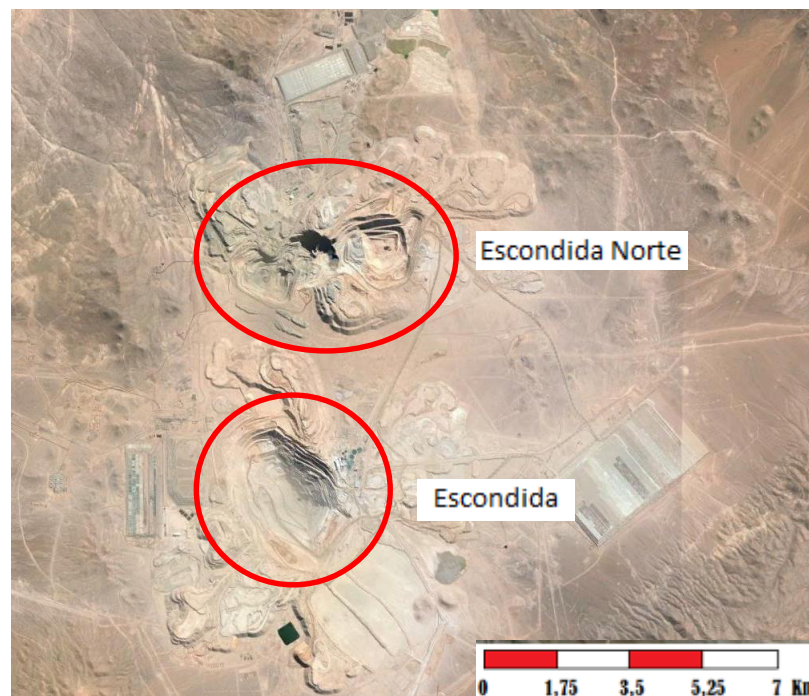


Figura 20: Imagen de dimensionamiento de Escondida.

4.2 Marco Geológico Regional:

4.2.1 Marco Metalogénico:

El yacimiento Escondida se ubica en la franja metalogénica del Eoceno Superior – Oligoceno Inferior (Figura 21) entre 43 y 31 Ma (Sillitoe, 1988), a la cual corresponden otros grandes yacimientos como Collahuasi, Chuquicamata y El Salvador. Esta franja se extiende por ~ 1000 Km de manera semi-continua desde Ataspaca al sur del Perú ~18°S hasta Potrerillos en Chile ~27°S (Richards, et al.,1999), correspondiendo a uno de los

sectores con mayor concentración de cobre a nivel mundial, junto con la franja Miocena – Pliocena (Figura 21) del centro de Chile (Cooke, et al., 2005). La franja Eocena – Oligocena se habría desarrollado en 3 etapas principales (Camus I., 2003). Una etapa temprana: 43 a 41 Ma, otra intermedia de 39 a 36 Ma y una etapa tardía, a la cual pertenece el yacimiento en estudio de entre 34 y 31 Ma.

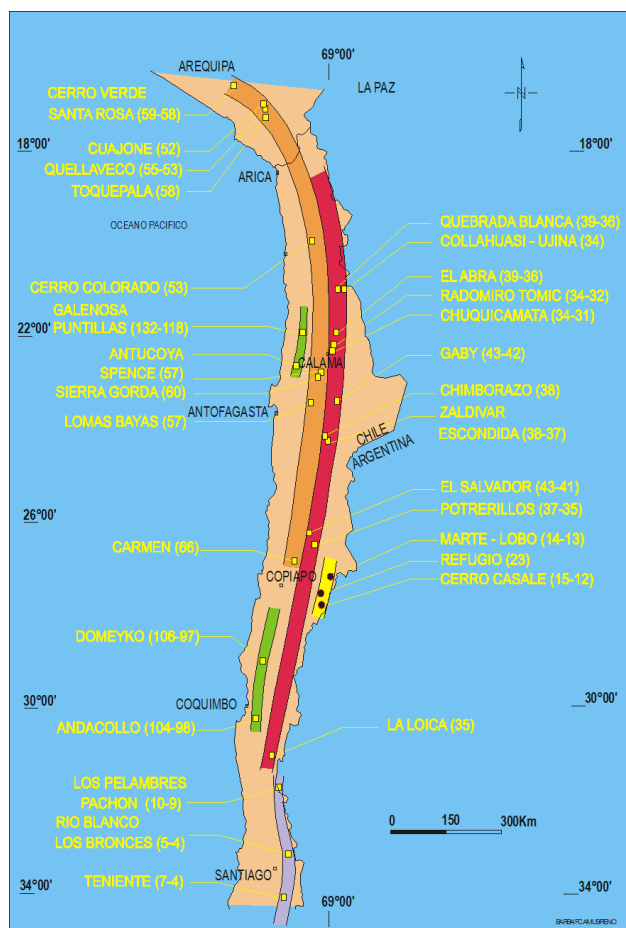


Figura 21: Franjas Metalogénicas. Tomada de Clase n°2 del curso Metalogénesis de Chile, semestre de Primavera, 2012, modificada de Sillitoe, (1988). Profesor: Víctor Maksaev. Se observa en verde la franja del cretácico temprano, en naranja la franja del Paleoceno – Eoceno temprano, en Rojo, la franja del Eoceno Medio – Oligoceno Temprano, en Amarillo la franja del Mioceno temprano y en Morado la del Mioceno – Plioceno temprano en Chile central.

Este cinturón metalogénico presenta un fuerte control estructural por el Sistema de fallas Oeste de la Cordillera de Domeyko, ubicándose el yacimiento Escondida en una de las ramas de éste sistema de fallas, caracterizada por su forma sigmoidal, manteos sub-verticales, rumbo NS a NW variable y extensión de más de 2500 Km (Padilla et al., 2001). Información geológica indica que estos depósitos se habrían formado asociados al

magmatismo Eoceno Superior – Oligoceno de carácter calco-alkalino relativo al margen activo imperante en norte de Chile, durante la época (Richards et al., 1999).

El pórfido de Escondida se clasifica como pórfido supergigante de Cu-Mo-Au, según la clasificación de Singer, (1995) en Cooke, et al., (2005) pues presenta grandes reservas de cobre, oro, molibdeno en bajas leyes y alto tonelaje. El recurso de Escondida según Padilla G., et al., (2001) se concentra principalmente en la zona de sulfuros enriquecidos con un 65% de las reservas, el primario con un 30% y los óxidos de cobre, con sólo un 5%. Los recursos totales corresponden a 2260 Mt @ 1.15% Cu, 0.021% de Mo y 0.19 g/t de Au conteniendo reservas de cobre fino > 33 Mt, > 0.5 Mt de molibdeno y 430 t de oro (Cooke, et al., 2005). Su producción corresponde principalmente a concentrados de minerales secundarios, con leyes cercanas al 40% y contenidos significativos de oro y plata. La planta incluye un circuito de chancado, molienda semi-autógena y flotación que alcanza una recuperación de 90%. Adicionalmente, se opera una planta de lixiviación, extracción de solventes y electro-obtención que permite producir cátodos de cobre (Camus I., 2003).

4.2.2 Geología Regional:

En la Figura 22, se observa la distribución de las unidades Geológicas del yacimiento Escondida, tomada de Richards, et al., (2001).

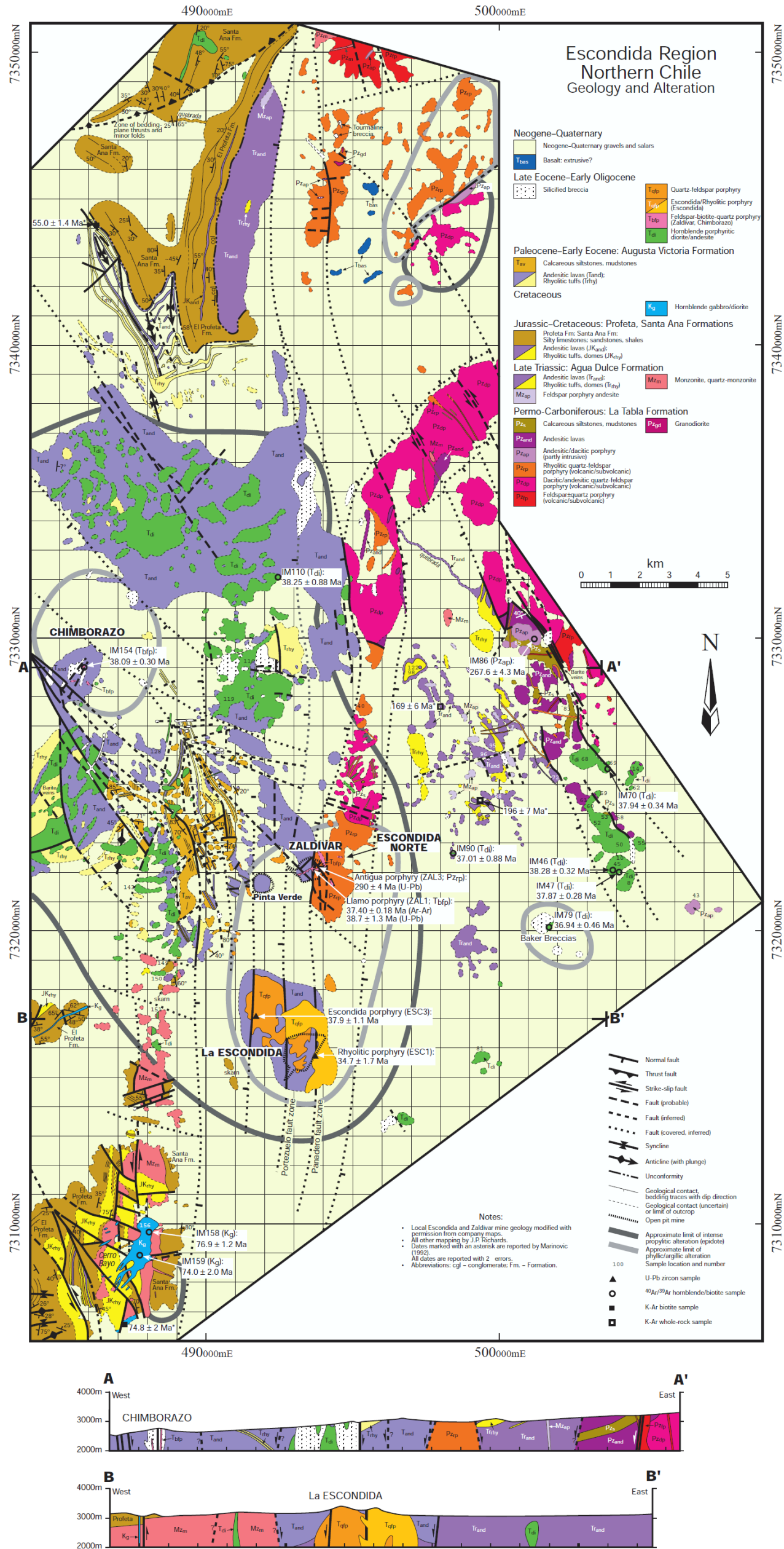


Figura 22: Mapa Geológico Regional.

4.2.2.1 Unidades Estratificadas:

- Formación La Tabla (Pzand y Pzdp) (Permo-Carbonífero).

(Marinovic, et al., 1995); (Richards, et al., 1999):

Definición y relaciones Estratigráficas. Formación que constituye el basamento del área de Escondida y aflora al W de la falla oeste. Afloramiento cerca del yacimiento Zaldívar, es sobreyacido concordantemente por una unidad de calizas. En el resto del territorio se ve sobreyacida por cobertura volcánica del Eoceno-Mioceno, cuyo límite es difícil de distinguir. **Litología.** Se compone de una secuencia de a lo menos 500 m de espesor de tobas riolíticas soldadas de aspecto macizo con intercalaciones de sills riolíticos con estructuras fluidales. Está dominada por una unidad porfírica cuarzo-feldespática vitrofírica, caracterizada por abundantes fenocristales de cuarzo y feldespato y algunos pseudomorfos de clorita en biotita y hornblenda. Feldespatos se encuentran saussuritizados (reemplazados a zoicita+ clorita+ anfibola+ carbonato). La matriz corresponde principalmente a vidrio devitrificado, que permite atribuir esta formación a una cristalización subvolcánica. **Edad.** Se realizó una datación U-Pb en circones, obteniéndose una edad de 262.9±2.0 Ma (Pérmico Medio).

- Formación Augusta Victoria (Tand) (Paleoceno-Eoceno Temprano).

(Richards, et al., 1999)

Distribución y relaciones de contacto. Principalmente en el sector SW del rajo Escondida, corresponde a la roca de caja del complejo subvolcánico mineralizador del yacimiento Escondida. Es sobreyacida por gravas con horizontes de volcanismos ácidos con algo de meteorización y se pone en contacto en su base, con las formaciones El Profeta y Santa Ana por medio de una inconformidad. **Litología.** Corresponde a una intercalación de volcanismo andesítico y felsítico con sedimentación arenosa y calcárea. La roca se caracteriza por ser de color gris oscuro, pardo verdoso y pardo amarillento, producto de la alteración biotítica, clorítica y sericita-arcilla. **Caracterización.** Rica en fenocristales de plagioclasas y clinopiroxenos insertos en una matriz fina de feldespatos. Cristales porfídicos de hasta 2 mm, corresponden principalmente a plagioclasas alteradas

a arcillas. Los cristales máficos están representados primordialmente por flogopitas (Mg-biotitas) y, en menor grado, hornblenda, los que se ven afectados por una intensa alteración a biotita secundaria y débil cloritización. La masa fundamental es afanítica, en cuyos intersticios abunda biotita secundaria, parcialmente alterada a clorita y, en ocasiones, alterada a sericita y arcillas (caolinita y montmorillonita), adquiriendo un color más bien blanquecino (Contreras, 2006). **Edad.** Se reportan edades K - Ar de 55.0 ± 1.4 Ma en biotitas, consistente con edades Paleocenas - Eocenas.

4.2.2.2 Unidades Intrusivas:

El principal cuerpo mineralizador en Escondida corresponde al Complejo Intrusivo Feldespático Escondida (CIFE). Ésta unidad es cortada por un domo riolítico y también por diques monzoníticos estériles en dirección NW. Richards, et al., (1999) postulan un fraccionamiento desde dioritas que intruyen el sector y que estarían asociadas a alteraciones más jóvenes, en el cuál el pórfido riolítico representaría una fase final de diferenciación. Además, se presentan brechas intrusivas asociadas al stock Escondida, que forma parte del CIFE y una brecha de contacto entre Augusta Victoria y el domo Riolítico.

- Complejo Intrusivo Feldespático Escondida (CIFE) (Tqfp) (Eoceno – Oligoceno)

Litología y Ditrribución. Veliz, (2004) define como Complejo Intrusivo Feldespático Escondida, a un grupo de intrusivos que muestran una variación textural y composicional, pero que forman parte de un mismo sistema. Éste tiene rocas de composición intermedia, variando de monzonitas a dioritas (Camus I., 2003). Esta unidad se encuentra intruyendo las andesitas de la Formación Augusta Victoria, al Pórfido Riolítico y diques dacíticos; además presenta una dirección preferencial NW. **Caracterización.** Presenta entre un 60% y un 40% de fenocristales correspondientes a ortoclasa, plagioclasa, biotita, cuarzo, todos subredondeados subhedrales a euhedrales de 1 a 5 mm. Plagioclasas corresponden entre 60-70% de los fenocristales desde oligoclasa a andesina. Ortoclasa está entre 20 y 30% de 0.5 a 3 mm. Biotita y hornblenda se presentan con diámetros entre 0.5 y 1.5 mm y corresponden entre 3-5%, con un predominio de biotita, que suele estar cloritizada. Los cristales de cuarzo presentan un tamaño entre 0.5 y 3 mm y su

porcentaje es variable de 1 a 6%. La masa fundamental felsosídica se presenta entre un 60 y 40% y está compuesta por cristales menores a 0.5, principalmente plagioclasa, ortoclasa, cuarzo y biotita (Veliz, 2004). **Edad.** De acuerdo a Richards, et al., (1999) y Padilla G., et al., (2004), se le asigna a este cuerpo una edad de $37,9 \pm 1.1$ Ma, obtenida mediante dataciones U-Pb en zircones, lo que se relaciona con lo descrito anteriormente en la descripción regional de los pórfidos dacíticos del Eoceno – Oligoceno con edades Ar - Ar. También, Richards, et al., (1999) evidencian herencia paleozoica en este pórfido, pues encuentran edades U - Pb en núcleos de circones de entre 360 y 320 Ma.

- Pórfido Riolítico (Tqfp) (Eoceno – Oligoceno)

Litología. Se presenta como un cuerpo intrusivo hipabisal con distribución restringida. Petrográficamente esta unidad se describe como rocas de color gris claro con fenocristales de plagioclasa. **Caracterización.** Según Richards, et al., (1999) éste cuerpo presenta una mayor cantidad de fenocristales de cuarzo y de mayor tamaño que el CIFE y escasa mineralización, además de alteración sericítica débil (Richards, et al., 2001), con leve argilización con la presencia de montmorillonita en feldespatos. El principal mineral máfico que se observa es biotita de carácter subhedral y diámetro menor a 2 mm. **Distribución.** Aflora principalmente en el sector NE y SE del rajo Escondida dónde se encuentra intruyendo al CIFE y a la Formación Augusta Victoria. Presenta una geometría de domo. **Edad.** Padilla G., et al., (2004) analiza circones del pórfido Riolítico e ignimbrita Escondida obteniendo edades de 32.6 ± 2 Ma y edades K - Ar en biotita de 34.7 ± 1.7 Ma. También, Richards, et al., (1999) evidencian herencia paleozoica en este pórfido, pues encuentran edades U - Pb en núcleos de circones de (265 ± 21 Ma).

4.2.2.3 Brechas Magmáticas – Hidrotermales:

Las brechas constituyen la unidad de roca que concentra la mayor cantidad de mineral, tanto de mena como de ganga. En el yacimiento se las reconoce afectando a todas las unidades con excepción de las gravas. Se desarrollan en el interior de las unidades preexistentes, o bien, en las zonas de contactos por intrusión. Equivalen aproximadamente al 5% del total de las rocas del yacimiento y de acuerdo al tipo de

relleno y matriz que contienen, se han agrupado en dos tipos: las de origen hidrotermal y las de origen ígneo (Veliz, 2004).

4.2.2.4 Unidades no consolidadas (Gravas):

Corresponde a una secuencia de sedimentos continentales (areniscas y brechas sedimentarias) mal a moderadamente consolidadas, de color pardo-rojizo y gris blanquecino y compuesta por fragmentos polimícticos, mal seleccionados, angulosos a subangulosos, con tamaños variables milimétricos a decimétricos. Presenta una matriz, de proporción variable, compuesta por detritos tamaño arena y cemento correspondiente a yeso, carbonatos y sales indeterminadas. Su disposición es subhorizontal y sobreyace en inconformidad a todas las unidades antes mencionadas (Veliz, 2004).

4.2.3 Evolución de Alteraciones:

Este pórfido tendría una evolución de carácter magmático a hidrotermal sin influencia de aguas meteóricas entre 36 y 38 Ma atrás, y otra evolución con influencia de aguas meteóricas, desarrollando un alteración argílica supérgena, entre 36 y 34 Ma. Además se observa un posterior enriquecimiento supérgeno y formación de sulfuros enriquecidos en el Mioceno medio (16 Ma) (Sillitoe & McKee, 1996).

Asociadas a la evolución hipógena de este yacimiento y argílica supérgena se reconocen 3 etapas principales:

4.2.3.1 Etapa 1:

Dominada por 2 eventos de alteración hidrotermal, a partir de la intrusión del CIFE. El primer evento se registra en la silicificación del contacto de la unidad volcánica Augusta Victoria con el intrusivo (Padilla G., et al., 2001). Se presenta biotitización de ferromagnesianos y masa fundamental con menor clorita y sericita. En el CIFE se registra la presencia de feldespato potásico y magnetita en vetillas, además de biotita, sericita, cuarzo, anhidrita y albita y apatito diseminados. La cantidad de sulfuros en la andesita es menor al 0.5%, por lo que la ley no supera el 0.2%wt Cu. El 90% de los sulfuros corresponde a calcopirita entre 20 y 600 μm y 10% a bornita menor a 100 μm (Padilla G., et al., 2001). La magnetita es menor a 60 μm , disminuyendo su cantidad con la presencia

de feldespato. Esta alteración presenta una argilización de los feldespatos, con caolinita y montmorillonita en Andesita y montmorillonita en el CIFE.

El segundo evento se asocia a la presencia de un halo de alteración propilítica con la presencia de grosularia (Ca-granate) alrededor de la alteración potásica central, generando destrucción de texturas en la alteración potásica por la presencia de epidota, montmorillonita y albitización de los feldespatos, junto con cloritización de biotitas y esparcimiento de vetillas de carbonatos con ceolitas. Debido a la presencia de pirita, la ley no supera el 0.1% Cu (Padilla G., et al., (2001); Romero, et al., (2010)). Esta alteración está delimitada por el domo riolítico. Padilla G., et al., (2004) sugieren que la edad de esta etapa de alteración está entre 34 ± 3.6 y 31.0 ± 2.8 Ma, por lo que el desarrollo de la alteración sería prolongado, asociado a un lento enfriamiento del pórfido Escondida. Junto a esta etapa se distinguen principalmente distintas vetillas tipo A, según Gustafson & Hunt, (1975), las cuales corresponden a: (1) cuarzo + feldespato (ortoclasa) \pm biotita \pm anhidrita \pm magnetita \pm calcopirita \pm bornita, presentes en la zona NW del rajo, con longitud menor a 10 cm y discontinuas, de bordes irregulares y espesor entre 1 mm y 2 cm; (2) vetillas de cuarzo + feldespato \pm biotita \pm anhidrita, con halo de feldespato potásico de entre 1 mm y 3 cm y bordes irregulares; (3) Vetillas de cuarzo continuas sin halo, con mayor presencia en rocas intrusivas, irregulares, pero bien definidas, largos de hasta 70 cm y espesor de 1 a 5 cm (Padilla G., et al., 2001).

4.2.3.2 Etapa 2:

Se distinguen 2 asociaciones principales en este evento. La primera con clorita + sericita verde, con mayor contenido de Fe y Mg (Sillitoe, (2010)). Principalmente en vetillas de clorita + sericita, con un espesor menor a 1 cm, escaso cuarzo, calcopirita y pirita, con leyes entre 0.4 - 0.6%, con una razón py:cpy = 3:1 y tamaño de grano entre 50 – 500 μ m. La molibdenita se presenta en un tamaño entre 10 μ m-1.5 mm. Esta alteración afecta principalmente a la andesita generando una alteración selectiva del feldespato a clorita + sericita y precipitación de clorita en fracturas. Hacia zonas más lejanas se observa un aumento de clorita versus sericita. Cerca de stock Escondida es más abundante la sericita; el ancho de esta zona varía entre 1-2 km. La segunda asociación sericita blanca + cuarzo se encuentra hacia zonas alejadas del pórfido, con presencia de

calcopirita, pirita y molibdenita y una ley entre 0.4-0.6%wt Cu, principalmente en vetillas <20 cm de largo y espesor entre 1-15, irregulares.

La molibdenita se presenta principalmente en esta etapa, diseminada y en vetillas, se encuentra en mayor cantidad en la zona de superposición de ambas asociaciones (Romero, et al., 2010). La zona de alteración principal de esta etapa se presenta en la zona SE del depósito, en el stock Escondida y en el contacto con la Andesita (Padilla G., et al., 2001). Edades de Ar-Ar en Padilla G., et al., (2004) sugieren una edad de alteración entre 32.5 a 31 Ma atrás.

4.2.3.3 Etapa 3:

Asociada a la intrusión del pórfido riolítico y riodacítico. La distribución de esta alteración es controlada por las zonas de fallas principales y el contacto con el pórfido riolítico, presentándose principalmente en la parte superior del yacimiento (Romero, et al., 2010). Isótopos de δO^{18} (Padilla G., et al., 2004) sugieren la influencia de aguas meteóricas en la formación de esta tercera etapa, con el desarrollo de una alteración argílica hipógena y supérgena con valores de T° inferiores a $270^\circ C$ y entre 100-150 bars de presión según estudios de inclusiones fluidas de Padilla G., et al.,(2004). Además se observa la presencia de 5 tipos de vetillas polimetálicas de 1 a 2 metros de largo. Su espesor varía entre 1 y 10 cm: (1) cuarzo+ pirita+ enargita± tenantita, (2) bornita+ calcopirita+ pirita, (3) esfalerita+ pirita ± digenita, (4) calcosina+ covelina y trazas de molibdenita, (5) pirita. De las anteriores, vetillas (1) a (4) se presentan con pirofilita y sericita, sin alunita y las vetillas de pirita (5) se presentan junto con alunita y sin pirofilita, evidenciando una mayor T° y profundidad según Sillitoe, (2010). Estudios de isótopos de S indican que vetillas de (1) a (3) presentarían lixiviación de sulfuros y anhídrita de la etapa A caracterizando la alteración argílica hipógena avanzada con caolinita+ dickita+ pirofilita+ alunita+ cuarzo± diásporo± andalusita± corindón y vetillas polimetálicas (Romero, et al., 2010), los cuales podrían re-precipitar en la vetillas (4) como sulfuros y alunita, junto con ilita y caolinita. Esta recirculación podría asociarse a la intrusión tardía de los pórfidos dacíticos y riodacíticos, también relacionada con una reapertura de vetillas. Por otra parte Padilla G., et al., (2001), observa que dónde las vetillas tardías cortan las alteraciones anteriores se genera un aumento de ley a 1%, probablemente por

mayor inclusión de Cu al sistema o su removilización. Padilla G., et al., (2004) presentan edades K-Ar en biotita de (33.7 ± 2.6) para esta alteración, asociada a la intrusión del pórfido Riolítico.

En el Mioceno Medio, hace 16 Ma (Sillitoe & McKee, 1996), una cuarta etapa de alteración y enriquecimiento supérgeno habría ocurrido desarrollando un perfil típico, con una zona de óxidos e hidróxidos de hierro, una zona lixiviada, una de zona óxidos de cobre y otra de sulfuros de cobre enriquecidos, alcanzando una extensión areal de 20 Km² (Camus I., 2003).

La zona de enriquecimiento en Escondida varía entre escasos mts y 400 mts de espesor con un límite irregular y una extensión areal de 6 Km². Ocurre como disseminaciones y vetilleo de calcosina, covelina y menos digenita e idaita reemplazando a pirita, calcopirita y bornita primarias. Calcosina ocurre en toda la capa, pero covelina y digenita ocurren en la parte media y aumentan hacia el fondo. La ley varía de 0.3% a 2%, pero puede alcanzar el 3.5%, asociada a un mayor stockwork de la parte hipógena con alteración cuarzo-sericita y argílica sobreimpuestas a la alteración potásica. Zonas de enriquecimiento más anchas se ubican bajo una capa de hematita, en cambio zonas de enriquecimiento más delgadas se encuentran bajo una capa de jarosita, goethita es más abundante en la zona oeste del yacimiento.

El límite inferior de la zona lixiviada se encuentra desde unos metros a 200 mts bajo la superficie, sobre la zona de óxidos de cobre. El cobre varía entre 100 a 600 ppm, y el Mo entre 10 y 480 ppm. La zona de Óxidos de cobre presenta brocantita, antlerita y menores cantidades de atacamita, crisocola, malaquita, azurita, pseudomalaquita, libetheita, turquesa, cuprita, cobre nativo, copper wad, tenorita y almagrado (sulfohidróxidos de Cu y Fe; Romero, et al., (2010)). Los óxidos se presentan principalmente en fracturas de la andesita con alteración de biotita y clorita + sericita, éste enriquecimiento se encuentra también en el stock Escondida, pero es menos importante, con una ley que varía entre un 0.2% a 1.5%wt (Camus I., 2003).

V. Análisis Exploratorio de Datos

El análisis exploratorio de datos consiste en analizar las bases de datos generadas. A continuación se detalla primero el análisis realizado con las bases de mapeo y luego con las de mineralogía. La codificación de unidades se observa en el Anexo C.

5.1 Mapeo versus Parámetros metalúrgicos:

5.1.1 Mapeo versus Recuperación Rougher:

Se analizan los datos de mapeo versus sus recuperaciones, tanto por litología, mineralización y alteración. Se observa que las recuperaciones más bajas se presentan en las alteraciones potásica biotítica (30) y cloríticas (40's). En las alteraciones sericiticas (50's), potásica feldespática (31) y argílicas (60's) son mayores (Figura 23), presentando además leyes de Cu más altas.

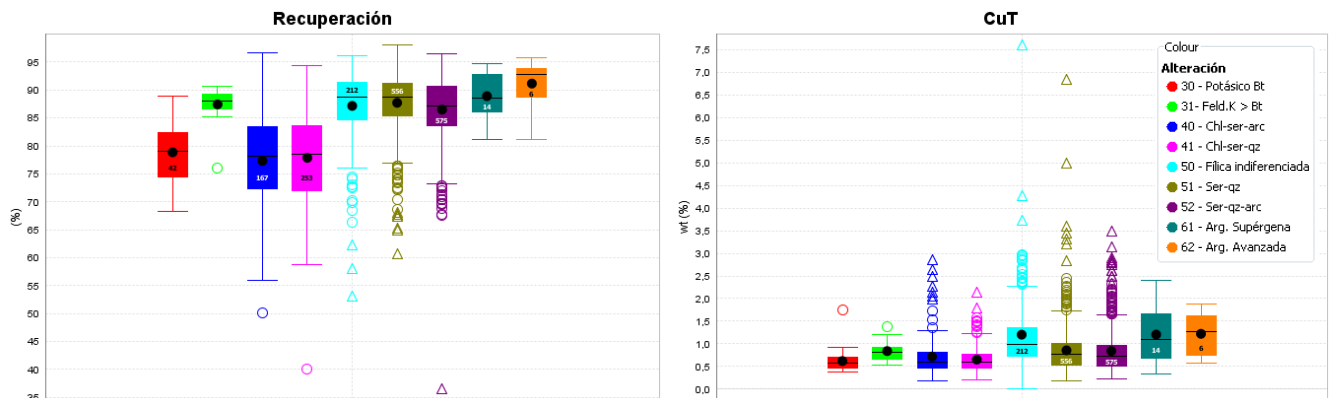


Figura 23: Comparación Alteración-Recuperación, Alteración-CuT.

Posteriormente, si se agrupan los datos de recuperación por litología, se observa que este parámetro es mayor en los pórfidos que en la andesita (87% pórfido y 80% andesita); al igual que la ley de Cu (Figura 24).

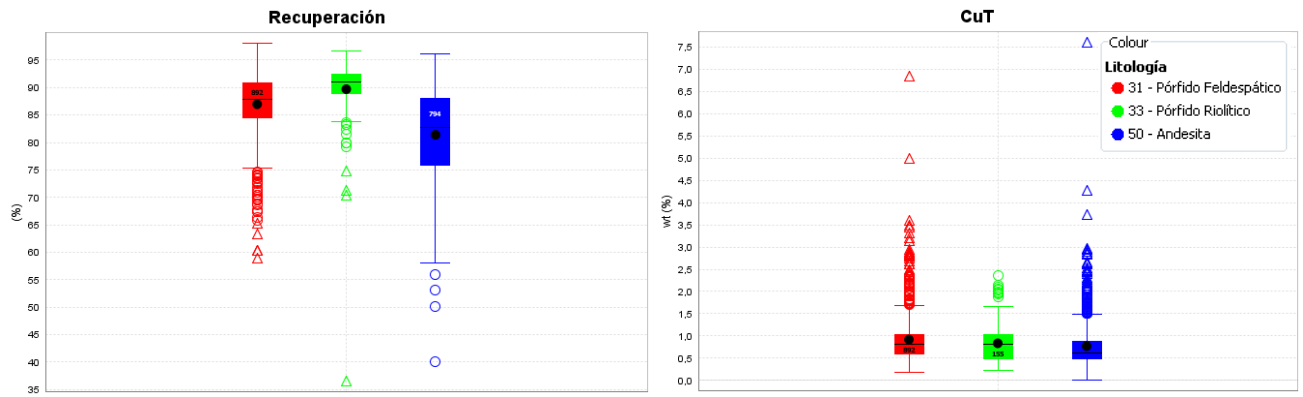


Figura 24: Comparación Litología-Recuperación, Litología-CuT.

En cuanto a la mineralización, la recuperación y ley de Cu son levemente mayores hacia la zona enriquecida (50's) (Figura 25).

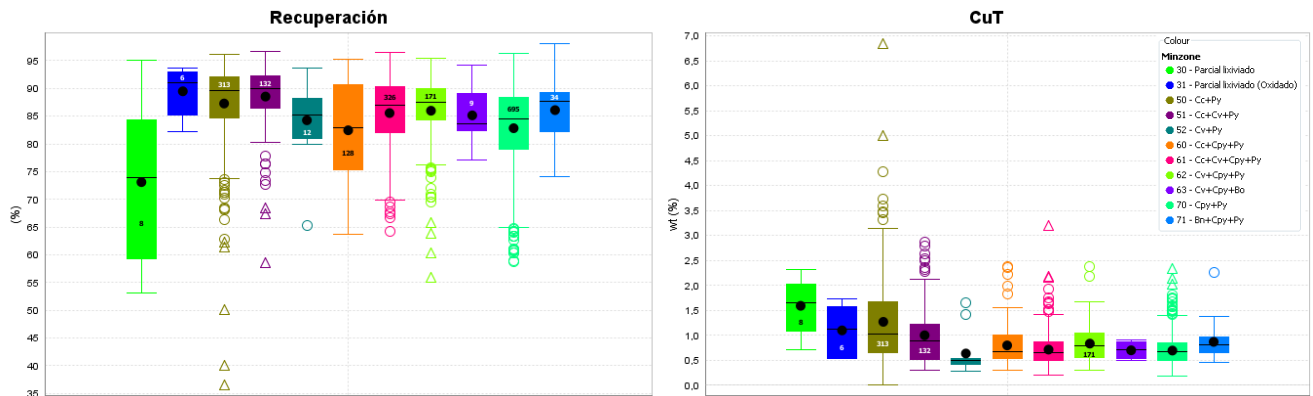


Figura 25: Comparación Minzone-Recuperación, Minzone-CuT.

Se observa que cada uno de los parámetros geológicos tiene una influencia en la recuperación y ley de Cu, por lo que se realiza un análisis detallado del cruce de las variables categóricas de litología-alteración-mineralización, usando como parámetro principal la litología. Este análisis se describe a continuación y se detalla en el Anexo D:

- 1) De los 892 datos correspondientes a pórfido feldespático, se distinguen 2 patrones de disminución de la recuperación, de la alteración 31 a la 41 y de la 50 a la 52 (Figura 26). Se presentan mejores recuperaciones y leyes en las alteraciones 50's y 61 (Anexo D). En cuanto a la minzone, se observa una mejor recuperación en las zonas 60's de leve enriquecido en todas las alteraciones, a excepción de la

alteración 52, en la cual se obtiene una mayor recuperación en el alto enriquecido (Anexo D).

- 2) El pórfido riolítico presenta una buena recuperación, muy similar en ambas alteraciones (51 y 52), con una mejor recuperación en zonas de enriquecimiento leve (60's) (Anexo D).
- 3) En los 795 datos de la Andesita, se presenta una menor y más variable recuperación que en los pórfidos, con un máximo en 96.1% y un mínimo cercano al 40%. Se observa una clara tendencia de mejor recuperación hacia las alteraciones fílicas – argílicas (50's – 60's). En cuanto a la ley de Cu, no se observa mucha diferencia, siendo esta levemente mayor hacia las alteraciones argílicas. Se favorece la recuperación de zonas de enriquecimiento leve, mientras que en la alteración 52, además se recupera el primario (Anexo D).

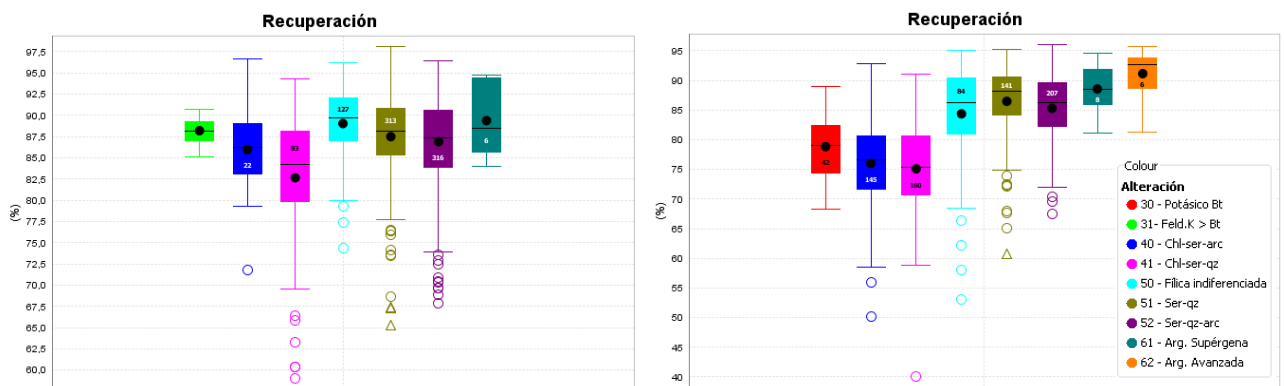


Figura 26: Recuperación según alteración. (Izq.) Pórfido Feldespático. (Der.) Andesita.

A pesar de que la recuperación es buena en la mayoría de las unidades, en las alteraciones 50's se presentan muchos datos outliers. Por este motivo, se cree que la variabilidad de las asociaciones mineralógicas de algunas muestras es la responsable de causar efectos negativos sobre la recuperación, para lo cual se realiza un análisis de los datos de mineralogía cuantitativa.

5.1.2 Mapeo vs Parámetros Físicoquímicos:

Con los base de datos de y parámetros físicoquímicos de los ensayos de flotación, se realiza un análisis de tendencias para establecer si existen relaciones entre la geología y los resultados de recuperación rougher. Antes realizar el análisis es necesario realizar

una transformación de los datos de Eh, puesto que los datos en minera Escondida fueron medidos con un electrodo de Ag/AgCl y los resultados entregados en la modelación son con base en electrodo de referencia H⁺. Para esto, se realiza una conversión lineal válida para 25°C (Biblioteca Digital, s.f.) (48).

$$\text{Potencial (H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{)}(\text{mV}) = \text{Potencial (AgCl + e}^- \leftrightarrow \text{AgCl}^-)(\text{mV}) - 207 \text{ mV}$$

(48) Transformación Lineal electrodos.

Si se observan los parámetros fisicoquímicos por litología, se distingue que el tiempo de molienda es levemente mayor en el pórfido riolítico. El pH post molienda es mayor en la andesita y por lo tanto presenta un menor consumo de cal para alcanzar el pH 10. En cuanto al Eh final (post NaSH), se observa que este es levemente mayor en los pórfidos que en la andesita (Figura 27).

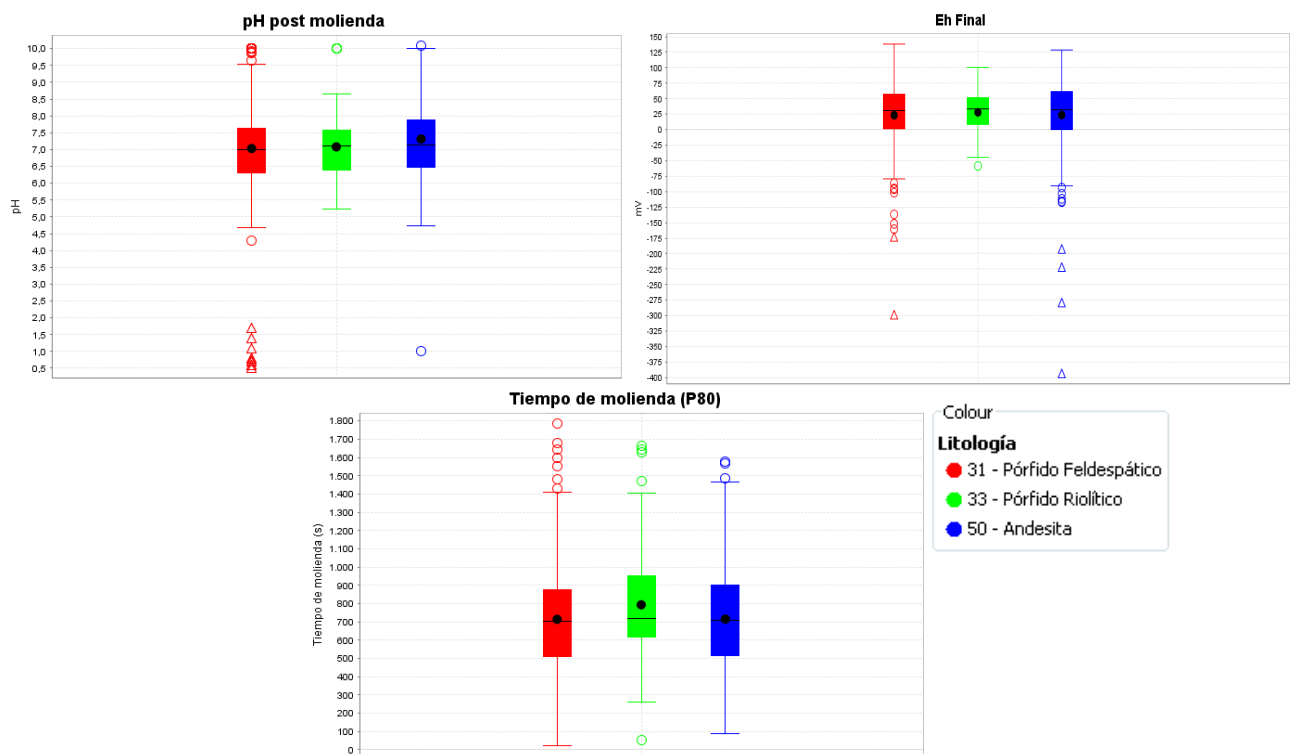


Figura 27: Parámetros fisicoquímicos distribuidos según litología.

Al separar más los datos, ahora distribuidos según litología y alteración. Se distingue que el tiempo de molienda (Figura 28), es bastante similar para todas las alteraciones.



Figura 28: Tiempo de molienda. (Izq.) Andesita. (Der.) Pórfido Feldespático, distribuidos por alteración.

En la Andesita, los tiempos de molienda son levemente mayores en las alteraciones 30 y 41 (potásico y chl-ser-qz), mientras que en el pórfido en las alteraciones argílicas (60's) y el potásico feldespático (31). En ambas litologías la mediana y la media se encuentran cercanas a 750 s o 12.5 min, tiempo utilizado para realizar el modelo hidroquímico posteriormente, en el Capítulo VI.

Si se observa el Eh final e inicial en la Figura 29, el resultado es cercano a los 30 Mv, siendo levemente mayor el Eh final. Sin embargo, es levemente mayor en las unidades fílicas (50's) en ambas litologías. En la andesita se observa que en las alteraciones 30 y 41, el Eh alcanzado es más bajo, unidades que además presentan un tiempo mayor de molienda (Figura 28).

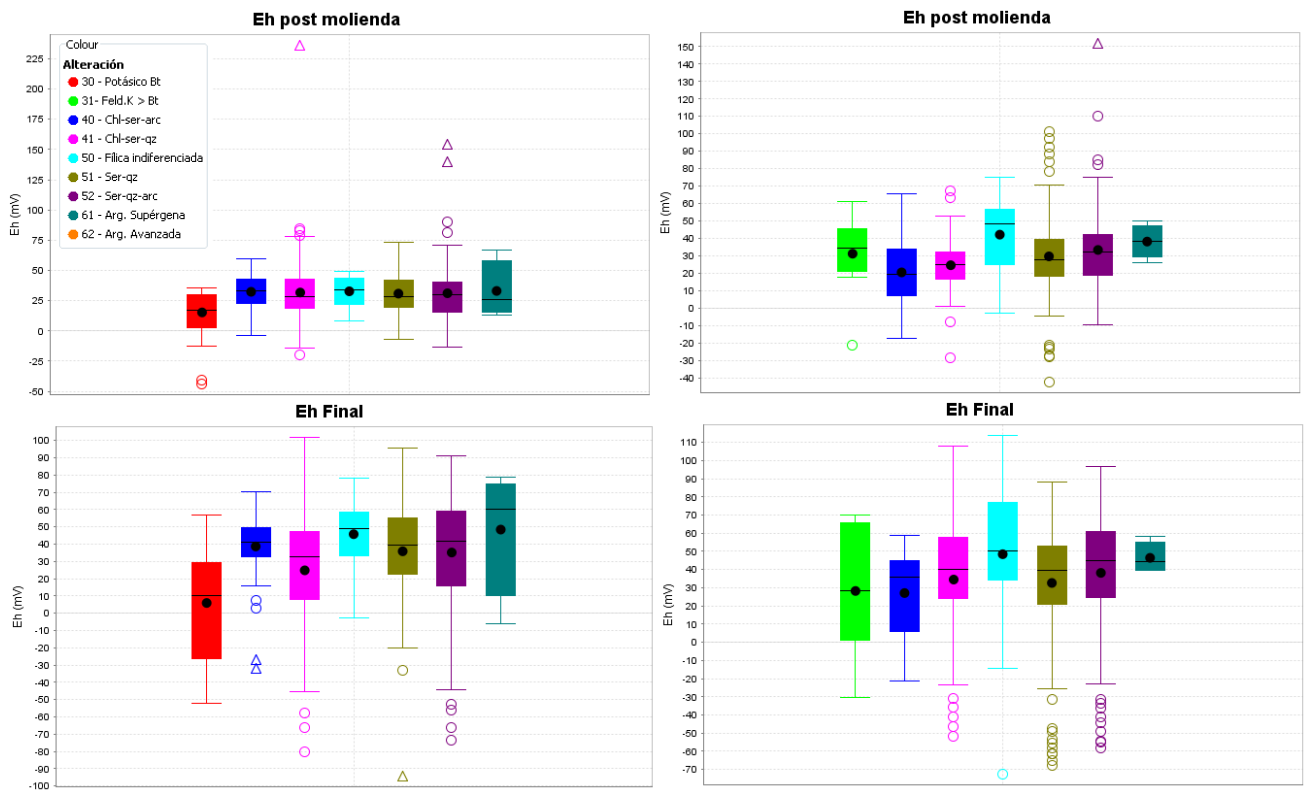


Figura 29: Eh post molienda y final post acondicionamiento (Izq.) Andesita. (Der.) Pórfido Feldespático.

En la Figura 30, se observa que el pH post molienda es 7.5 en promedio. Algunas alteraciones (30, 50, 41) en la Andesita y (41 y 50) en el Pórfido presentan un pH levemente más elevado al final de la molienda. En cuanto al consumo de cal, las unidades que presentan mayor pH, son aquellas que requieren menor cal para aumentar su pH

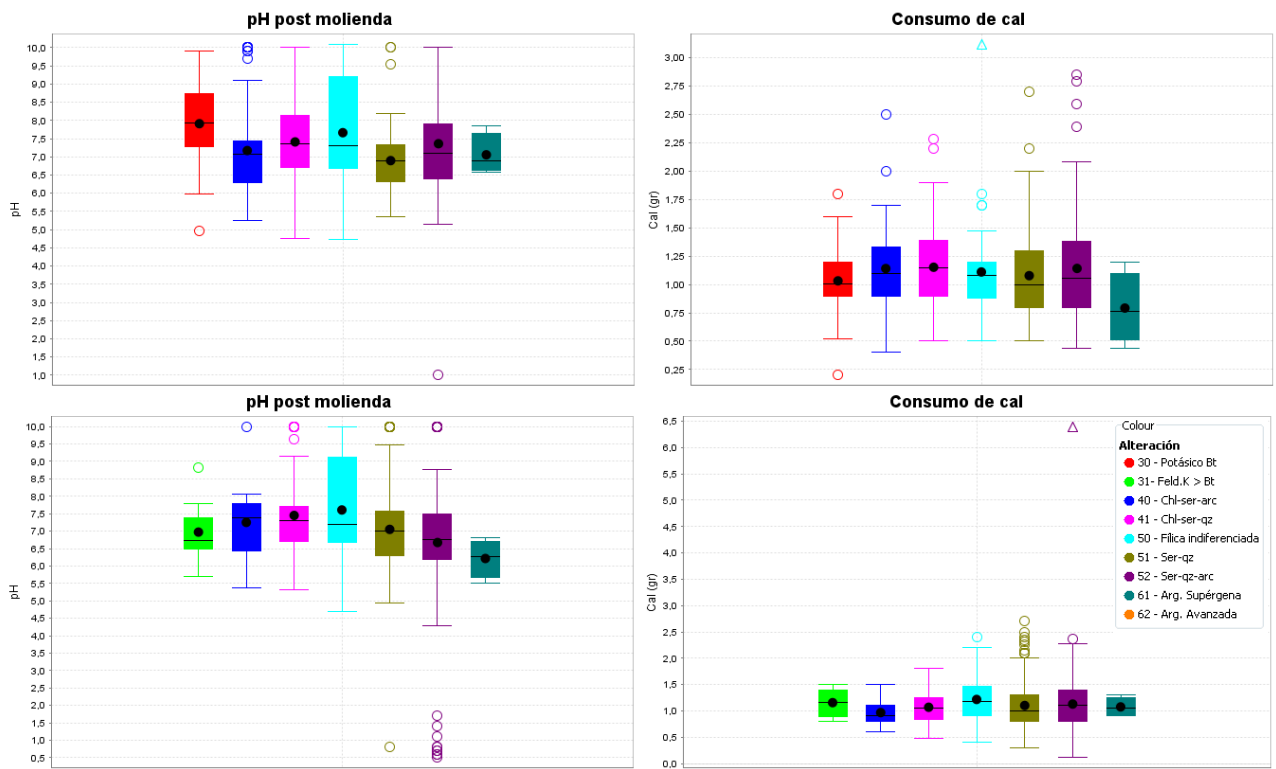


Figura 30: pH post mollienda y consumo de cal. (Arriba) Andesita. (Abajo) Pórfido Feldeespático.

En el pórfido riolítico, los resultados son muy similares, siendo el Eh post mollienda levemente mayor en la alteración 52 (Ser-qz-arc) (Figura 31).

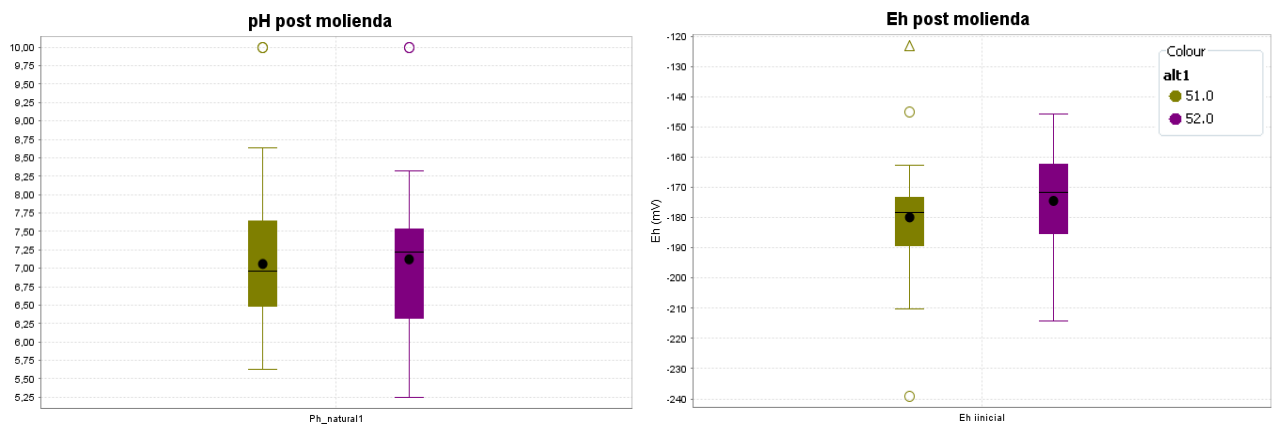


Figura 31: Parámetros fisicoquímicos post mollienda, pórfido riolítico.

A modo de resumen, se observa una mayor diferencia en los parámetros fisicoquímicos de las alteraciones de la andesita. El tiempo de mollienda es mayor en las

alteraciones 30 y 41, mientras que se obtiene un menor Eh y mayor pH, en la alteración 50.

En el pórfido feldespático, los tiempos de molienda aumentan desde la alteración 40 a la 50 y luego disminuyen hacia la alteración 60, con el mismo comportamiento en el Eh y pH. En el pórfido riolítico es mayor el Eh y pH de la alteración 52.

5.2 Caracterización de Alteraciones:

Como se observa en el título anterior, las unidades mapeadas presentan una gran variabilidad tanto en su recuperación como en los parámetros fisicoquímicos medidos en los tests. Por este motivo, se utiliza los datos QEMScan (77 datos) y XRD (40 datos) para tratar de caracterizar las alteraciones; sin embargo, la cantidad de datos no es representativa como para determinar si cada alteración presenta una mineralogía uniforme y representativa de la unidad que se mapea. Por lo que sólo se definen unidades para el modelo y en ningún caso una mineralogía por alteración extrapolable para el yacimiento.

5.2.1 Análisis XRD:

El objetivo del análisis de los datos de difracción de rayos X es conocer que politipos de micas están presentes en cada alteración, además de comparar la composición mineralógica detectada en el QEMScan.

5.2.1.1 Calidad de los datos:

Se realiza un análisis estadístico exploratorio de la distribución de los minerales en las distintas litologías y alteraciones.

Como se cuenta con algunos duplicados, se realiza una verificación de la calidad de los datos de difracción de rayos X, observándose mayores diferencias en algunos minerales que en otros (Tabla 10).

Tabla 10: Cuadro de calidad de datos XRD.

Diferencia	Minerales
<10%	Cuarzo, sanidina 0.07Na, natroalunita, moscovita, piritita, calcopiritita
10 – 25%	Anortita, anortoclasa, sanidina 0.05K, andesina 0.05Na, alunita, caolinita, pirofilita 1T, rutilo, covelina, digenita.
>25%	Albita, andesina 0.84Na, clinocloro, pirofilita 2M, calcosina, bornita, molibdenita.

Los minerales identificados con XRD difieren de los identificados con el QEMScan, siendo necesaria la comparación de los datos de ambos instrumentos. Se identifican mayores diferencias en los tectosilicatos cuarzo, plagioclasas y albita; y en algunos filosilicatos como moscovita, caolinita y clorita (Apéndice A).

Al sumar las cantidades de sanidina y anortoclasa calculadas por XRD, los resultados son muy similares a los calculados por el QEMScan para feldespato potásico, posiblemente pues el QEMScan reconoce los minerales por su composición química y no por su estructura, por lo que al ser ambos feldespatos potásicos, serían clasificados en la misma categoría en el QEMScan.

El resto de los tectosilicatos, presentan diferencias importantes entre QEMScan y XRD (Apéndice A), las que pueden deberse a que exista una cierta proporción de estos que se encuentren con una estructura amorfa y no sean identificables vía XRD. Por otro lado, las micas pueden presentarse interestratificadas (moscovita/illita, clorita/esmectita, etc), por lo que su identificación tampoco es sencilla por medio de este método, generando errores, lo que hace más difícil la calibración del instrumento para estos minerales como se observa en la Tabla 10.

Con los datos comparados, es posible realizar el análisis exploratorio de la mineralogía.

5.2.1.2 Análisis Exploratorio:

Los resultados del análisis de datos XRD, indican que el pórfido feldespático presenta una mayor cantidad de minerales contenedores de aluminio (moscovita, pirofilita, caolinita y alunita) en las alteraciones 50's que en las 40's. Además, en la alteración 52, se observa una gran cantidad de pirofilita del tipo 2M. Albita y feldespato potásico son mayores en alteraciones 40's (Anexo E). En cuanto a los sulfuros predominantes en cada tipo de

alteración, se observa que hay un aumento de la cantidad de calcopirita hacia las alteraciones 50's (Figura 32), mientras que la calcosina y covelina se mantienen casi constantes en todas las alteraciones.

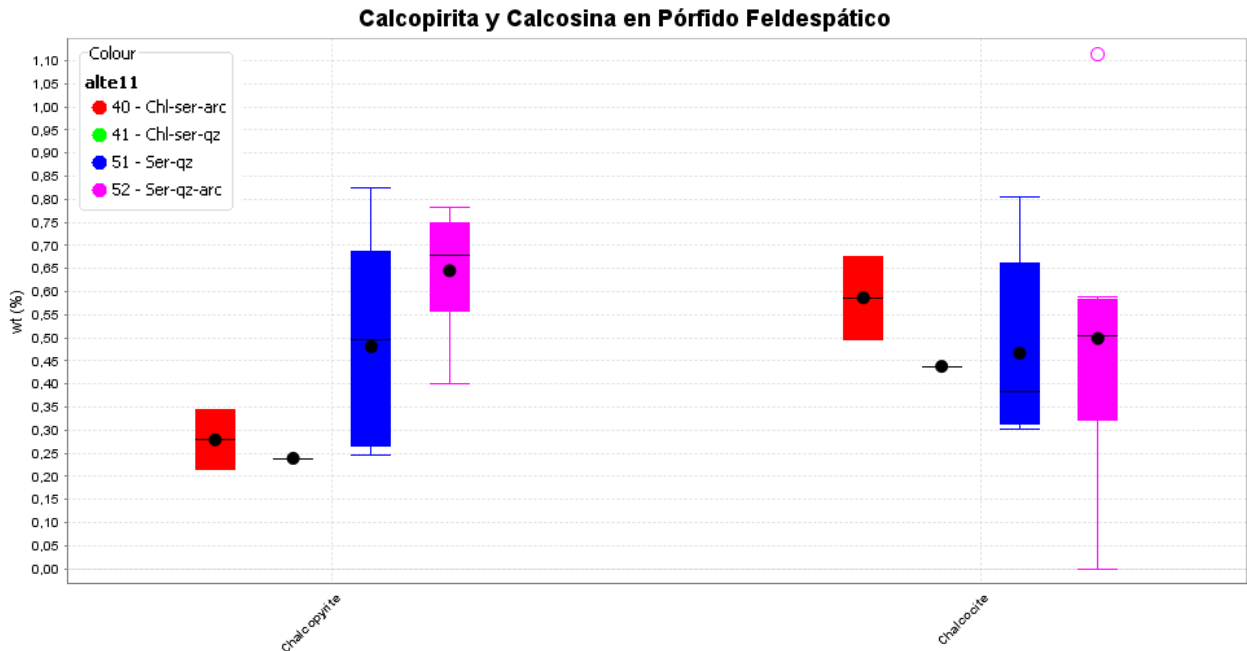


Figura 32: Porcentaje en peso de calcopirita y calcosina en Pórfido Feldespático.

En la andesita, hay escasa variación de la cantidad de moscovita en las alteraciones, siendo levemente menor en la alteración 41 (Chl-qz-arc). A diferencia del pórfido, la pirofilita es mayor en las alteraciones 40's y 52. La caolinita y alunita, minerales característicos de alteración argílica, se encuentran en mayores proporciones en las alteraciones 50's (Anexo E). En cuanto a los sulfuros, se observan mayores cantidades de calcosina y calcopirita en las alteraciones 40, 41 y 52 y menor contenido en la 51, al igual que la pirofilita. La covelina en cambio, se encuentra en mayor cantidad en la alteración 51. La alteración 41 es la que presenta mayor molibdenita (Figura 33).

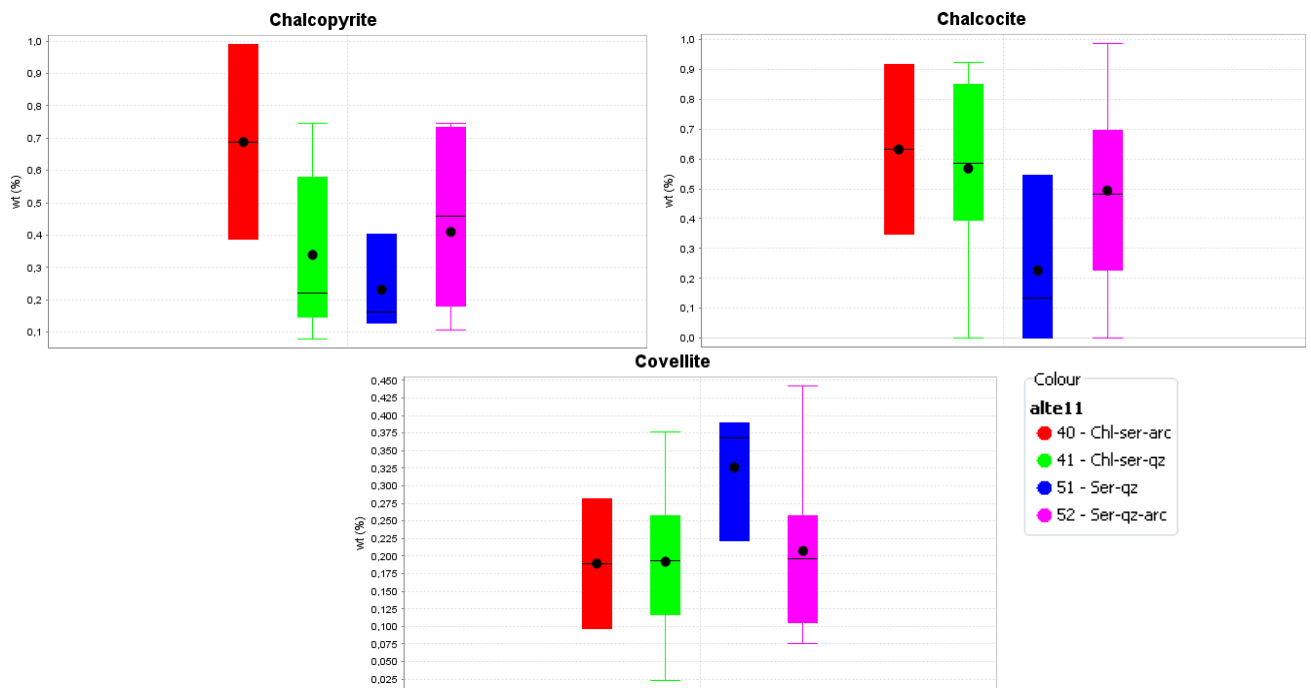


Figura 33: Proporción de sulfuros según alteración en datos XRD en Andesita.

El pórfido riolítico, no permite establecer con certeza la mineralogía XRD, dado que el número de muestras es muy bajo (3), pero se observa que existe un mayor enriquecimiento en la alteración 52, junto con mayor albita y pirofilita 2M. La alunita es mayor en la alteración 51 (2% natroalunita y 0.5% de alunita). En cuanto al feldespatos, se presenta mayor cantidad en la alteración 52, principalmente andesina rica en potasio.

Con este análisis es posible notar que el QEMScan muestra algunas diferencias en la composición mineralógica de las mismas alteraciones en la Andesita y los Pórfidos.

En la Andesita, las alteraciones con mayor cantidad de pirofilita 2M, son las 40's, junto con la 52, a diferencia de los pórfidos dónde es mayor en las alteraciones 50's.

Caolinita y Alunita, característicos de alteración argílica son mayores en las alteraciones 50's en todas las litologías, especialmente en la alteración 51.

En cuanto a los sulfuros, en el pórfido feldespático es mayor la cantidad de sulfuros primarios en las alteraciones 50's, siendo los sulfuros secundarios similares en todas las alteraciones. En la Andesita, las proporciones de calcosina y calcopirita son similares en todas las alteraciones, sin embargo la 51 que presenta mayor cantidad de covelina.

Luego, las alteraciones de mayor temperatura en la andesita corresponderían a las 40's, seguida de la alteración 52, la alteración 51 tendría un componente más argílico. En el pórfido feldespático, la pirofilita estaría presente en mayor cantidad en las alteraciones 50's, sobre todo en la alteración 52, siendo esta de mayor temperatura. Además, la mayor cantidad de covelina, alunita y caolinita en la alteración 51 también indicarían un componente más argílico en esta unidad, al igual que en el pórfido riolítico.

5.2.2 Análisis QEMScan:

Con el QEMScan, al igual que con el XRD es posible caracterizar la mineralogía de las distintas alteraciones de cada litología. Sin embargo, la librería de minerales del QEMScan es mayor que la del XRD, por lo que el análisis es de mayor resolución.

5.2.2.1 Calidad de los datos:

La litología, alteración y zona mineralógica de cada muestra, se distribuyen de la siguiente forma (Tabla 11):

Tabla 11: Distribución de los datos de QEMScan según Litología y Alteración.

Litología	Alteración	N° de muestras
33	51	2
	52	4
	TOTAL	6
31	31	2
	40	2
	41	4
	50	2
	51	10
	52	13
	TOTAL	33
50	30	3
	40	6
	41	13
	50	1
	51	5
	52	10
	TOTAL	38

De la batería de minerales iniciales se descartan algunos que presentan una variación en la tercera cifra significativa y sus valores eran menores a 0.2%, utilizando finalmente una batería de 30 minerales para el análisis mineralógico (Tabla 12).

Tabla 12: Minerales QEMScan

Óxidos de Fe	Ilmenita	Rutilo	Corindón
Cuarzo	Ortoclasa	Albita	Plagioclasa
Msv/Sericita	Caolinita	Pirofilita	Clorita
Biotita	Hornblenda	Apatito	Esfeno
Calcita/CO3	Yeso	Pirita	
Alunita	Jarosita	Svanbergita	Fe-Al PO4
Calcocina	Covelina	Calcopirita	Bornita
Enargita/Tnt	Esfalerita	Molibdenita	

5.2.2.2 Análisis Exploratorio:

Se observa la distribución mineralógica de cada alteración en cada una de las litologías, con lo que se determina que la mayoría de las alteraciones, tanto en los pórfidos como en la andesita, presentan al menos 2 tipos de muestras (Figura 34). Unas de composición más clorítica, con mayores cantidades de clorita y biotita y otras fílica con mayor cantidad de arcillas, calcopirita y pirita. La única excepción corresponde a la Andesita con alteración 30 dónde se reconoció un tipo de alteración con bajas cantidades de tectosilicatos, sulfuros, moscovita y moderadas cantidades de biotita y clorita.

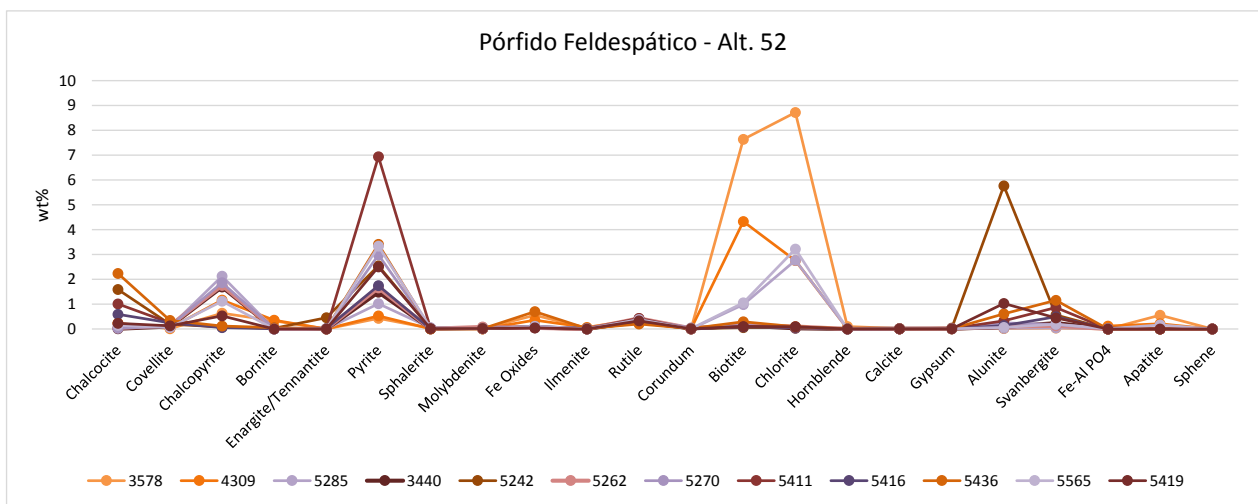


Figura 34: Composición mineralógica alteración qz-ser-arc en pórfido feldespático.

Dado que esta mineralogía no es representativa de cada alteración, probablemente por la escasez de muestras, se procede a reclasificar las muestras en función de la mineralogía.

- Reclasificación

Se utiliza el software ioGAS® para reclasificar las muestras y tener una distribución mineralógica clara, mediante unidades de composiciones mineralógicas bien definidas.

La nueva clasificación se realiza agrupando muestras de mineralogía similar usando algunos minerales guía. Trabajos anteriores como: Romero, et al., (2010); (Richards, et al., (2001); Richards, et al., (1999); Padilla G., et al., (2001); Townley, et al., (2012), se utilizaron como referencia. Como se observa en el título 5.1.1, la litología ejerce un control sobre la mineralogía y recuperación por lo que se utiliza como primer filtro.

Luego de la reclasificación de datos, se utiliza la mediana de cada mineral de cada grupo para obtener composiciones mineralógicas finales de las unidades a modelar.

- *Pórfido Feldespático*

Los datos del pórfido se clasifican según su cantidad de cuarzo, lo que marca diferencias en la cantidad de otros minerales. Existiendo una proporcionalidad directa con la moscovita e inversa con biotita, clorita, ortoclasa, albita y plagioclasa.

Utilizando la cantidad de clorita y biotita que contienen las muestras con menor cuarzo, se diferencia un grupo con mayor cantidad de biotita y clorita y otro con menor cantidad. Mientras que las unidades con alto cuarzo se separan en una unidad con baja caolinita y pirofilita y otra con altas cantidades de estos minerales (Figura 35).

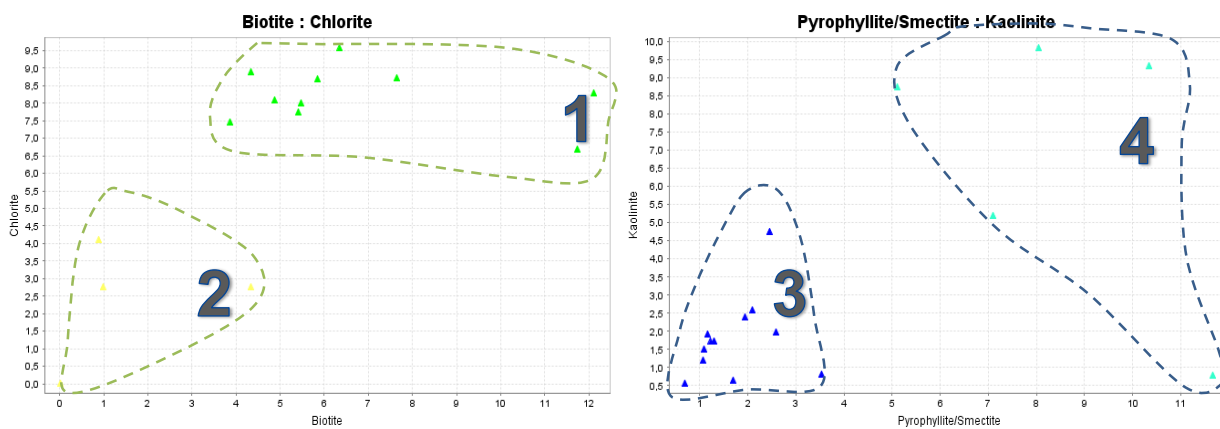


Figura 35: Separación de datos de Pórfido Feldespático.

Con estos parámetros se logra identificar 4 grupos mineralógicos correspondiendo la mayoría de los datos a las alteraciones 50, 51 y 52 (Tabla 13).

Tabla 13: Composición unidades definidas para Pórfido Feldespático.

Litología	Grupo	Cuarzo	Nº Datos	Clasificación Datos	Alteración Principal
Pórfido Feldespático	1	Bajo	10	Alt. 31: 1, Alt. 41: 2, Alt. 51: 6, Alt. 52: 1	60% Alt. 51
	2		4	Alt. 31: 1, Alt. 51: 1, Alt. 52: 2	50% Alt. 52
	3	Alto	12	Alt. 40: 1, Alt. 41: 1, Alt. 50: 1, Alt.51: 1, Alt.52: 8	67% Alt. 52
	4		5	Alt. 41: 1, Alt. 51+50: 3, Alt. 52: 1	60% Alt. 51+50

De las 4 unidades mineralógicas, las con mayor cantidad de datos corresponden a las unidades 1, 3 y 4, las cuales son utilizadas para el modelo. Se descarta la unidad 2 por su variabilidad mineralógica en las alteraciones y menor cantidad de datos. Se observa que la unidad 1 corresponde principalmente a la alteración 51, la 3 a la 52 y la 4 a la 51+50. Su composición se describe a continuación (Figura 36):

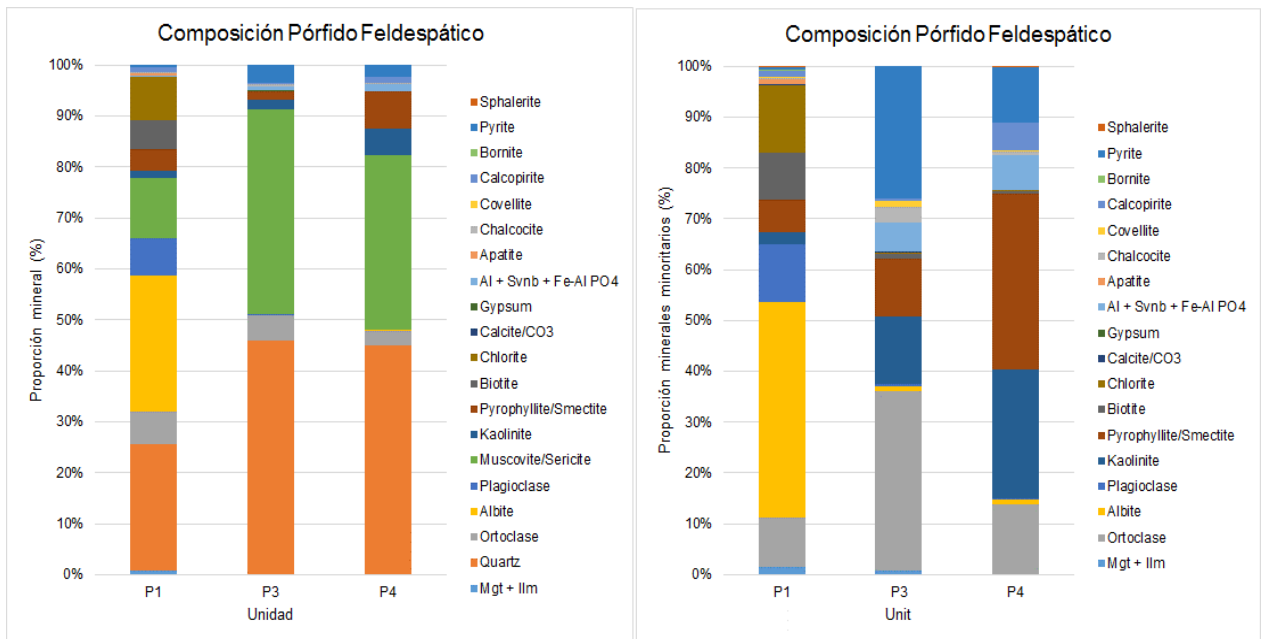


Figura 36: Composición Pórfido Feldespático. (Izq.) se observa la composición considerando todos los minerales. (Der.) Se extraen el cuarzo y la moscovita, para identificar de mejor forma los minoritarios.

De los gráficos anteriores se observa que la unidad 1 (Alt. 51) con menor cuarzo se describe como:

Unidad P1 (Alt. 51 – Ser-Qz)

- Cuarzo, albita, moscovita → 50%.
- Ortoclasa, plagioclase (anortita), clorita, biotita, pirofilita → ~25%.
- Caolinita, magnetita, apatito → 2%.
- Sulfuros < 2%, principalmente pirita.

Las unidades con mayor cuarzo corresponden a P3 y P4 y se describen como:

Unidad P3 (Alt. 52 – Ser-Qz-Arc)

- Cuarzo, moscovita → 80%.
- Ortoclasa, pirita (5%), pirofilita, caolinita (muy baja cantidad de arcillas) → 15%.
- 5% otros sulfuros (calcosina, covelina, escasa cpy) + alunita.

Unidad P4 (Alt. 50+51 – Ser-Qz + Indiscriminada)

- Cuarzo, moscovita → 75%.

- Pirofillita, caolinita → 12%.
- Ortoclasa → 4%.
- 6% sulfuros (principalmente pirita), calcopirita, alunita y covelina ~1% c/u.

Se observa que la unidad con mayor cantidad de pirita y sulfuros secundarios es P3 (Alt. 52) y con sulfuros primarios la unidad P4 (Alt. 51+50). Las arcillas también son mayores en la unidad P4, seguidas de las unidades P1 y P3. La única unidad que presenta una cantidad de biotita y clorita importante es la P1 (Alt. 51), junto con bajas cantidades de cuarzo y moscovita.

Es importante notar que la alteración 52 del pórfido, según los datos de QEMScan presenta muy baja cantidad de arcillas y mayor cantidad de sulfuros secundarios, al contrario del XRD. La alteración 51, se divide en una alteración con baja cantidad de arcillas, alta alunita y sulfuros primarios, como se observa en XRD y otra alteración con mayor pirofillita, presencia de clorita, biotita y baja cantidad de sulfuros.

En cuanto a la recuperación, se observa por lejos una mejor recuperación en la unidad P4, seguida de P1 y P3. Por lo tanto la alteración 51, en sus 2 grupos presenta una mejor recuperación, tal como se observa en los datos de mapeo. En ambos casos, con mayor recuperación en el leve enriquecido (Figura 37).

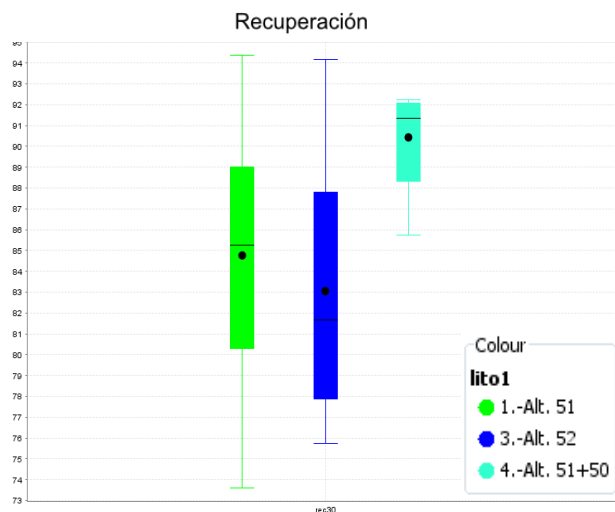


Figura 37: Nueva distribución de la recuperación, según separación de unidades. Se observa que la mejor recuperación se presenta en la unidad 4. Las unidades 1 y 3 presentan una recuperación más baja y variable.

- *Andesita*

Al igual que en el Pórfido Feldespático, en la Andesita se observa que la cantidad de cuarzo representaba un control importante sobre la cantidad del resto de los minerales. Por lo mismo, la primera clasificación de los datos se realiza utilizando este mineral como índice. Luego, se utiliza la cantidad de caolinita que contienen las muestras con menor cuarzo, logrando diferenciar un grupo con mayor cantidad de caolinita y otro con menor cantidad. Además, se distingue un grupo con mayor cantidad de feldespato. El resto de los datos con menor feldespato se diferencia según la cantidad de pirofilita que presentan, distinguiendo un grupo con mayor y otro con menor cantidad de pirofilita.

En las muestras con mayor cantidad de cuarzo se utiliza la sericita y pirofilita como minerales guía. Puesto que la cantidad de sericita que presentan estas muestras era >20% y >10% en el caso de la pirofilita, definiendo un grupo con mayor y otro con menor cantidad. De esta forma se definieron 7 unidades mineralógicas.

En la Tabla 14, se observa que la alteración 40 no presenta una cantidad de datos suficientes para establecer su composición mineralógica, puesto que sus datos se clasifican en distintas alteraciones. La alteración 52, presenta una división de los datos en 2 grupos diferentes. Las alteraciones 30, 41 y 51 son bien caracterizadas en un solo grupo.

Tabla 14: Composición Unidades definidas para Andesita.

Litología	Grupo	Cuarzo	N° Datos	Clasificación Datos	Alteración Principal
Andesita	1	Alto	8	Alt. 40: 2, Alt. 41: 1, Alt. 52: 5	63% Alt. 52
	2		10	Alt. 40: 2, Alt. 41: 5, Alt. 51:2, Alt. 52:1	50% Alt. 41
	3		4	Alt. 40: 1, Alt. 41: 2, Alt. 51:1	50% Alt. 41
	4	Bajo	2	Alt. 51: 2	100% 51
	5		6	Alt. 40:1, Alt. 41: 5	83% 41
	6		2	Alt. 30: 2	100% 30
	7		5	Alt. 50: 1, Alt. 52: 4	100% 52+50

En la Figura 38, se presenta la composición mineralógica de la andesita, al igual que en la litología anterior, se extraen la moscovita y el cuarzo, para observar los minerales minoritarios.

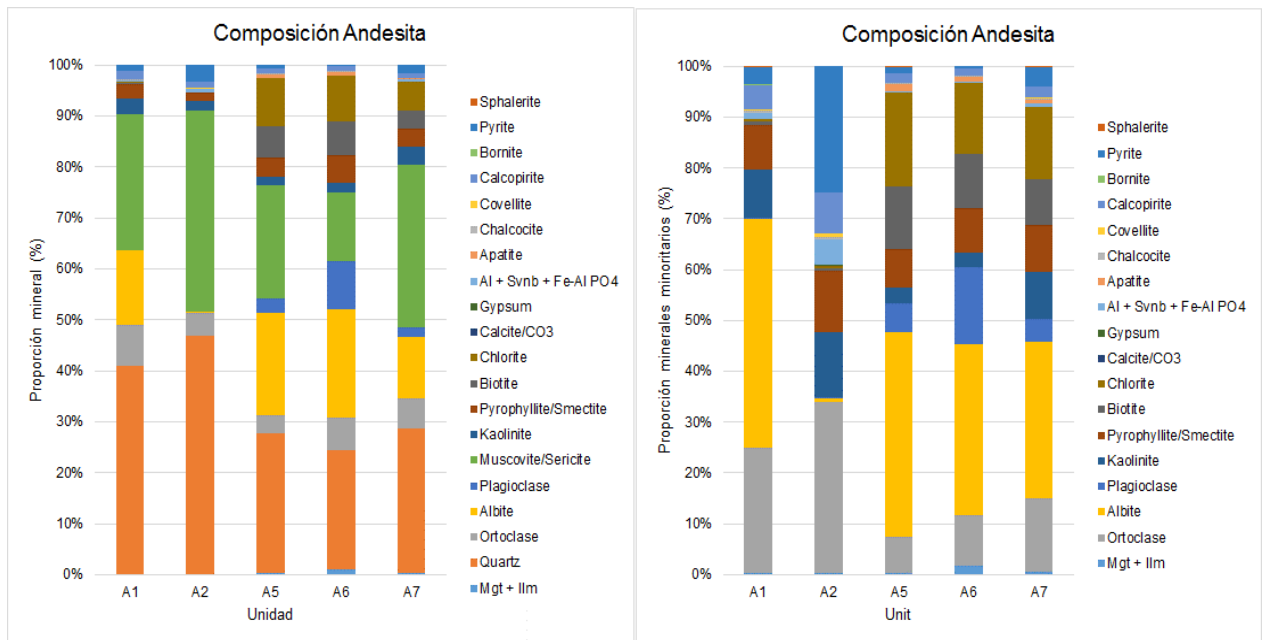


Figura 38: Composición Andesita. (Izq.) se observa la composición de las unidades definidas para la Andesita con todos los minerales presentes. (Der.) se observa la composición mineralógica sin cuarzo y moscovita.

Se describen las unidades de la Andesita a continuación, siendo A1 y A2 con mayor cantidad de cuarzo:

Unidad A1 (Alt. 52 – Qz-ser-arc)

- Qz + Msv → 65%, 25% Msv.
- Albita + Feld. K → 20%.
- Caolinita + Pirofilita → 6%.
- Sulfuros → 4%, 2% calcopirita, 2% pirita.
- Alunita → 1%.

Unidad A2 (Alt. 41 – Chl-ser-arc)

- Qz + Msv → 85%.
- Feld. K → 5%.
- Caolinita + Pirofilita → 4%.
- Sulfuros → 6%, 4% pirita, 1% calcopirita.
- Alunita → 1%.

Unidad A5 (Alt. 51 – Qz-ser)

- Qz + Ser → 45%.

- Albita → 20%.
- Feld. K + Anortita → 6%.
- Caolinita + Pirofilita → 6%.
- Clorita + Biotita → 15%.
- Sulfuros → 3%, 1% calcopirita, 1% pirita.
- Apatito → 1%.

Unidad A6 (Alt. 30 – Biotitización)

- Qz + Ser → 35%.
- Albita → 22%.
- Feld. K + Anortita → 10%.
- Caolinita + Pirofilita → 8%.
- Clorita + Biotita → 15%.
- Sulfuros → 1% calcopirita.
- Apatito → 1%.

Unidad A7 (Alt. 52+50 – Qz-ser-arc + indiferenciada)

- Qz + ser → 60%.
- Albita → 10%.
- Feld. K + Anortita → 7%.
- Caolinita + Pirofilita → 8%.
- Clorita + Biotita → 10%.
- Sulfuros → 5% (2% pirita, 1% calcopirita).
- Apatito → 1.5%, 0.5% Alunita.

Las unidades A1 y A2 son principalmente de composición fílica, mientras que la A2 y A6 tienen un fuerte componente clorítico. La unidad A7 se considera una unidad mixta, puesto que presenta asociaciones minerales de ambas alteraciones. La Andesita se caracteriza por presentar mayor contenido de sulfuros primarios, tanto calcopirita y pirita, siendo mayores en las unidades A2, A7 y A1, también con mayor cantidad de alunita. La unidad con menor cantidad de sulfuros corresponde a la A6. Las arcillas, son mayores en las unidades A6 y A7 y menor en la unidad A2. La cantidad de moscovita es claramente mayor en las unidades A1 y A2 con un componente más fílico. Las unidades A5 y A6, además presentan una alta cantidad de clorita, biotita y albita. La unidad A1 también presenta alta cantidad de albita y feldespatos potásicos.

Comparando con XRD, en el QEMScan se observa que las alteraciones 30 y 51 (unidades A5 y A6) presentan un componente más clorítico con mayor cantidad de arcillas, clorita y biotita, con menor cantidad de sulfuros, principalmente primarios, al contrario del XRD, dónde la alteración 51 es la con mayor cantidad de caolinita y sulfuros secundarios. Las alteraciones 52, 41, 52+50 (unidades A1, A2 y A7) tendrían un componente más fílico-argílico, asociado a mayor cantidad de alunita y mayores cantidades de sulfuros y menos pirofilita, a excepción de alteración 52+50 (A7) que presenta alta cantidad de arcillas y sulfuros primario, como se indica en el XRD.

En cuanto a la recuperación (Figura 39), se observa que ambas unidades de la alteración 52 presentan buena recuperación. Alteraciones 41, 30 y 51 tienen una recuperación más baja, siendo muy dispersa en la alteración 41, tal como se observa en el mapeo.

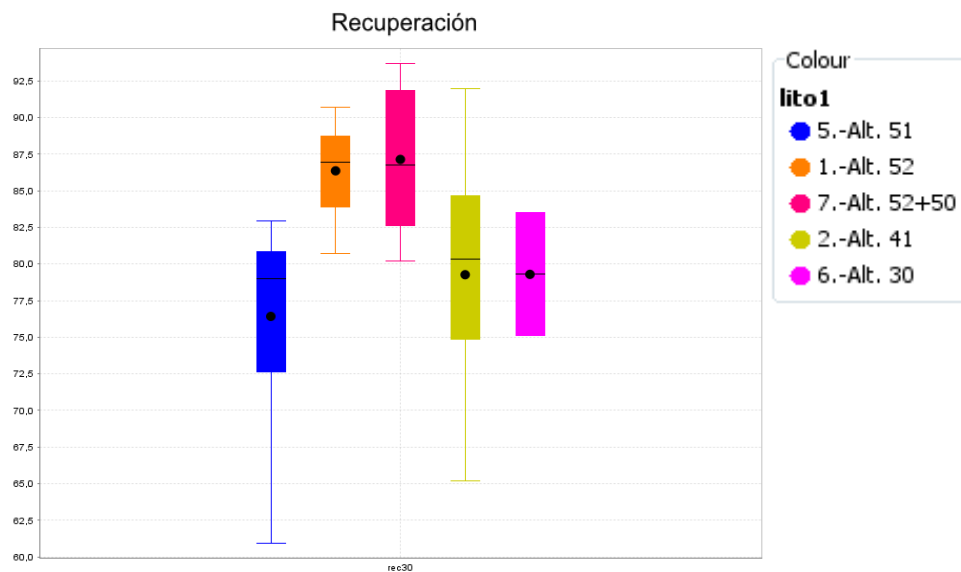


Figura 39: Recuperación Andesita, según nueva clasificación de alteraciones. Observar la diferencia entre alteraciones mapeadas bajo el mismo código. Mejores recuperaciones se observan en alteraciones 51 con cuarzo y 52 sin cuarzo.

En general, se observa que la cantidad de arcillas es menor en la andesita que en el pórfido, además presenta mayor cantidad de sulfuros primarios. La alteración 51, se divide en 2 grupos en el pórfido y en la andesita quedaría clasificada como de mayor T°. En cuanto a las alteraciones, se observa que en la alteración 52 en el pórfido correspondería a una unidad de componente más fílico y en la andesita se dividiría en 2. Esta división en las muestras podría corresponder a que al haber menor cantidad de

datos en el XRD, estaría más poblada una zona de la alteración. Por este motivo, las unidades para modelar serán las determinadas con QEMScan.

- *Pórfido Riolítico*

En el pórfido riolítico, se distinguen 2 composiciones claras. R1, asociado a alteración 51 y R2, con alteración 52 (Figura 40). Ésta diferencia se observa debido a su cantidad de cuarzo y micas como moscovita y biotita.

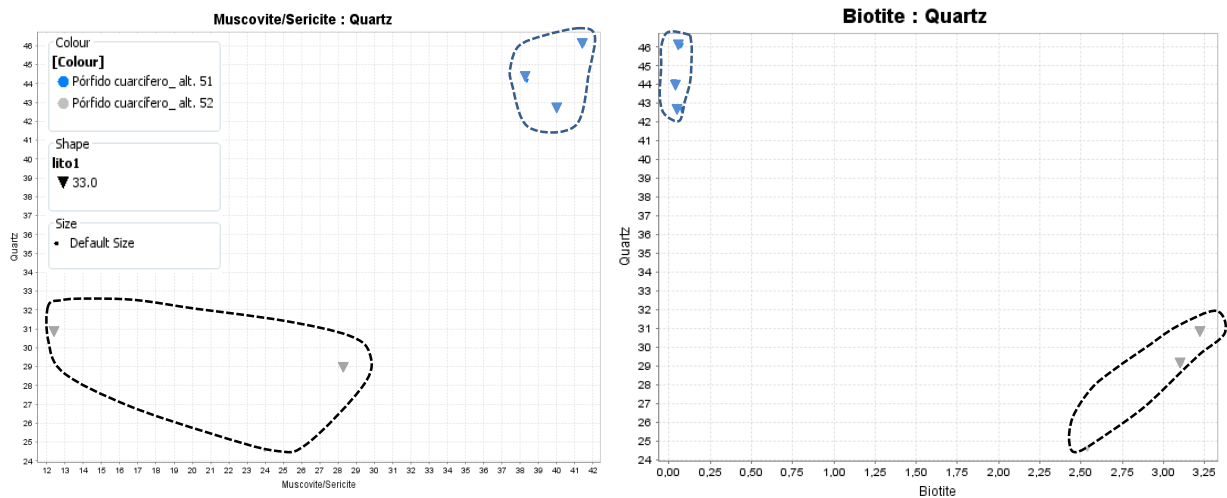


Figura 40: Clasificación de alteraciones en Pórfido Riolítico.

Las unidades del pórfido riolítico se describen como:

Unidad R1 (Alt. 51 – Ser-Qz)

- Qz + Msv → 90%.
- Ortoclasa → 5%.
- Caolinita + Pirofilita → 2%.
- Sulfuros → 2% (Alunita, calcopirita, calcosina, pirita).

Unidad R2 (Alt. 52 – Ser-Qz-Arc)

- Qz + Msv → 65%.
- Albita → 12%.
- Ortoclasa + Chl → 10%, 2% Biotita.
- Caolinita + Pirofilita → 5%.
- Sulfuros → 2% (Calcopirita + apatito).

Se observa en la Figura 41, que la cantidad de sulfuros es mayor en R1. En R2 se tiene principalmente calcopirita y apatito. Las arcillas son mayores en R2, junto con altas cantidades de albita, clorita y biotita, mientras que en R1, su composición es 90% moscovita y cuarzo.

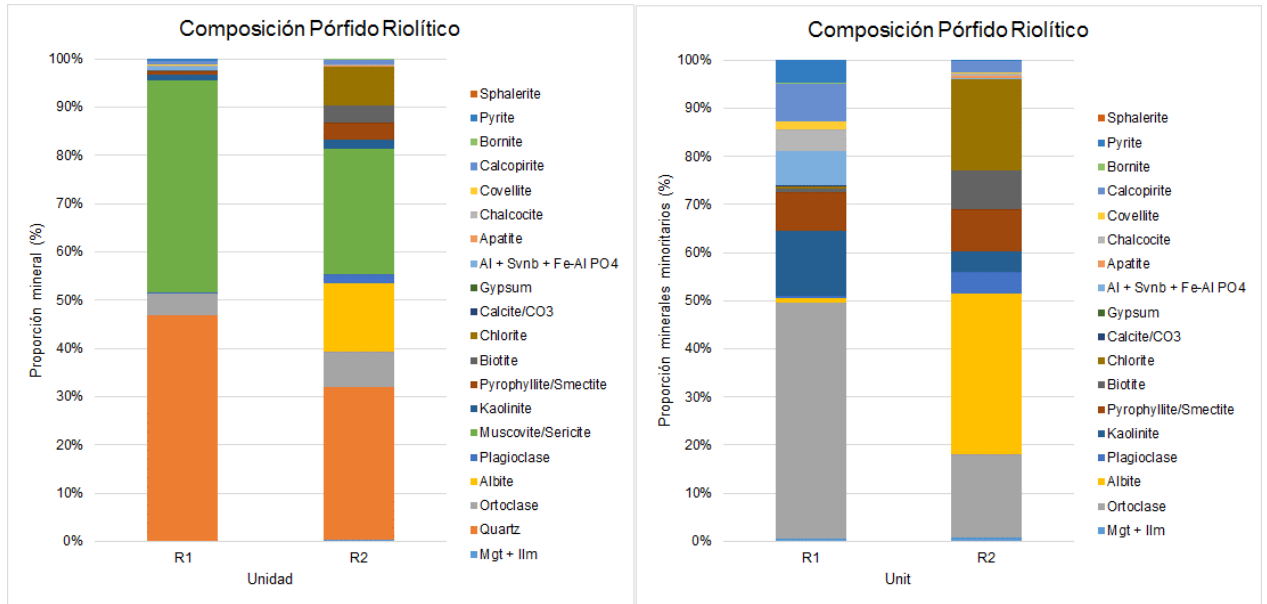


Figura 41: Composición Pórfido Riolítico.

Se observa una mejor recuperación en la alteración 51 (R1), en el leve enriquecido y con un contenido de molibdenita similar en ambas alteraciones (Figura 42).

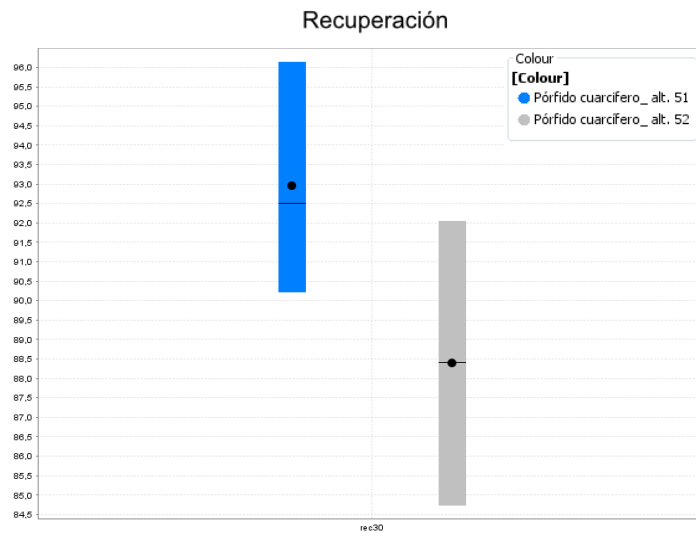


Figura 42: Recuperación en Pórfido Riolítico.

Es importante destacar que esta mineralogía no es escalable para todo el yacimiento puesto que tiene escasa representatividad dentro de las alteraciones. Finalmente, lo que se determina en esta parte del estudio son unidades mineralógicas y no una caracterización de las alteraciones de Escondida

5.2.2.3 QEMScan vs Parámetros Físicoquímicos:

Los modelos de interacción agua-roca en este trabajo se realizan con los grupos mineralógicos determinados con QEMScan, que no necesariamente presentan la mineralogía de Escondida. A continuación, se analizan los parámetros físicoquímicos de cada uno de los grupos definidos anteriormente.

Si no se generaran reacciones durante la molienda, el pH debería mantenerse en 10, sin embargo se distingue que en todas las unidades disminuye. Siendo menor en las unidades con mayor contenido de sulfuros y composición fílica (A2, P3, P4), implicando un mayor consumo de cal final (Figura 43).

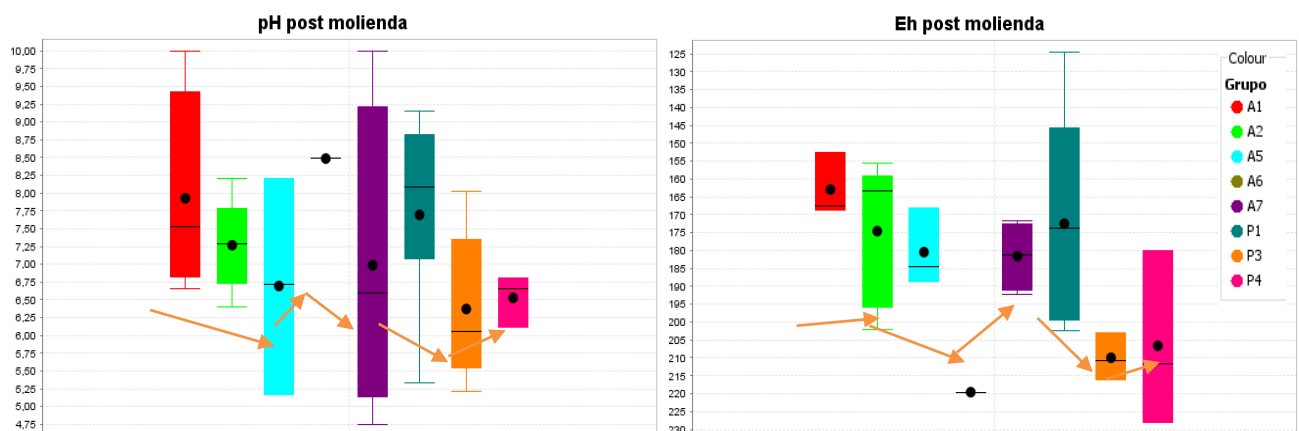


Figura 43: (Izq.) pH pos molienda en unidades QEMScan. (Der.) Eh pos molienda en unidades QEMScan.

Se observa que el Eh post molienda (pre NaSH) es mayor en las unidades más fílicas de la andesita (A1, A2 y A7), siendo al revés en el pórfido, dónde la unidad P1 (clorítica) presenta mayor Eh. Este Eh es alcanzando luego de un tiempo de molienda determinado para cada unidad (Figura 44). Siendo más acotado para la Andesita (250 – 750 segundos) y alcanzando sobre mil segundos en las unidades del pórfido. A6 (Alt. 30) alcanza un tiempo de 1000 segundos y un Eh muy bajo.

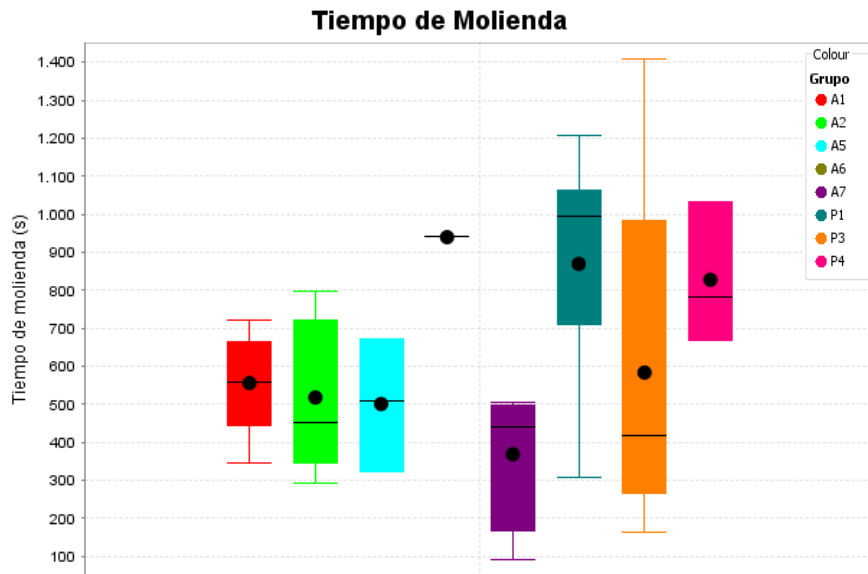


Figura 44: Tiempo de Molienda.

Posteriormente, se mide el Eh tras agregar NaSH, resultando la misma tendencia del Eh post molienda. El Eh con NaSH es menor hacia la unidad A6 y levemente mayor en la A7. En el pórfido, P1 presenta mayor Eh, seguido de P4 y P3. El Eh con NaSH tiene un promedio de -470 mV y varía entre -350 y -540 mV (Figura 45).

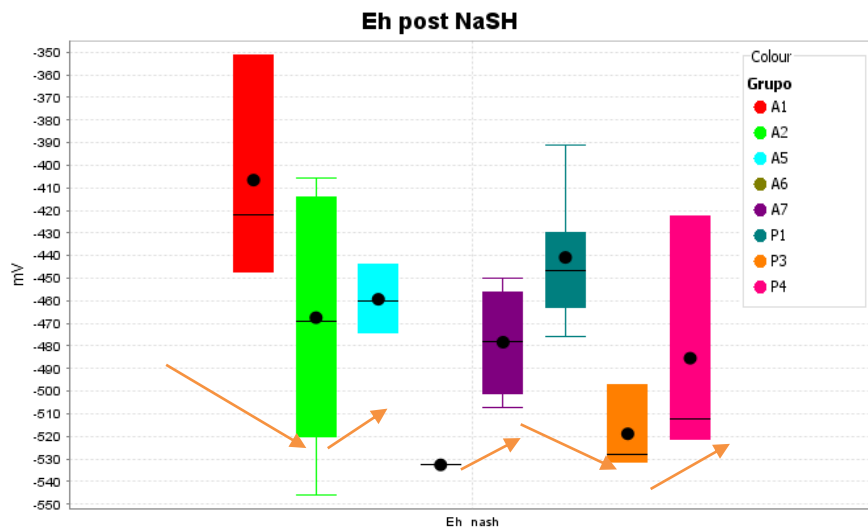


Figura 45: Eh post NaSH unidades QEMScan.

Luego, el pH final es menor en las unidades de composición fílica en ambas litologías. A diferencia del Eh, el cual es menor en las unidades cloríticas en la Andesita (A5 y A6) y en las fílicas en el pórfido (P3 y P4).

▪ Liberación

En el análisis de liberación se observa, que en general, el Pórfido Feldespático presenta una mejor liberación que la Andesita, el primero con un 68% del mineral completamente liberado y la segunda con un 64% del mineral liberado en promedio. Según la alteración también se observan cambios en la liberación, siendo la unidad P1 (con un componente más clorítico) la con mejor liberación en el pórfido y las unidades A1 y A2 con componente más fílico, en la andesita (Figuras 46 y 47). El pórfido riolítico en ambas alteraciones presenta una mejor liberación que las otras litologías.

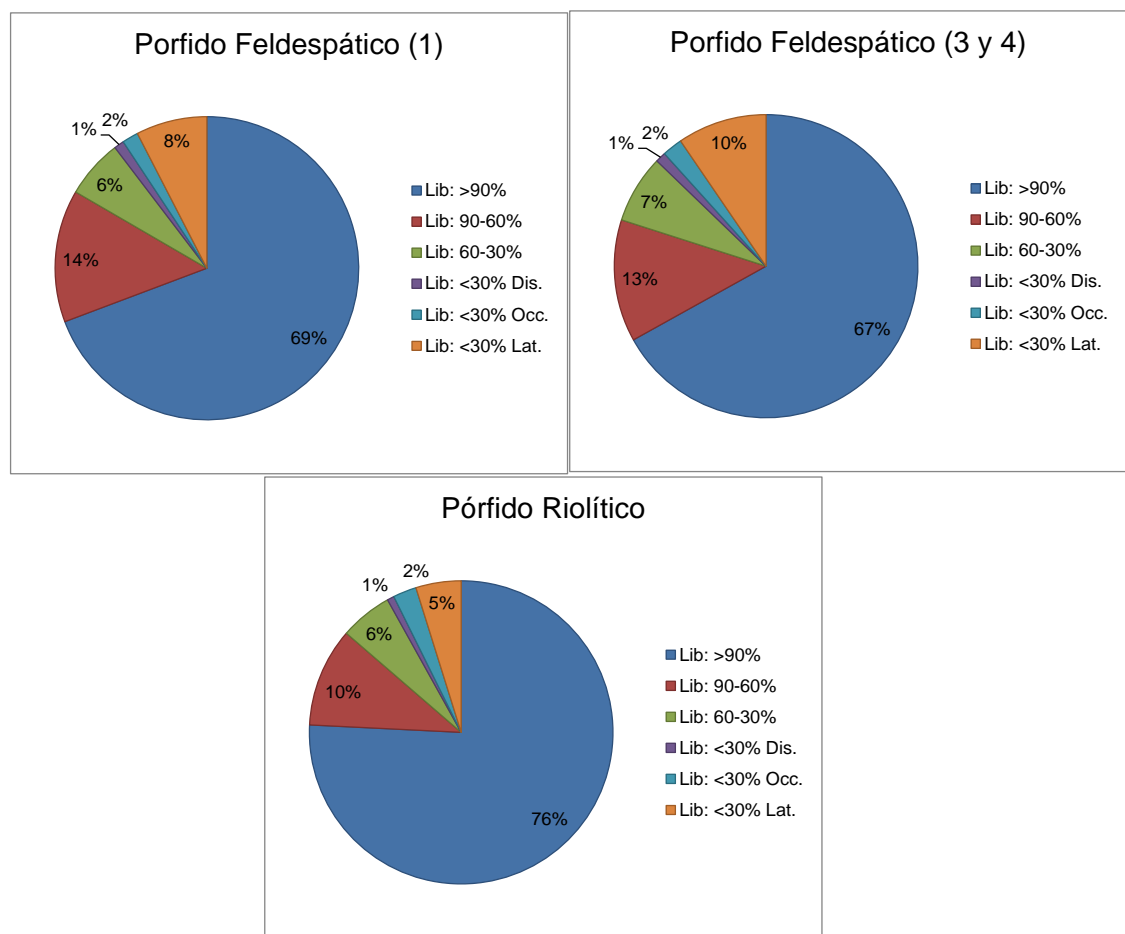


Figura 46: Liberación en Pórfidos. Unidad 1 en Porf. Feldespático corresponde a la unidad más clorítica.

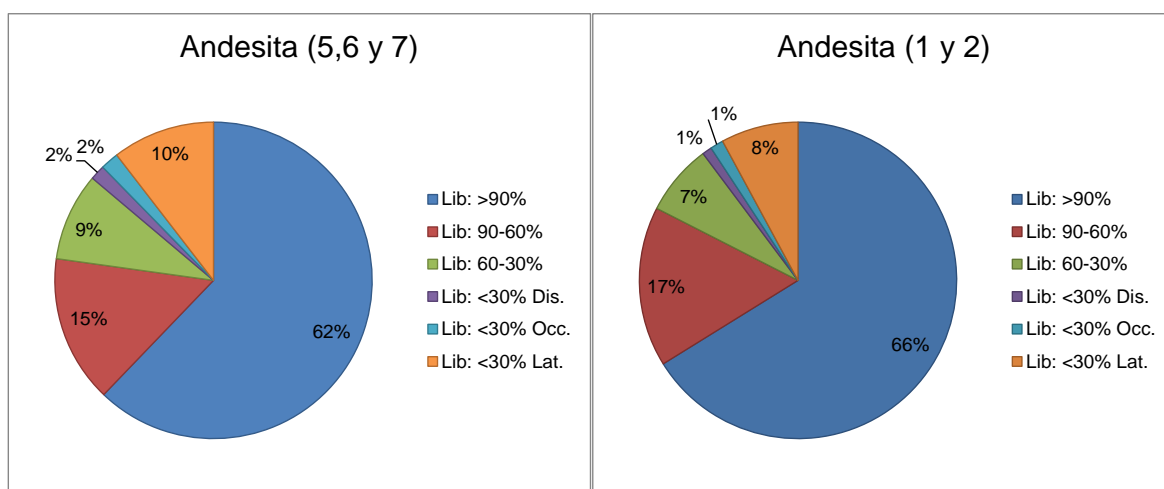


Figura 47: Liberación en Andesita. Unidades 5,6 y 7 corresponden a las cloríticas.

▪ Tamaños de grano y áreas de reacción:

Como se indica anteriormente en la ecuación de Arrhenius, el área del mineral en contacto con el medio va a ser un factor preponderante en la reacción del mineral, pues su tasa de reacción $\frac{dn}{dt}$ es directamente proporcional al área de contacto. Para determinarlas se utilizó los 33 datos QEMScan que contienen tamaño de partícula y de minerales. De cada muestra se tomaron los promedios simples de las briquetas combinadas tanto de los tamaños de sulfuros, liberación y tamaño de partícula. En la Tabla 15, se observa que el mayor tamaño de sulfuros está en el pórfido, principalmente en la alteración clorítica (P1), mientras que un mayor tamaño de partícula está en las alteraciones fílicas (P3 y P4). En la andesita, el mayor tamaño de sulfuros y partícula se encuentra en la alteración fílica (A1 y A2), dónde la liberación es mejor, es decir mayor tamaño del sulfuro implica mejor liberación.

Tabla 15: Tamaño de grano según litología y alteración.

Litología	Tamaño (µm)		
	Sulfuros de Cu	Pirita	Tamaño de partícula
P. feldespático (P3 y P4)	29.840	59.737	128.740
P. feldespático (P1)	30.113	59.068	125.802
Andesita (P1 y P2)	25.703	61.361	111.716
Andesita (P5, P6 y P7)	24.911	52.935	110.833
P. riolítico	25.358	55.446	116.349

Para calcular el área de reacción se realiza un procedimiento, asumiendo que cada mineral se encuentra completamente liberada en forma de esferas con un diámetro que varía según si son micas, arcillas, sulfuros o el resto de los minerales (Tabla 15) para cada litología y alteración. Se considera un diámetro de 10 μm para las arcillas (caolinita y pirofilita) y 100 μm para las micas (biotita y clorita). El diámetro asumido en el resto de los minerales en cada alteración es el promedio entre las muestras correspondientes de cada alteración.

Con los diámetros se calcula el volumen de cada esfera en cm^3 y luego con la densidad de cada mineral, la masa de cada una. Como se tiene los gramos de cada mineral por cada grupo mineralógico definido, se calcula la cantidad de esferas correspondientes y con eso el área de reacción en cm^2/gr . El gramaje utilizado corresponde a la corrección de porcentaje en peso a gramos de la mediana de los datos entregados por el QEMScan, ajustados para un kilogramo de muestra. Se hace además una corrección en la cantidad de sulfuros que reaccionan en la celda según su liberación, considerando sólo la cantidad de sulfuros con una liberación mayor al 60%, dado que la velocidad de colección depende también de este parámetro que marca el área de contacto entre el medio y las partículas.

De esta forma, se tiene una mayor área de reacción en las unidades con tamaños más pequeños. En el pórfido los sulfuros tienen mayor área de reacción en las unidades fílicas y el resto de los minerales en las cloríticas. En la andesita, sulfuros y el resto de los minerales tienen mayor área de reacción en las alteraciones cloríticas.

VI. Modelo del camino de reacción

Para entender lo que sucede con los minerales en el molino y sus posibles efectos sobre la flotación, se realiza un modelo hidrogeoquímico de dos condiciones:

El primer modelo que se realiza, es la interacción de cada mineral por sí solo dentro del molino, con una cierta cantidad de Fe^0 y a pH 10 (Figura 48).

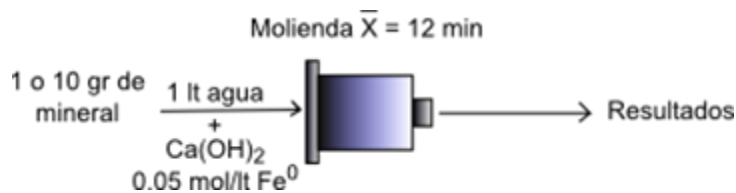


Figura 48: Modelamiento de cada mineral por sí solo.

Este modelo sirve para entender el efecto que tiene cada mineral y las reacciones que podrían llevarse a cabo.

El segundo modelo a realizar, es de la primera parte del circuito (molienda + vaciado a celda + adición de NaSH, correspondiente a los pasos 1, 2 y 3 de la Figura 49). Este modelo es realizado con cada una de las unidades mineralógicas determinadas en el capítulo anterior. Estos grupos son:

- Unidad P1 (Alt. 51 – Ser-Qz)
- Unidad P3 (Alt. 52 – Ser-Qz-Arc)
- Unidad P4 (Alt. 50+51 – Ser-Qz + Indiscriminada)
- Unidad A1 (Alt. 52 – Qz-ser-arc)
- Unidad A2 (Alt. 41 – Chl-ser-arc)
- Unidad A5 (Alt. 51 – Qz-ser)
- Unidad A6 (Alt. 30 – Biotitización)
- Unidad A7 (Alt. 52+50 – Qz-ser-arc + indiferenciada)
- Unidad R1 (Alt. 51 – Ser-Qz)
- Unidad R2 (Alt. 52 – Ser-Qz-Arc)

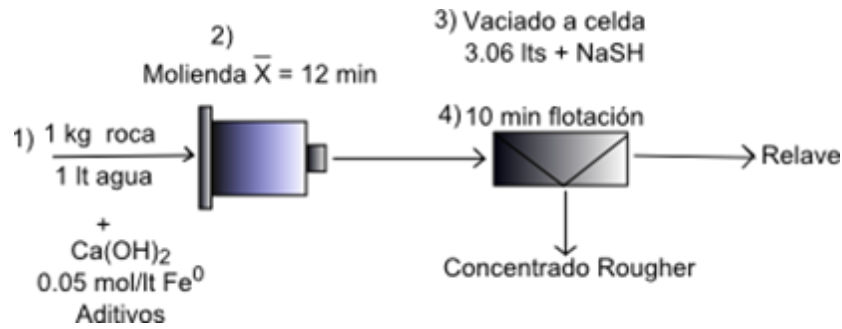


Figura 49: Circuito del ensayo.

En la Figura 49, se observa que el mineral es ingresado al molino para obtener un P80 menor a 150 μm . Este tamaño es alcanzado aproximadamente a 12 minutos de molienda, tiempo utilizado para todas las unidades a modelar, a pesar de que en la realidad, este tiempo depende de la dureza de la roca controlada por parámetros como mineralogía, estructuras, competencia, etc.

El modelado del camino de reacción, tanto para el modelo 1 como el modelo 2, se realiza por 2 mecanismos, siguiendo 2 métodos de disolución distintos:

- 1) Uno con una tasa de disolución sin complejos catalizadores o inhibidores, el caso más simple. Este mecanismo permite una disolución estequiométrica de los minerales, siendo controlado solamente por el índice de saturación del mineral en la solución y la constante de reacción de Arrhenius (49).

$$\frac{dn_i}{dt} = (A_s k)_i \left(1 - \frac{Q_i}{K_i}\right)$$

(49) Ecuación de Arrhenius simple.

- 2) Un segundo caso utilizando iones activadores y/o inhibidores, indicados en distintos trabajos anteriores, que simulan condiciones similares a las del experimento (50). Estos complejos activadores modifican la reacción, los resultados y las velocidades de reacción al catalizar o inhibir la formación de complejos superficiales (Bethke & Yeakel, 2013). La disolución se manifiesta por la formación de enlaces superficies con los iones del medio, lo cual favorece o desfavorece la salida o de algunos iones desde la estructura cristalina, considerando entonces la fuerza iónica.

$$\frac{dn_i}{dt} = (A_s k)_i \prod_j m_j^{P_{ji}} \left(1 - \frac{Q_i}{K_i}\right)$$

(50) Ecuación de Arrhenius catalizada.

En ambos modelos, se utilizan las constantes de reacción de medio ácido, neutro o básico recolectadas en el Anexo F, tal como se propone en Bethke & Yeakel, (2013), y se utiliza un código simple en Visual Basic que se inserta en el programa GWB, el cual permite la elección de la tasa de disolución en función del pH.

El mecanismo de modelación para ambos casos se realiza en los siguientes pasos:

- 1) Equilibrio de agua de la llave con cal para alcanzar un pH 10 y con hierro proveniente de molienda.
- 2) Análisis unimineral en condiciones de resultado de la modelación anterior.
- 3) Análisis de comportamiento de asociaciones minerales definidas en condiciones de resultado del paso 1.
- 4) Adición de cal hasta reestablecer pH 10.
- 5) Adición de NaSH.

6.1 Limitaciones y supuestos

Realizar un modelado del camino de la reacción de los minerales dentro del molino, puede ser muy útil para entender su interacción con el medio y entender la transferencia de masa de los minerales al medio en función del tiempo. Sin embargo, el sistema real es muy complejo y presenta muchas variables difíciles de cuantificar. Como este es el primer modelo hidrogeoquímico de la molienda realizado, se simplifica de tal forma de obtener una primera aproximación de los resultados. Algunos supuestos hidroquímicos para construir el modelo son los siguientes:

- En la realidad, la disolución suele incorporar flujo de poros o fracturas, dentro de las cuales se desarrollan gradientes de concentración cercanos a las superficies de los minerales, lo que resulta en una disminución de las tasas de reacción y un mecanismo de disolución controlado por transporte. En este caso, se utiliza un modelo controlado por superficie, en la cual la velocidad de las reacciones controla la disolución del mineral.

- Además, heterogeneidades y coberturas en los granos disminuir las tasas de reacción (Bethke, 2008). En este caso se utilizan minerales puros cristalinamente perfectos, sin coberturas ni impurezas, lo que hace que su coeficiente de reacción γ sea igual a 1 y su velocidad de reacción más rápida.
- Se suponen casos extremos: El primero, sin catalización de especies, donde la liberación de las especies desde los minerales no depende del medio y otro caso, donde una especie afecta de sobremanera la disolución del mineral. Incluso, es probable que el catalizador utilizado no sea el correcto los cuales deben ser calculados experimentalmente para las especies a modelar, en las condiciones adecuadas.

Algunas suposiciones del modelo se dirigen a simplificar las variabilidades que pueda tener el ensayo, dentro de ellas se tiene:

- La utilización de un tamaño de grano fijo: lo cual en la realidad no es de esta forma, pues este va disminuyendo con el tiempo y por lo tanto va aumentando el área de reacción, lo cual también aumenta la velocidad de reacción.
- Un tiempo de molienda fijo para todas las unidades: el cual en la realidad va a depender del tipo de roca procesada. Lo que se busca con la molienda es alcanzar un tamaño óptimo para liberar y flotar el mineral, que en este caso se estima en un P80 de 150 μm . Cada roca, dependiendo de su dureza alcanzará este tamaño en distinto tiempo, el cual se determina por la cinética de molienda y no es fijo como se asume en este modelo.
- Especies minerales liberadas: Se asume especies que presentan su cara libre y de tamaño fijo, dependiendo de los tamaños calculados con QEMScan. En la realidad, las especies están asociadas unas con otras y de distinto tamaño. Además, el tamaño utilizado para cada mineral es el mismo en todas las unidades, pues se calcula el promedio, para no incluir otras variables más. Esto también podría variar los resultados, pues el área modifica la velocidad de la reacción.

Por otra parte, los resultados obtenidos presentan limitaciones respecto a los datos reales puesto que:

- Las asociaciones mineralógicas utilizadas se basan en el análisis de muestras de litología+alteración puras, lo cual no corresponde a la realidad de la mayoría de las zonas de contacto y transición de los yacimientos. Además la cantidad de muestras utilizadas no tiene la suficiente representatividad como para poder extrapolar estos resultados al resto del yacimiento.
- Por otra parte, la recuperación Rougher de las unidades, no sólo depende de las condiciones fisicoquímicas, sino también del potencial que tenga el mineral para flotar y las condiciones de cómo se desarrolla la prueba. Es importante tener otras características mineralógicas como la liberación y la cantidad de arcillas que podrían adsorberse en cada unidad.
- Otra limitación importante es la cantidad de datos colectados para el modelo de cinética. Aunque los datos para minerales puros y perfectamente cristalinos existen, son escasos. Parámetros como la energía de activación de una reacción, el factor preexponencial e incluso la misma constante de Arrhenius evaluada para una T° son difíciles de encontrar, sobre todo para un pH alcalino. Por lo que si no se realiza una etapa de experimentación previa no será fácil mejorar los resultados obtenidos en este trabajo.

6.2 Bases de datos para el modelo de reacción:

6.2.1 Bases de datos Fisicoquímicas y Termodinámicas:

En el capítulo III, se indica que cada una de las reacciones que ocurren en el sistema, ya sea entre una o más fases, es controlada por la constante K en el caso de equilibrio y además, por la constante de Arrhenius en caso de reacciones con cinética.

El software GWB 9, con el cual se realiza el estudio, contiene varias bases de datos para la constante de equilibrio. Sin embargo, los datos para evaluar Arrhenius deben ser colectados por el modelador. Todas las bases de datos de equilibrio, presentan la misma estructura y el mismo orden en los datos, que se describe a continuación:

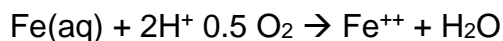
- 1) Coeficientes de actividad para el sistema, dependientes del modelo de actividad a utilizar (en este caso el B-dot, versión extendida del modelo de Debye-Hückel).

- 2) Especies disponibles para formar la base de datos principal (basis), con su carga, tamaño de molécula y peso molecular.
- 3) Parejas redox de cada uno de los iones del basis indicando la reacción y su constante K a distintas T°, junto con carga, tamaño y peso molecular.
- 4) Todas las especies acuosas posibles de formar entre las especies del basis y sus parejas redox, junto con las reacciones y constantes K para diferentes T°, carga, tamaño de molécula y peso molecular.
- 5) Minerales posibles de formar entre las especies anteriormente nombradas, los cuales incluyen: fórmula química, volumen molar, peso molecular, reacción de formación y su constante K a distintas T°.
- 6) Gases, óxidos con su peso molecular, reacción respecto a las parejas redox y su constante K.

La base de datos a utilizar, por su precisión y cantidad de datos corresponde a la thermo.dat, distribuida por los creadores del programa, que presenta reacciones ocurridas en menos de 300°C. Sin embargo, es necesario revisar que esta contenga las especies minerales y acuosas importantes para el estudio, por este motivo es necesario agregar:

- 1) Hierro en estado elemental (Fe⁰) para modelar el efecto de los medios de molienda.

Se agrega primero, como un par redox de Fe⁺⁺, bajo la reacción:



Con K (30°)=39.5574 y K (60°)=34.5336

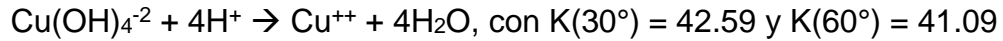
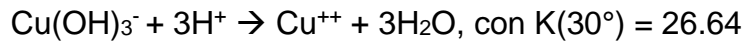
Datos extraídos de la base de datos extendida thermo.com.V8.R6+.tdat

Luego, se agrega como mineral Fe(s), y la reacción Fe(s) → Fe(aq), con un K para todas las temperaturas de -9, tal como se propone en Bethke, (2008), para especies que se disuelven inmediatamente.

- 2) Complejos de cobre en pH básico.

La base de datos elegida no presenta datos de especiación para Cobre en pH's básicos. Por lo que se agregan Cu(OH)₂, Cu(OH)₃⁻ y Cu(OH)₄⁻², desde la base de datos thermo.com.V8.R6+.tdat.





3) Reacción del NaSH.

$\text{NaSH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{S} + \text{Na}^+$, con $K = -9$, como una reacción de disociación completa como se propone en Bethke, (2008).

Para agregar esta reacción se tuvo que agregar la reacción acoplada del SO_4^{2-} a H_2S (Dávila, et al., 2012).

$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, con $K(30^\circ) = 144.4674$ y $K(60^\circ) = 131.39$, de la base de datos de thermo.com.V8.R6+.tdat.

La otra base de datos importante para modelar corresponde a la construida, la cual contiene las constantes de reacción de Arrhenius $k = Ae^{-E_A/RT}$, o en su defecto, los parámetros necesarios para evaluarla (Energía de activación, factor pre-exponencial), junto con los catalizadores o inhibidores necesarios para realizar el segundo modelo de disolución. La mayor cantidad de datos recopilados a partir de datos experimentales de otros autores, correspondieron a la constante de Arrhenius evaluada, para una T° constante de 25°C , lo que no significa una diferencia significativa con los k para 30°C .

6.2.2 Mineralogía:

La mineralogía utilizada corresponde principalmente a la detectada por el QEMScan (Anexo F), con algunas modificaciones según la base XRD y según los datos disponibles tanto energías libres como velocidades de reacción y composición mineralógica. Algunos alcances respecto a la base de datos correspondieron a:

- No se tenían datos de Ilmenita, por lo que ingresa sumada con la magnetita dada su tasa de disolución y composición similares.
- En el caso de los sulfatos, dada su composición similar y tasas de reacción se ingresaron todos juntos (alunita, svanbergita, Fe-Al PO₄, jarosita) como alunita, pues es el mineral que se encuentra en mayor cantidad. Por otro lado, se utiliza la tasa de disolución de la jarosita, que es la única que presenta datos en el rango de pH de estudio.

- Corindón se descarta del modelo, por su lenta tasa de disolución y escasa presencia, por lo que su aporte a la modificación de las condiciones del proceso puede ser considerada casi nula.
- Esfeno se descarta pues no se encuentra en la base de datos y su cantidad es escasa.
- Hornblenda se descarta por su escasa cantidad en las muestras y porque no está presente en la base de datos.
- Ortoclasa se ingresa como sanidina, pues según el XRD es el feldespato potásico principal.
- Plagioclasa se ingresa como anortita, pues corresponde al tipo de plagioclasa principal según datos de XRD.
- Biotita se ingresa como flogopita pues Richards, et al., (1999) indican que es ésta la composición principal de la biotita en Escondida.
- Clorita como clinocloro 14A, pues sería el politipo principal según la mineralogía XRD.
- Yeso/Anh se ingresa como yeso pues su cantidad era baja y la mayoría de las asociaciones de estudio presentan un enriquecimiento, asociado a una hidratación de la anhidrita.
- El apatito se agrega como fluorapatito, dada su abundancia en sistemas hidrotermales y los efectos del fosfato en la recuperación.
- La enargita se descarta pues no se encuentra en la base de datos y se presenta en cantidades muy bajas, sobre todo en la andesita.

Luego de estas modificaciones, los minerales que se encuentran en el sistema de estudio corresponden a:

- Magnetita : $\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_2$
- Cuarzo: SiO_2
- Ortoclasa: KAlSi_3O_8
- Albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Anortita: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- Moscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

- Caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- Pirofilita: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- Biotita: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
- Clorita: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- Yeso: $(\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O})$
- Calcita: CaCO_3
- Alunita: $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
- Apatito: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
- Calcosina: Cu_2S
- Covelina: CuS
- Calcopirita: CuFeS_2
- Bornita: Cu_5FeS_4
- Pirita: FeS_2

La composición de un mineral indica la cantidad de cada ion que se libera de su estructura, mientras que las tasas de reacción ($\text{mol} \cdot \text{s} / \text{cm}^2$) indican la velocidad con que estos se liberan. Según esto se interpreta que:

- El hierro tiene muchas fuentes y la mayoría de disolución rápida, óxidos $\sim 1\text{e}-15$, sulfuros $\sim 1\text{e}-9$, biotita-clorita $\sim 1\text{e}-17$ y los medios de molienda.
- El aluminio presenta muchas fuentes, de las cuales la alunita genera el principal aporte. Tectosilicatos $\sim 1\text{e}-20$, micas $\sim 1\text{e}-18$, alunita $\sim 1\text{e}-11$.
- El calcio tiene muchas fuentes de rápida disolución, yeso-calcita $\sim 1\text{e}-7$, apatito $\sim 1\text{e}-15$ (también aporta fosfato), más la disolución de la cal en un inicio.
- El aporte de magnesio, es principalmente desde la biotita y la clorita.
- El cobre se disuelve principalmente desde minerales como bornita, covelina, calcopirita, cuya tasa de disolución es cercana a $1\text{e}-9$.
- Minerales ricos en carbonatos y sulfatos presentan tasas de disolución aceleradas.

6.2.3 Generación de medio inicial:

Para todas las simulaciones, se puso en contacto agua de la llave con la mineralogía determinada. La composición del agua utilizada corresponde a un promedio de 13 muestras de aguas de diferentes comunas de Santiago tomadas en Mayo del 2010 en el curso de Fundamentos de Geoquímica. A estas muestras se le realiza un análisis ICP-OES de cationes y IC de aniones, obteniéndose cantidades de 13 iones, y posteriormente una titulación para obtener cantidades de bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato de calcio (CO_3^{2-}), como se observa en la Tabla 16.

Tabla 16: Composición agua inicial

Componente	Concentración (mg/L)
Ca	122.983
Fe	0.009
Mg	16.326
Mn	0.001
Sr	0.843
K	11.009
Na	37.292
Li	0.015
F	0.160
Cl	108.330
Br	0.000
NO ₃	7.129
HCO ₃	114.773
SO ₄	226.625
CO ₃	0.675
pH	8.000
O _{2(aq)}	5.8
Eh	740 mV
Balance iónico	-0.0062%

El Eh inicial considera que existe un equilibrio entre la atmósfera y el agua en condiciones de 1 atm, 25°C y 21% de oxígeno, por lo que se estima una cantidad de oxígeno disuelto $\text{O}_{2(\text{aq})}$ de 5.8 mg/L para un agua que con una condición de aireación media (Mota, 2011).

Los datos, fueron reequilibrados, con el módulo React de GWB 9, llegando a la siguiente composición en equilibrio (Tabla 17), con un Eh levemente más oxidante y un balance iónico con un 4.7% de error, lo que se considera aceptable bajo 5%.

Tabla 17: Composición Agua equilibrada.

Componente	Concentración (mg/Lt)
Al+++	8.70E-06
Ca++	113
Cl-	65.4
Cu+	9.87E-05
F-	0.158
Fe++	0.00197
H+	0.191
HCO3-	131
K+	10.9
Li+	0.00987
Mg++	16.1
NO3-	7.04
Na+	36.8
O2(aq)	5.73
SO4--	237
SiO2(aq)	9.87E-05
Sr++	0.829
Zn++	9.87E-05
pH	7.3
Eh	780 mV
Balance iónico	4.7%

6.3 Acondicionamiento del agua:

El primer paso de la modelación, corresponde a estimar la cantidad de cal consumida para llegar a un pH 10, usando el módulo React del software Geochemist's Workbench 9®. Además se considera la liberación de Fe⁰ desde los medios de molienda y su especiación. Se considera una tasa de disolución de la cal de 3.31e⁻⁷ mol/cm²*sec sin catalización, similar a la de la calcita (Johannsen & Rademacher, 1999), permitiendo la precipitación de hidróxidos.

6.3.1 Cálculo de Cal:

Se considera un tiempo de molienda promedio de 12 minutos a una T° que varía de 25°C a 40°C . Si se asume un desgaste de las bolas de 0.3 Kg/T o 0.3 gr/Kg de roca, según Davenport, et al., (2002), existe un aporte de 0.005 mol/Kg de Fe^0 o 0.005 mol/Lt utilizando un peso molecular del hierro igual a 55.84 gr/mol.

Con las consideraciones anteriores se calcula una cantidad aproximada de 176 mg/Lt de cal para alcanzar el pH 10 con un resultado de Eh final de 551 mV.

Se realiza además un caso, sin considerar el aporte de hierro de los medios de molienda, obteniéndose un Eh final de 624 mV, es decir, más oxidante que el anterior.

Se observa la saturación y precipitación coloidal de hidróxidos de Ca, Mg y Fe, siendo el hierro dominante en estado de oxidación +2, además de calcita, como se distingue en la Figura 50. Se alcanzan 0.28 gramos de precipitado, si es que se considera que estos minerales comienzan su precipitación a penas se saturan en el sistema.

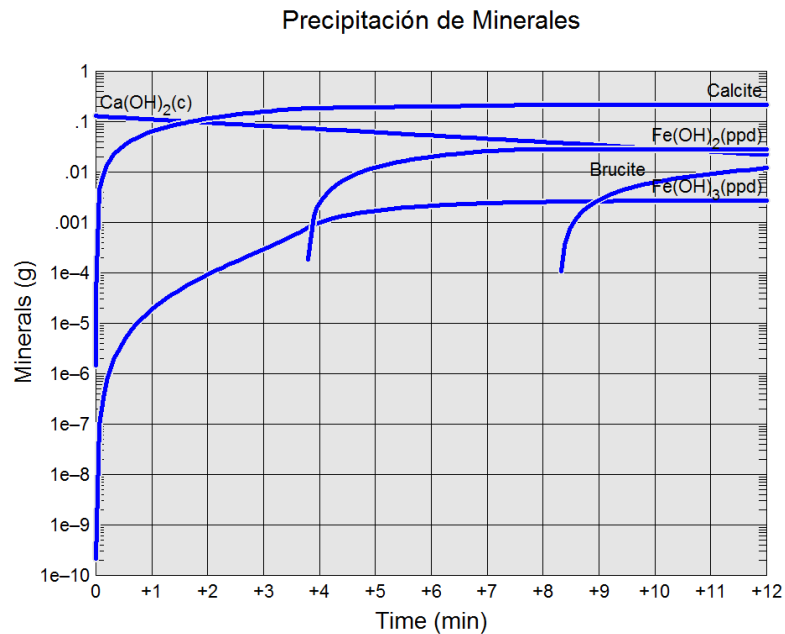


Figura 50: Precipitación de minerales en molienda Batch inicial, considerando aporte de hierro de molienda.

6.3.2 Ejemplo en agua de pH neutro:

El mecanismo de disolución de cada mineral es distinto dependiendo del pH de la solución, como se describe en el informe de U.S. Geological Survey, (2004). Siendo aquel que ocurre en pH neutro el menos agresivo, por lo que debiese corresponder al caso en que el mineral causa menos impacto en el fluido con el cual se pone en contacto. Para ejemplificar que aun así se observa un cambio considerable, se toman 2 unidades mineralógicamente distintas y se modela su resultado, después de 12 minutos de reacción, con ambos modelos de disolución.

- Unidad P1 (alt. 51)
- Unidad P4 (alt. 51 + 50)

La primera unidad presenta una alteración propilítica con una alteración argílica leve y la segunda (P4) una clara componente de alteración fílica, a la cual se sobreimpone una alteración argílica.

Se realizan ambas modelaciones con los 2 modelos de reacción usando las mismas condiciones de agua inicial.

Para el caso simple, la simulación se hizo por partes, agregando los minerales desde los que presentan una tasa de disolución más rápida a la más lenta, pues la simulación no converge en el caso de incorporar todos los minerales de una sola vez. Se ingresa primero el yeso y la calcita, luego los sulfuros y la alunita; y posteriormente los silicatos.

En ambos casos, tras la adición de los minerales se observa una disminución aproximada de un 15% del valor del pH, siendo un 1% más baja la disminución de la unidad P4 (fílica-argílica;Tabla 18).

Ambas unidades reducen su Eh en aproximadamente 700 mV cada una, siendo 6 mV mayor la disminución de la unidad P1 (clorítica;Tabla 1).

Tabla 18: Condiciones fisicoquímicas tras adición de sulfuros y alunita, caso sin catalización.

	Condiciones iniciales	Condiciones finales	
		Unidad P1	Unidad P4
pH	7	6.773	6.706
Eh	740 mV	-157 mV	-151.8 mV
log fO2	5.8	-66.631	-66.544

Los minerales sulfurados tienen un comportamiento similar en ambas unidades. La covelina está siempre en disolución, la pirita y bornita se disuelven hasta el minuto 4 en la unidad P1 y hasta el minuto 2 en la unidad P4 que presenta mayor cantidad de sulfuros. La calcopirita se forma hasta los minutos indicados en ambas unidades y luego comienza a disolverse la calcosina. En la unidad P1 se disuelve de manera continua y en la unidad P4 comienza a precipitar en el minuto 2 (Figura 51).

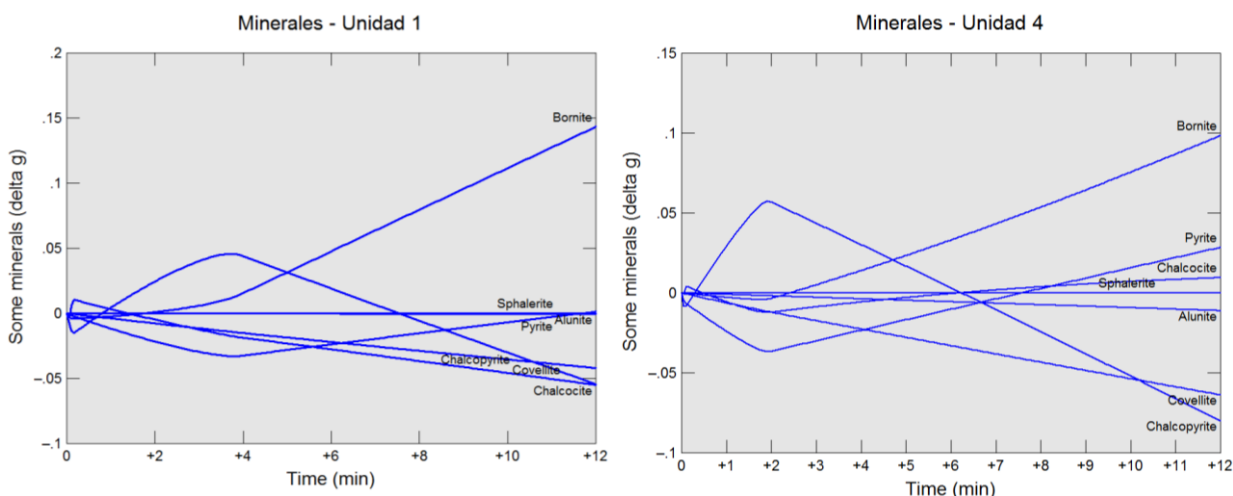


Figura 51: Comportamiento de sulfuros en disolución agua neutra. Modelo sin catalización.

El sistema se satura antes en cobre en la unidad P4 (min 2), por lo que permite la formación tanto de bornita como de calcosina, mientras que hay una mayor disolución de covelina.

Además se registra la formación de gibbsita como el hidróxido principal en ambos casos, siendo mayor en la unidad P4.

Entonces, se observa una mayor disminución del pH en la unidad P4 de composición fílica, mientras que el Eh disminuye más fuertemente en la unidad P1 de composición

clorítica. Se registra precipitación de hidróxidos de aluminio en ambas unidades, siendo mayor en la unidad P4.

Para el caso con catalización, los únicos minerales catalizados son los sulfuros por $O_{2(aq)}$. En este caso, el catalizador suaviza las curvas de disolución, por lo que los cambios no son tan abruptos, con una diferencia de 0.05 puntos en el pH y 1 mV en el Eh, como se observa en la Tabla 19.

Tabla 19: Condiciones fisicoquímicas tras adición de sulfuros y alunita, caso con catalización.

	Condiciones	Condiciones finales	
	Iniciales	Unidad 1	Unidad 4
pH final	7	7.211	7.206
Eh final	740 mV	705.6 mV	704.2 mV
Log fO2	5.8	-6.55	-6.652

En conclusión, se observa un mayor cambio en el pH y Eh finales en la unidad P4 de composición fílica-argílica. La disolución de los sulfuros es continua en ambas unidades, mientras que el precipitado es principalmente de hidróxidos de hierro y aluminio, además de calcita, siendo mayor en la unidad P1 (clorítica). La cantidad de precipitado fue mayor en este caso que en el sistema sin catalización, pues se favorece con el Eh oxidante.

Luego, el pH de la solución en ambos modelos, es más bajo en la unidad P4 de composición fílica, lo cual estaría controlado por una mayor disolución de iones al medio que hidrolizarían el agua, disminuyendo el pH. Sin embargo, se observa diferencia en el Eh, siendo más bajo en la unidad clorítica (P1) en el modelo 1 y en la fílica (P4) en el modelo 2, lo cual podría estar explicado por la re precipitación de sulfuros en el modelo sin catalizar, dada su rápida disolución y saturación, lo que aumentaría el Eh del medio en la unidad P4.

6.4 Reacción Uni-mineral en pH básico:

Para aproximarse al sistema final, se realiza una modelación del comportamiento de cada mineral en condiciones de pH básico y Eh inicial oxidante, simulando la molienda Batch. Se utilizan como condiciones iniciales, los resultados finales de las simulaciones realizadas al añadir cal y hierro de molienda (6.3); un agua con pH 10, Eh inicial de 586 mV y T° que varía entre 25 - 40°C (estado calculado sin precipitación). Han sido utilizadas

las constantes de reacción del Anexo F, considerando los 2 casos de disolución, con y sin complejos catalizadores o inhibidores.

Los minerales analizados con ambos modelos de reacción corresponden a cuarzo, albita, moscovita, caolinita, pirofilita, clorita, calcosina, covelina, calcopirita, pirita y calcita, el resto solo se analiza sin catalización.

Los silicatos aceleran su disolución en un medio básico, pues son acelerados por el ión OH⁻. Mientras que la clorita lo hace en un medio ácido, con poco aluminio, es decir la presencia de arcillas limitaría su disolución. Los sulfuros son catalizados por la cantidad de oxígeno en el medio, que entre mayor sea, más rápida será la disolución.

Se utilizan las superficies promedio de cada mineral (~25 µm para sulfuros de cobre, 50 µm para pirita y un área aproximada para el resto de los minerales (Anexo F)). Los resultados son:

6.4.1 Silicatos

Se analiza cuarzo, feldespato potásico (sanidina), albita y anortita.

Se observa una mayor disolución en la albita, seguida del feldespato potásico, cuarzo y anortita. Aunque en todos los casos, no se disuelve más que el 0.0001% del mineral ingresado, cuando se aplica el catalizador, la disolución es mayor. Estos minerales liberaron principalmente complejos de Si y Al, junto con otros cationes como K (feldespato), Na (albita) y Ca (anortita), es decir, dependiendo del mineral. No se observan cambios importantes en el Eh o pH de la solución, manteniéndose un ambiente oxidante y alcalino. Por lo que los iones se mantienen en estado oxidado, formando complejos silicatados como H_3SiO_4^- , NaH_3SiO_4 , hidróxidos en el caso del Al y Ca, mientras que el potasio se mantiene como ión libre. La formación de complejos, hidrolizaría el agua formando hidróxidos, lo que podría disminuir levemente el pH. En ningún caso, se observa saturación de complejos en el medio.

6.4.2 Micas

Se analiza moscovita, caolinita, pirofilita, clinocloro y biotita.

En el caso de los tres primeros minerales, el orden de disolución es caolinita, moscovita y pirofilita, disminuyendo su disolución sin catalización. La liberación de iones en los 3 casos, corresponde a Al y Si principalmente, cuyo comportamiento es similar al de los silicatos. Tampoco se observa saturación de especies y las condiciones fisicoquímicas se mantienen estables.

En cuanto a la biotita y clorita, la disolución es levemente más acelerada en el caso de la clorita; pero la catalización negativa por el Al, disminuye su tasa de disolución a medida que aumenta el aluminio. En ambos minerales, se observa la saturación de magnesio, principalmente como sulfatos y carbonatos, tras su disolución (Figura 52), mientras que las condiciones fisicoquímicas se mantienen. Sin el catalizador, la disolución de la clorita es más lenta, pero se mantiene constante en el tiempo.

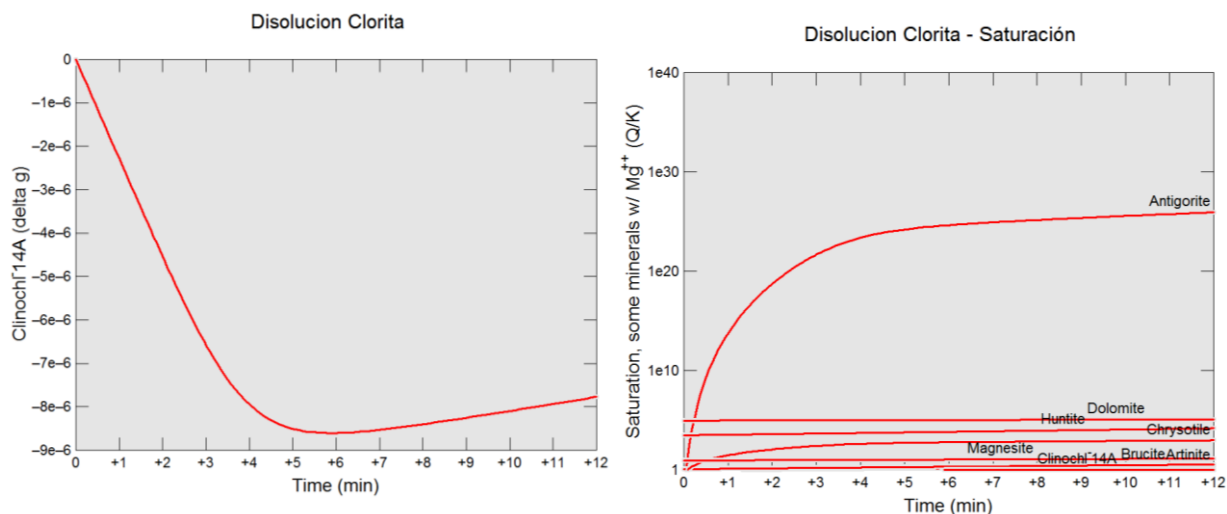


Figura 52: (Izq.) Disolución de clorita con catalizador. (Der.) Índices de saturación de minerales magnesianos.

6.4.3 Minerales oxidados

Se analizan magnetita, calcita, alunita (hidroxi-sulfatos) y yeso.

De estos minerales, el que presenta una disolución más importante corresponde al yeso, dónde la solución pudo disolver hasta 3.2 gr de yeso, al ingresar 10 gr del mineral. La magnetita presenta una baja disolución del orden de $1e-8$ gr/gr en 12 min, poco considerable con el aporte de hierro que se hace desde los medios de molienda. La calcita no se disuelve pues el sistema se encuentra saturado en carbonatos de calcio al

ingresar previamente la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La alunita presenta una disolución de $8\text{e-}4$ gr/gr, alcanzando su punto de saturación en 0.12 gr, al ingresar al menos 200 gr de alunita.

El principal aporte del yeso, además del calcio, que ayuda a aumentar la cantidad de hidróxidos, carbonatos y sulfatos de calcio, fue el ión sulfato SO_4^{2-} , el cual aumenta el Eh en primera instancia y luego lo redujo al complejizarse con Ca^{+2} y Mg^{+2} . No genera ninguna modificación del pH. En el caso de ingresar menor cantidad de yeso, de forma que no alcance el punto de saturación, se genera una disolución completa y el Eh disminuye (Figura 53).

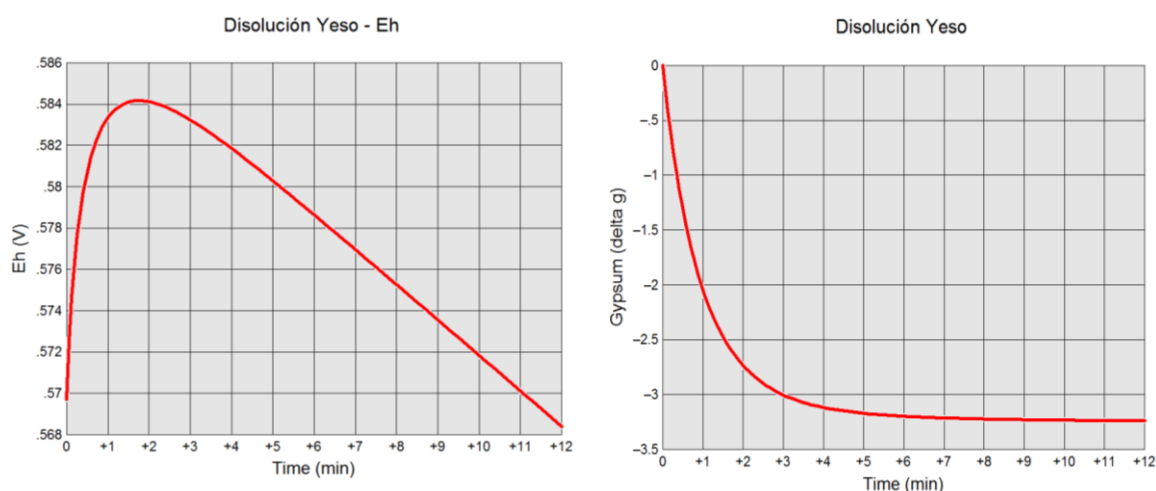


Figura 53: (Izq.) Comportamiento de Eh tras máxima disolución de Yeso. (Der.) Curva de disolución máxima de yeso.

La alunita presenta un aporte principal de Al^{+3} y SO_4^{2-} . En Escondida también se presenta en su variedad férrica, jarosita y en su variedad con estroncio y fosfato, svanbergita, casos en los cuales también se tiene un aporte de estos iones al medio (Figura 54). Se observa una leve disminución del Eh en el caso de ingresar menor cantidad de alunita, al igual que en el pH. Si se ingresa una mayor cantidad, el Eh primero aumenta y luego disminuye por la presencia del ión sulfato y el pH disminuye debido a la hidrólisis del aluminio ($\text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$).

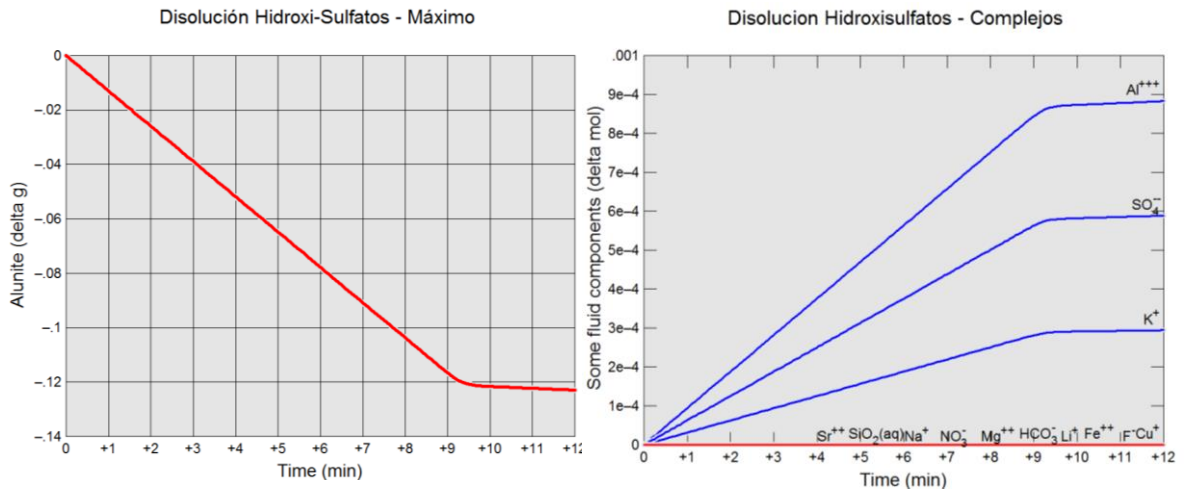


Figura 54: (Izq.) Disolución máxima de alunita. (Der.) Aporte de iones.

En el caso de contener hierro, también se generaría hidrólisis, pues el Fe^{+3} es un ión altamente hidrolizante al igual que el aluminio; también el Sr, forma complejos con sulfatos y carbonatos (Figura 55). Por otro lado, el fosfato es un ligante fuerte de metales, por lo que de ingresar al sistema podría reducir la movilidad de algunos cationes metálicos como el cobre.

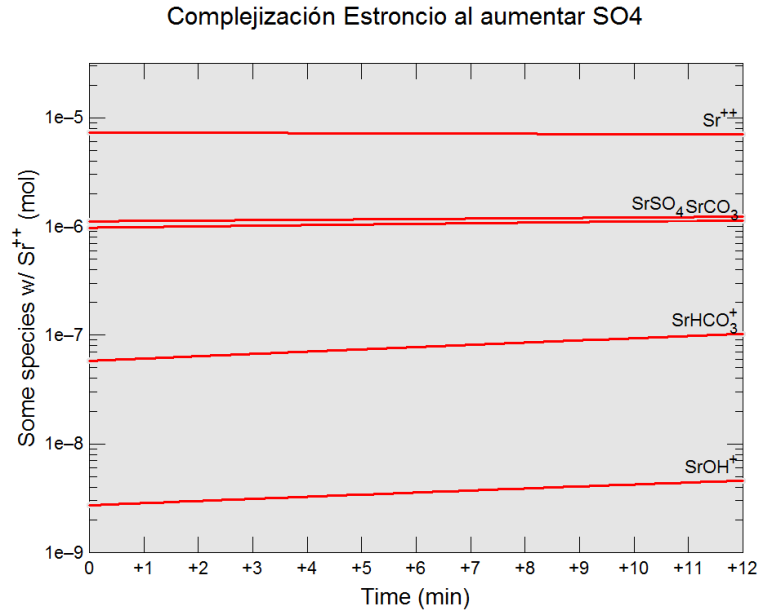


Figura 55: Complejización del Estroncio (Sr).

El apatito es un mineral que está presente como traza en el yacimiento de estudio, pero su disolución es muy baja, pues satura rápidamente el sistema (Figura 56).

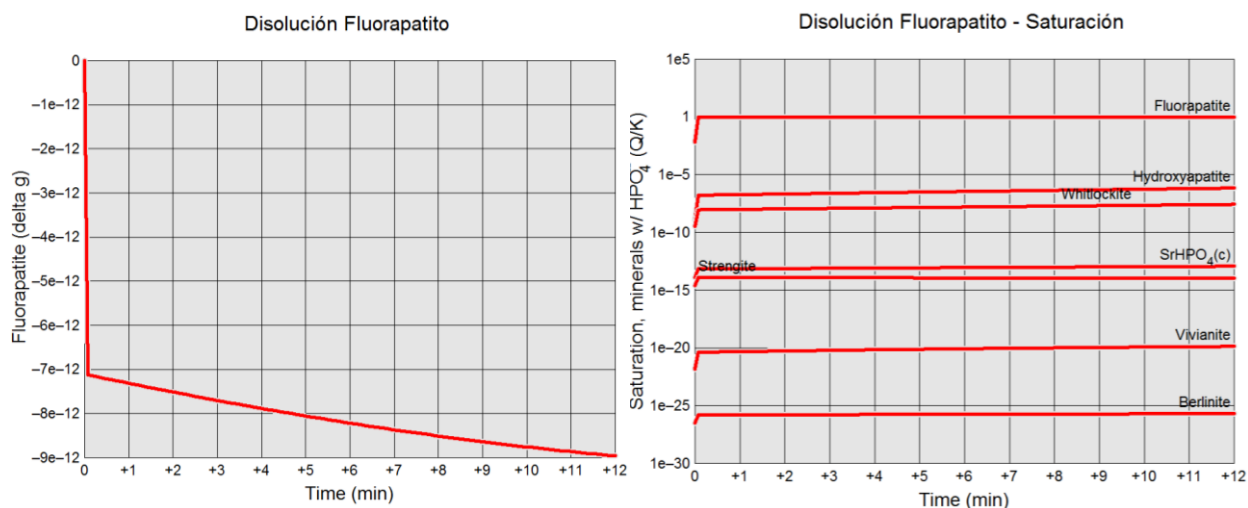


Figura 56: Disolución de fluorapatito e índices de saturación.

6.4.4 Sulfuros

En el caso de los sulfuros, del más al menos soluble se ordenan de la siguiente manera: calcosina, bornita, calcopirita, covelina, esfalerita y pirita.

El pH no es modificado en gran medida por los sulfuros. En el caso de los minerales con cobre se distingue una pequeña disminución en el valor del pH, seguido de un leve aumento, probablemente asociado a la complejización y posterior disolución de hidróxido de cobre (Figura 57 y 58). Luego le sigue una disminución continua, que cambia su pendiente al momento del término de la disolución. Las bajas en el Eh corresponderían principalmente a la oxidación del azufre, con la consecuente reducción del medio, junto con los iones de hierro y cobre.

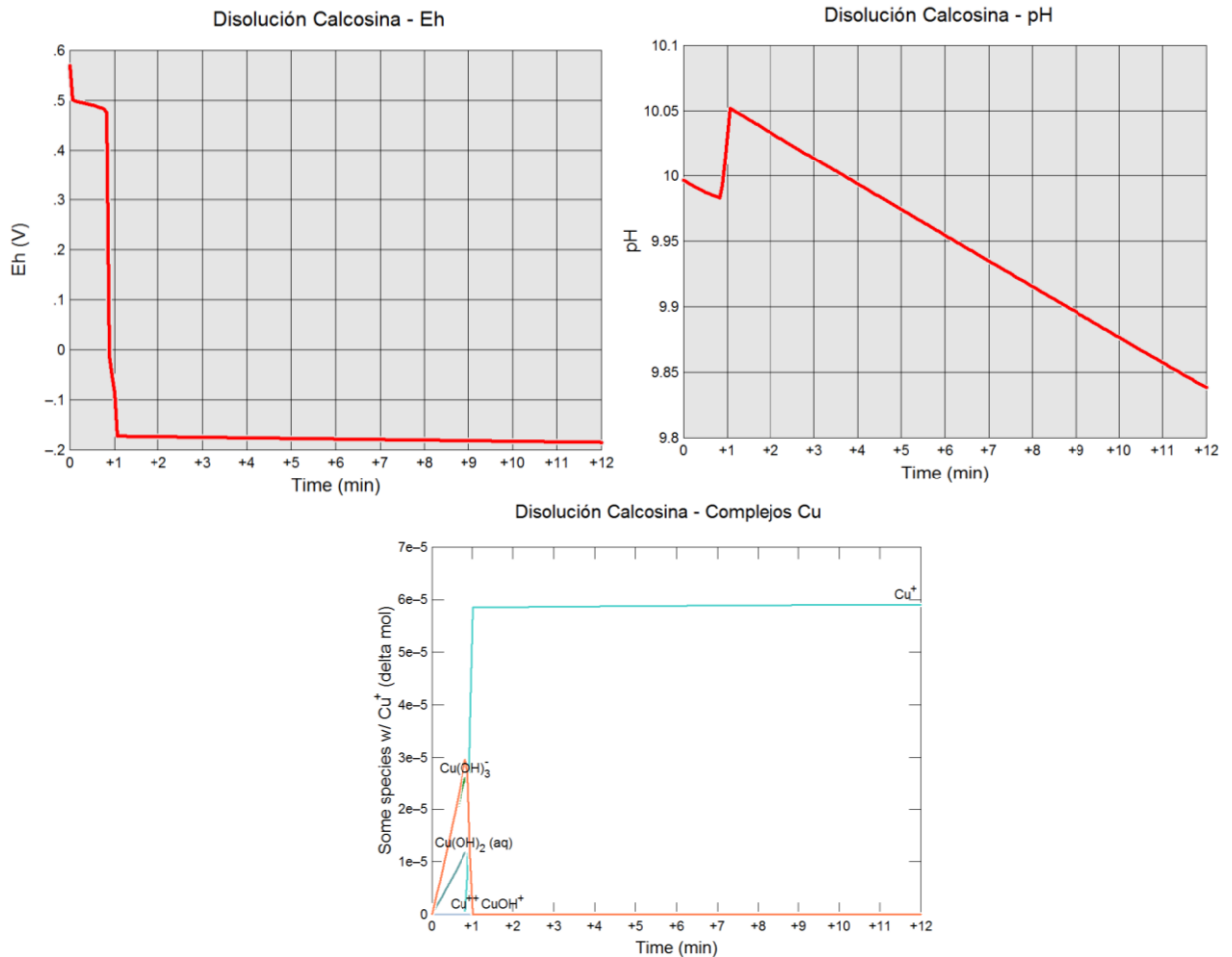


Figura 57: (Arr.) Eh y pH tras la disolución de Calcosina. (Ab.) Complejos disueltos.

El Eh final se ve afectado bruscamente, siendo distinto al ingresar cada mineral:

- **Py** → -400 mV
- **Cpy** → -340 mV
- **SI** → -310 mV
- **Cv** → -300 mV
- **Br** → -250 mV
- **Ccs** → -150 mV

Aquellos minerales en que el hierro es proporcionalmente mayor, el Eh resulta más bajo, seguidos por la esfalerita, que aporta con gran cantidad de S⁻².

Si se observa la disolución de los sulfuros con el catalizador de oxígeno se distingue que la disolución va a ser cada vez menor, a medida que el oxígeno disminuye. La cantidad disuelta máxima en cada caso va a ser similar en todos los casos, cercana a $1.5e^{-7}$ gr/gr.

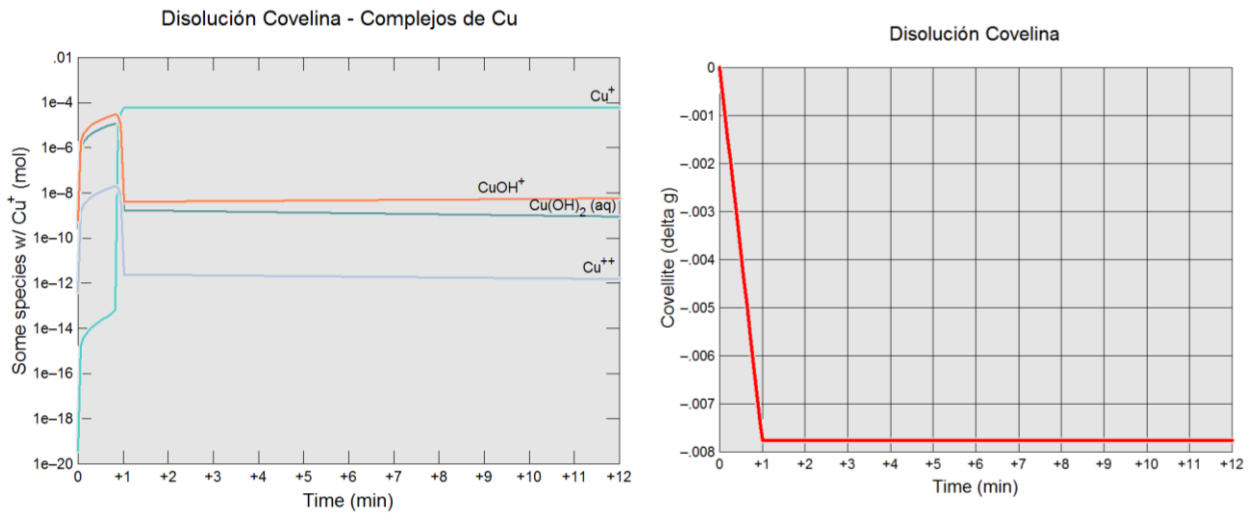


Figura 58: Comportamiento del ión cobre y disolución de covelina.

6.5 Modelación Unidades:

Se realiza un modelo de reacción para cada una de las unidades determinadas con QEMScan. Se utiliza como agua inicial el resultado de la interacción cal – hierro molienda de la modelación de molienda batch, permitiéndose la precipitación de algunos hidróxidos de hierro, magnesio; sulfatos, carbonatos y silicatos, entre otros; debido al índice de saturación observado en el estudio unimineral (sección 6.3). Por otro lado, los trabajos de Clarke, et al., (1995); Campo & Barrera, (2005); Grano, (2009); Bradshaw, et al., (2011); Bruckard, et al., (2011); Gerson, et al., (2012) indican su precipitación en las superficies de los minerales en las condiciones alcanzadas en el molino. Para cada uno de los minerales, se utilizan las áreas promedios del Anexo F. Además, según la indicación de Bethke, (2008), se agrega en equilibrio, asumiendo su disolución completa, el yeso. La T° inicial corresponde a 40°C, constante debido al resultado de la modelación anterior.

6.5.1 Modelo 1 (sin catalización):

6.5.1.1 pH:

En la Tabla 20, se observan los resultados de pH obtenidos tras la modelación.

Tabla 20: pH unidades en modelo sin catalización.

Unidad	pH(i)	pH(peak)	pH(f)
P1	10	8.074	8.046
P3	10	6.911	7.887
P4	10	6.829	7.921
R1	10	7.703	7.868
R2	10	-	8.205
A1	10	6.7	8.038
A2	10	7.162	7.939
A5	10	7.703	7.868
A6	10	8.091	8.077
A7	10	7.058	8.04

En todas las unidades para el pórfido feldespático, se observa un peak bajo en el pH entre 6 y 8, luego este valor vuelve a aumentar (Figura 59). Aquellas unidades que presentan un peak más bajo, no siempre presentan un pH final más bajo.

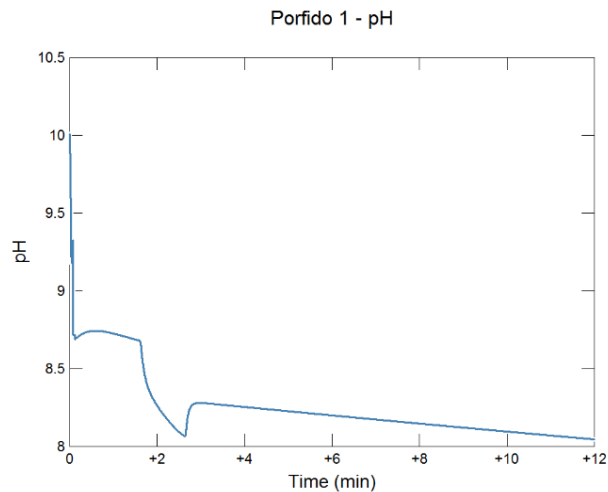


Figura 59: pH unidad P1, modelo sin catalización.

En la Figura 60, se observa que las unidades A1, A2, A7, P3 y P4 presentan una alta cantidad de micas y sulfuros. Estas mismas unidades presentan un peak de pH más bajo, que luego sube en mayor cantidad en las unidades fílicas, sobre todo en la andesita; resultando en un pH final más alto (A1, A2 y A7). En los pórfidos, a pesar que aumenta

de mayor forma en las unidades fílicas (P2, P3, R1), no alcanza a ser mayor que las unidades cloríticas resultado en un pH final más bajo en las fílicas (P3 y R1) (Figura 61), lo que podría estar asociado a la cantidad de precipitado en cada unidad.

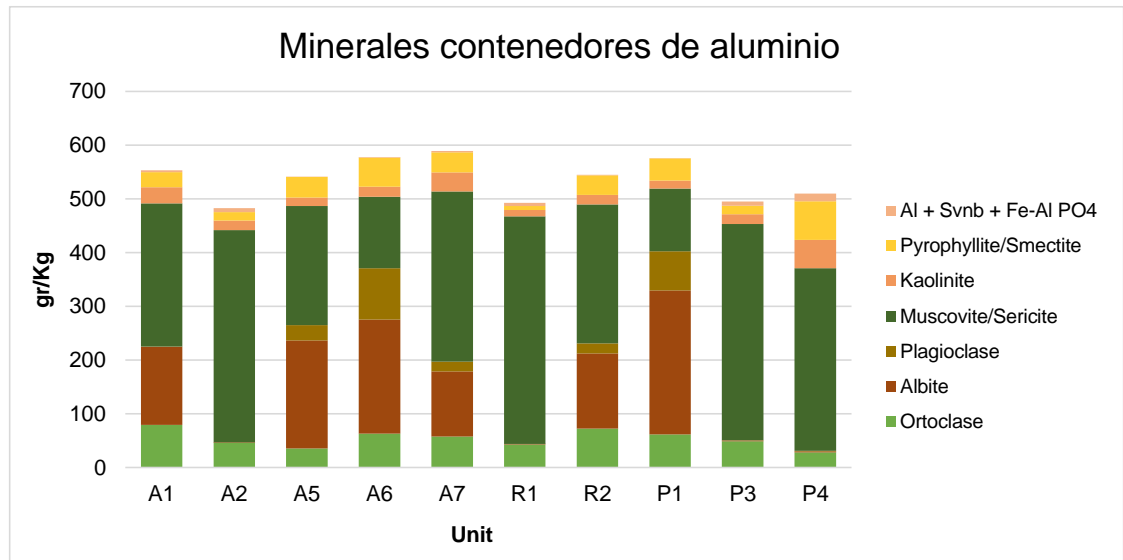


Figura 60: Cantidad de micas en todas las unidades.

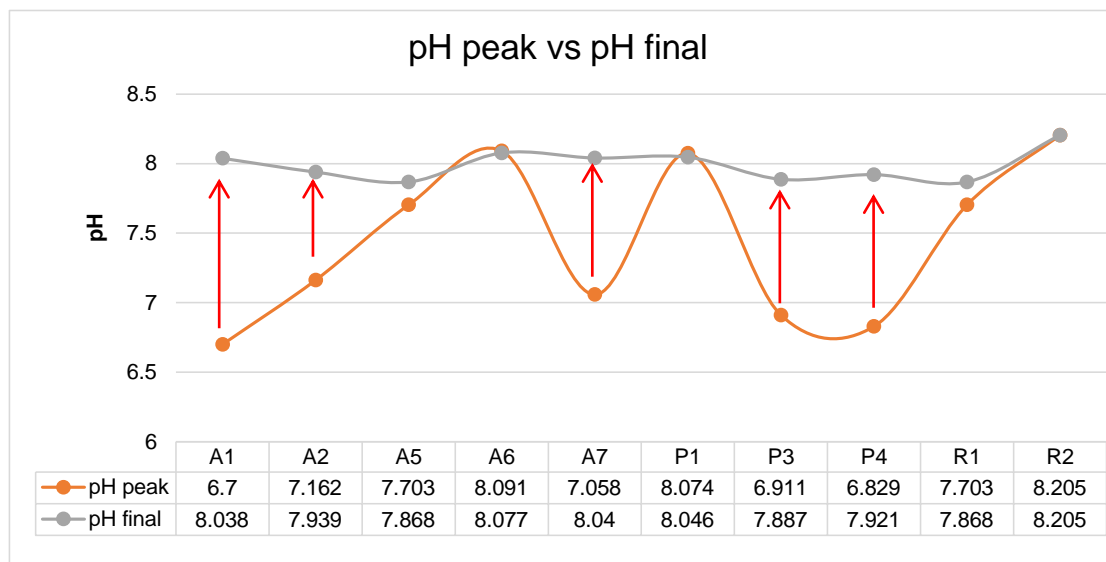


Figura 61: Resultados de pH, modelo sin catalización.

La cantidad de complejos disueltos, como se propone en el capítulo 6.4 es muy baja. Los únicos minerales de ganga que presentan una disolución considerable en el sistema van a ser la clorita en el caso de unidades más cloríticas y la alunita en el caso de unidades más fílicas. Los silicatos, cuyo orden de disolución no supera $1e^{-4}$ gr/1 gr,

aumentarían levemente la cantidad de aluminio y sílice. Por otro lado, la cantidad disuelta va a depender además de la cantidad del mineral en cada unidad (Figura 62), por lo que aquellos minerales que se encuentren en mayor proporción, tendrán un mayor impacto en el fluido.

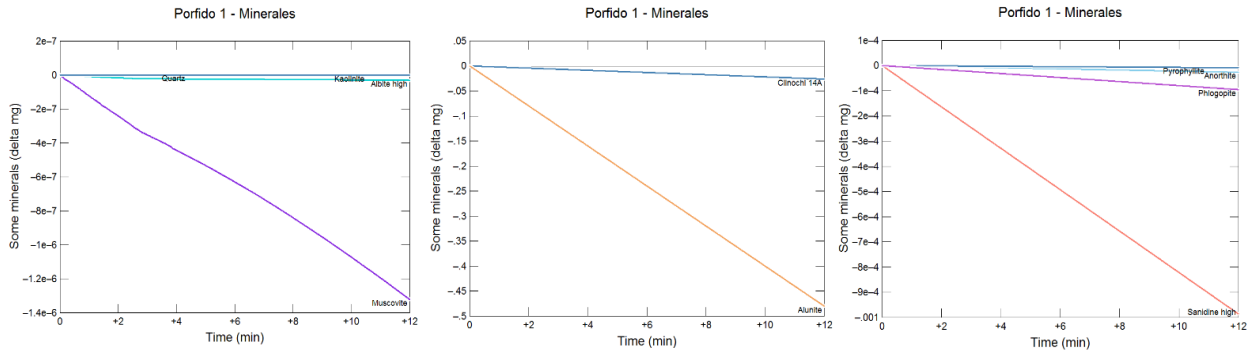


Figura 62: Disolución de silicatos, Unidad P1. Modelo sin catalización.

En cuanto al precipitado, en los pórfidos se observa mayor precipitado en las unidades fílicas, principalmente de hidróxidos de aluminio (gibbsita) que no precipita en unidades de composición clorítica y hierro (Figura 63).

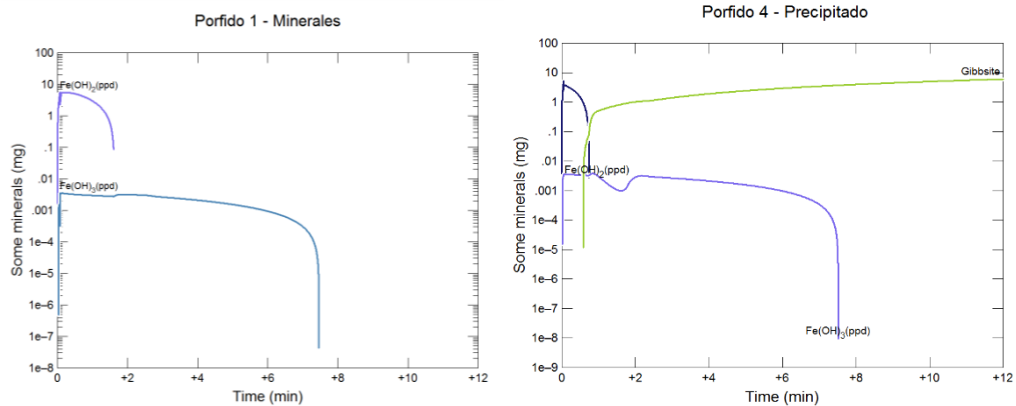


Figura 63: Precipitado unidad P1. Modelo sin catalizar.

El magnesio, es bajo en todas las unidades especiándose principalmente como sulfato sin precipitar. Sin embargo, las especies siguen el comportamiento de pH, cuando esta baja, sube el $MgHCO_3^-$, mientras que aumentan los carbonatos y $MgOH^+$ (Figura 64).

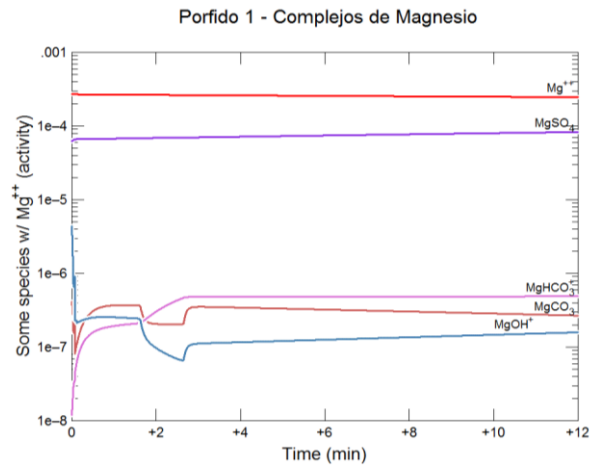


Figura 64: Especiación del magnesio en unidad P1. Modelo sin catalizar.

En la Andesita, se observa que la unidad A6 (clorítica) continúa bajando luego de encontrar el peak, obteniendo el pH final más bajo. Además, se observa un peak bajo en las unidades A1, A2 y A7 con componente fílico, siendo el pH final menor en aquellas unidades con menor cantidad de micas como unidades A5 y A6 de composición clorítica (Figura 65).

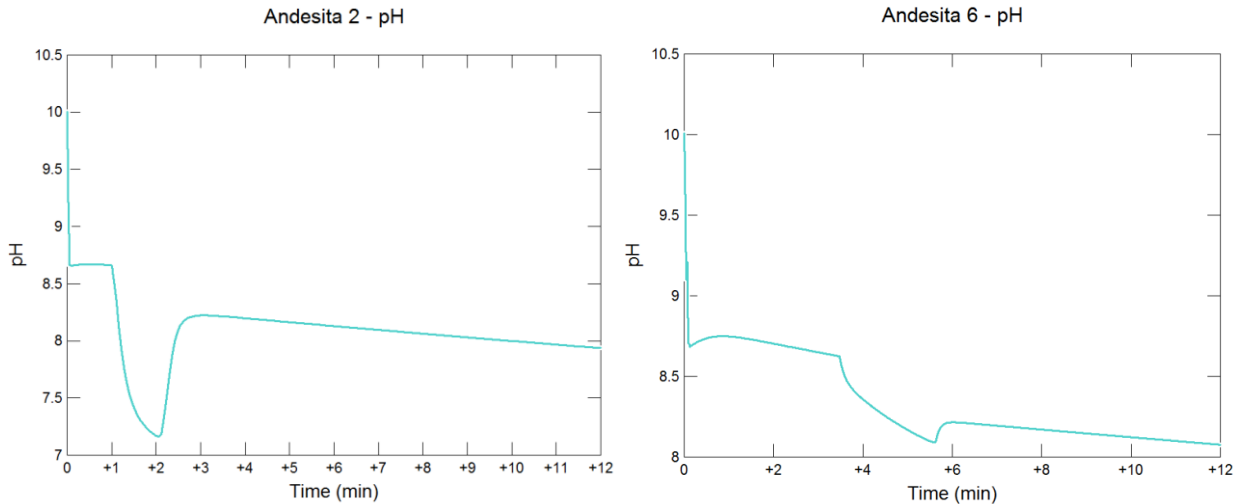


Figura 65: pH unidades A2 y A6. Modelo sin catalizar.

Como se observa en las Figura 65 y 66, los peaks se corresponden con la formación de precipitado. En un primer inicio, cuando se forman las especies, el pH baja bruscamente. Luego sube cuando se comienza a disolver el precipitado y vuelve a bajar

cuando ya no hay más disolución de hidróxido de hierro, como se observa en la Figura 66. Unidades con menor cantidad de micas y arcillas como A6 y P1 no precipitan gibbsita.

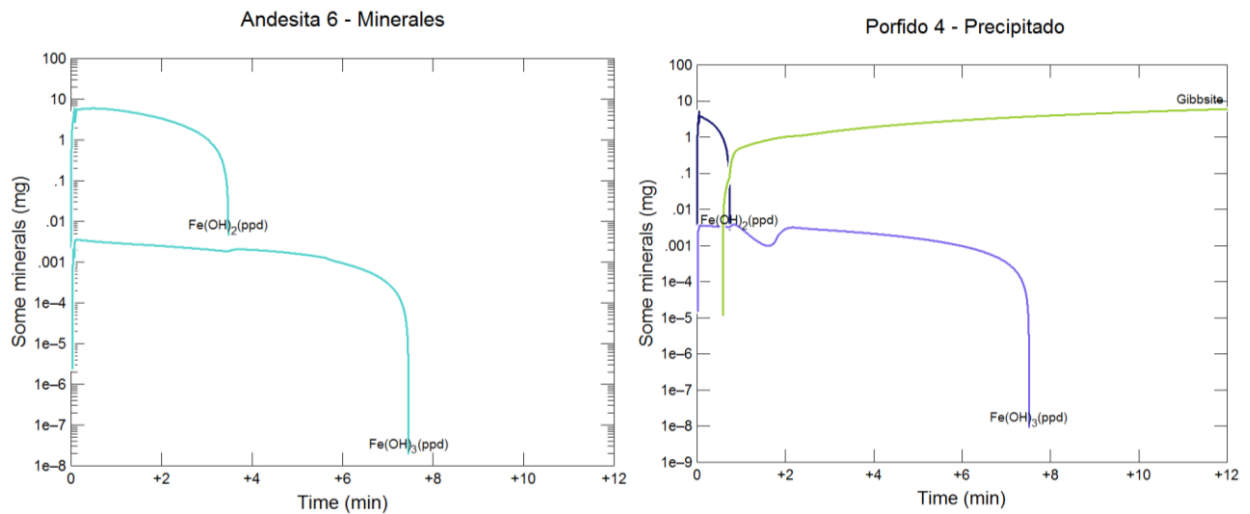


Figura 66: Minerales precipitados. Modelo sin catalizar.

6.5.1.2 Eh:

Los resultados de la modelación se observan en la Tabla 21:

Tabla 21: Eh unidades en modelo sin catalización.

Unidad	Eh(i)	Eh(peak)	Eh(f)
P1	0.6248	-242.2	-284
P3	0.6248	-158.9	-282.5
P4	0.6248	-156.4	-273.6
R1	0.6248	-218.5	-272.5
R2	0.6248	-271.5	-299.1
A1	0.6248	-145.1	-282.8
A2	0.6248	-181.9	-278.3
A5	0.6248	-218.3	-272.5
A6	0.6248	-249.6	-284.2
A7	0.6248	-171.4	-286.2

Todas las unidades bajan bruscamente su Eh y luego suben levemente para volver a bajar (Figura 67), en respuesta también al pH. El peak más bajo se observa en la unidad que presenta menor Eh final, pero no necesariamente se repite ese comportamiento en todas las unidades (Tabla 21).

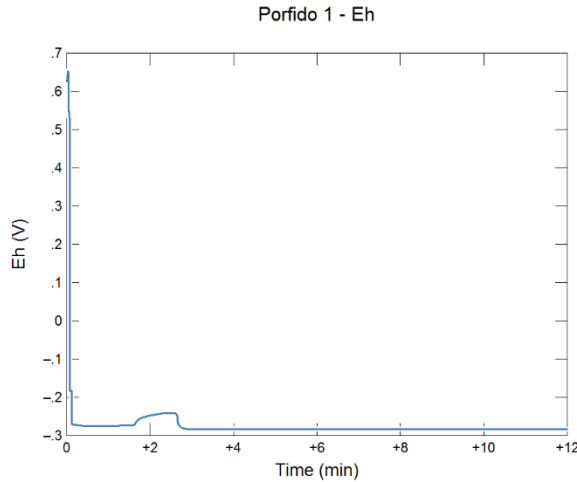


Figura 67: Eh unidad P1 en modelo sin catalización.

En la Figura 68, se observa que las unidades porfídicas presentan mayor cantidad de sulfuros secundarios y las andesíticas mayor sulfuros primarios. Unidades A2, P3 y P4 presentan mayor cantidad de total de sulfuros y unidades A2, A7 y P3 no poseen bornita.

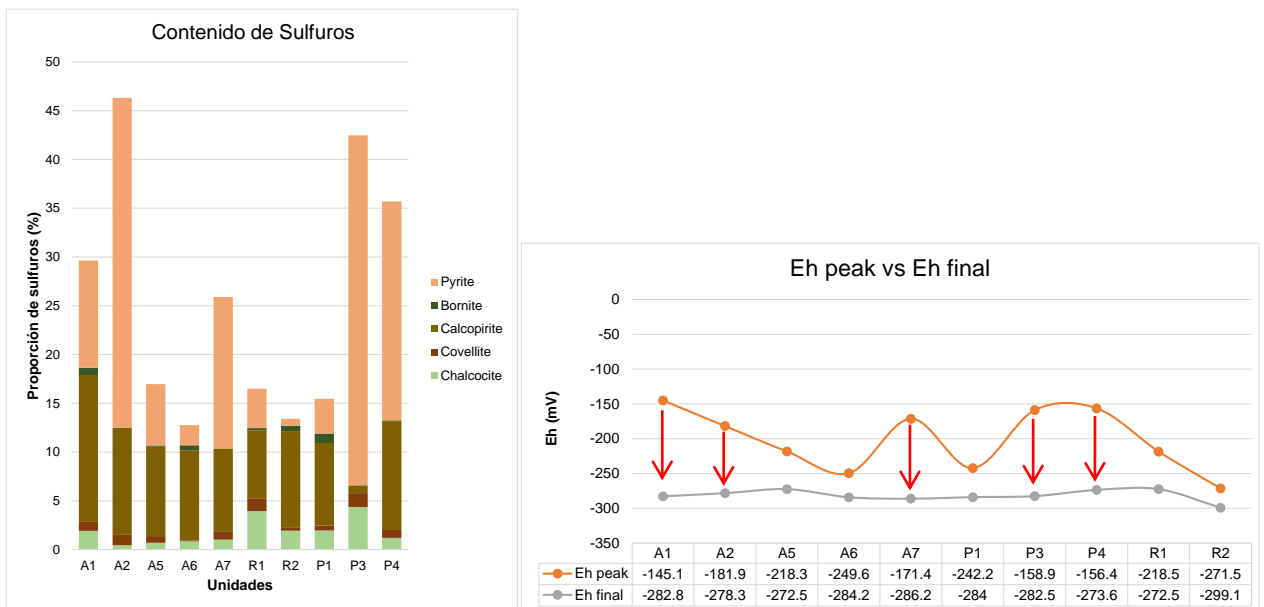


Figura 68: (Izq.) Cantidad de sulfuros por unidad. (Der.) Eh final y peak.

También en la Figura 68, se observa que el Eh final más bajo en el pórfido feldespático se encuentra en la unidad con menor cantidad de sulfuros y de composición clorítica (P1), mientras que el más alto corresponde a aquella unidad con mayor cantidad de sulfuros primarios y de composición fílica (P4); el mismo comportamiento se observa en el peak

de Eh; sin embargo, la disminución del Eh en las unidades filicas luego de peak, es mucho mayor que en la clorítica (P1), pero no lo suficiente para obtener un Eh final menor.

En el pórfido riolítico, se observa el mismo comportamiento, la unidad R2 con una composición más clorítica y menor cantidad de sulfuros, presenta un Eh final más bajo, con una mayor disminución del Eh, luego del peak en la unidad R1.

En la andesita, las unidades que alcanzan un peak de Eh más alto, corresponden a las unidades filicas (A1, A2 y A7), las cuales presentan una mayor cantidad de sulfuros (Figura 70). Sin embargo, el Eh final más alto lo obtienen las unidades cloríticas (A5), esto debido a la que la disminución del Eh luego del peak en las unidades filicas de la Andesita es mayor que las cloríticas y mayor que en los pórfidos.

En la Figura 69 y Figura 70, se observa en P4 un aumento de bornita, calcosina y de pirita luego de 2 minutos de reacción. Estas reacciones de formación de sulfuros, son reacciones que aumentan el Eh. Como se observa, entre mayor cantidad de sulfuros se tengan, se encuentra el punto de saturación en menor tiempo, por lo que el peak de Eh será más alto en las unidades filicas. Desde este momento existen reacciones de formación de sulfuros que comenzaran a subir el Eh, sin embargo en el caso de las unidades filicas, las reacciones de disolución continúan siendo mayores, por lo que la disminución final luego del peak es alta. Sulfuros como calcosina y bornita son más solubles, por lo que su disolución es mayor.

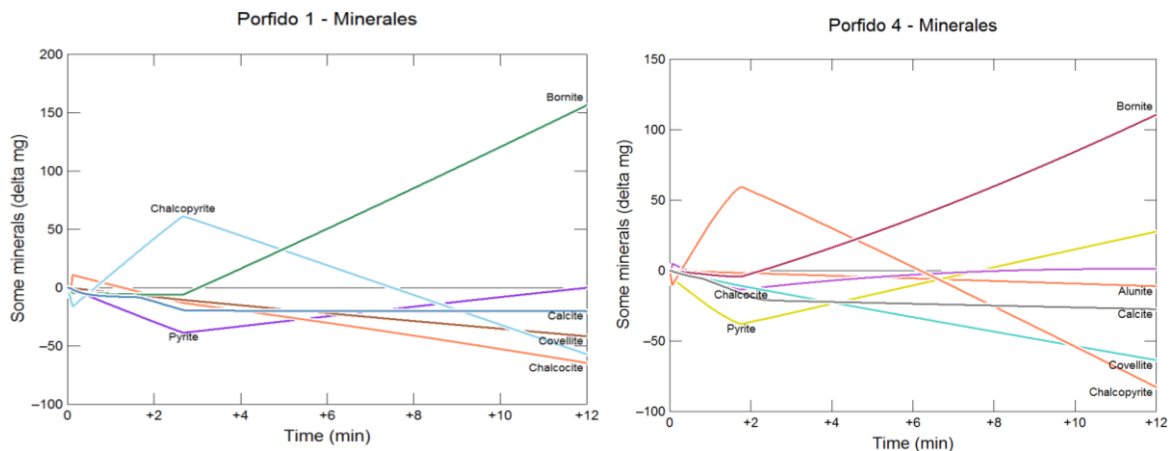


Figura 69: Reacción de sulfuros, unidades P1 y P4. Modelo sin catalización.

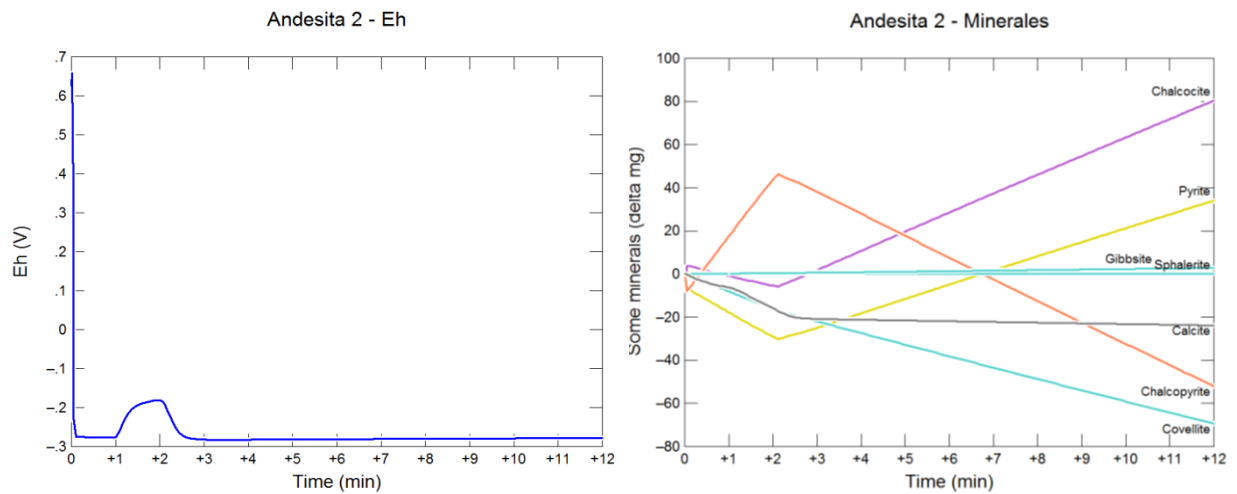


Figura 70: (Izq.) Eh unidad A2 en modelo sin catalización. (Der.) Disolución de sulfuros unidad A2.

En la Figura 70, se observa que el aumento del Eh coincide con la precipitación de calcopirita y la baja coincide con su punto de quiebre. En la Figura 71, se observa que las unidades A1 y A7, precipitan principalmente bornita (A1) y calcosina y pirita (A7). Puesto que la bornita no está presente en la unidad A7, esta no precipita en esta unidad. La precipitación es mucho mayor en la unidad A1, que presenta mayor cantidad de sulfuros, principalmente secundarios que son más solubles. Por lo que, la disolución de ellos marcaría la disminución del Eh y su precipitación lo aumentaría nuevamente.

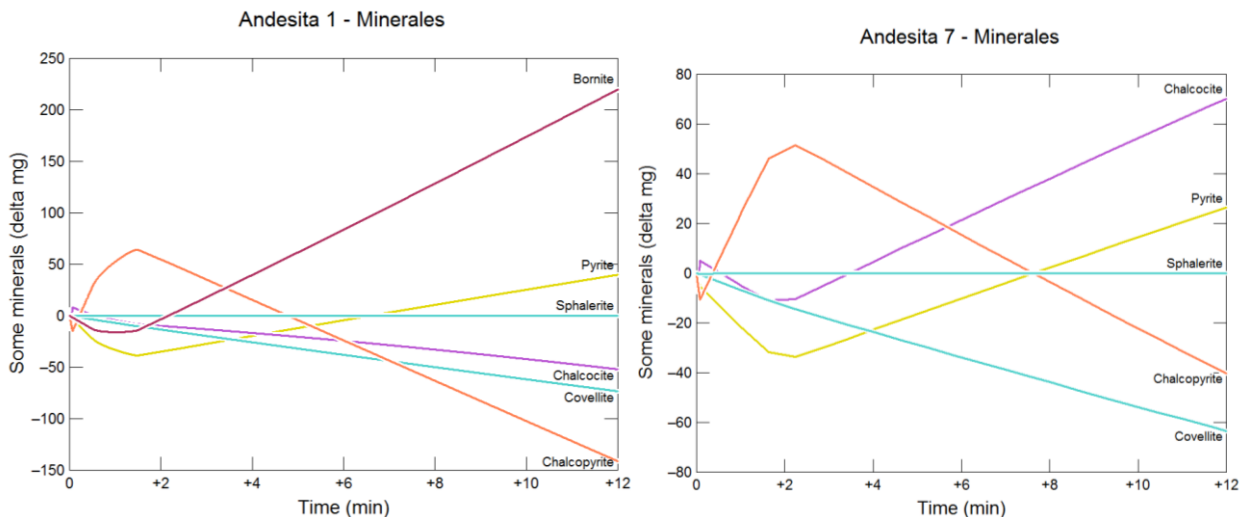


Figura 71: Disolución sulfuros unidades A1 y A7. Modelo sin catalización.

El peak entonces, estará controlado por la cantidad de sulfuros. Unidades con mayor cantidad de sulfuros, presentaran un peak más alto pues alcanzan primero el punto de

saturación. El Eh final estará controlado principalmente por las reacciones de disolución y precipitación ocurridas después del peak, en las cuales en las unidades fílicas seguirá siendo mayor la disolución y la disminución del Eh que la precipitación. En el caso de la Andesita la disminución será incluso mayor dada la presencia de sulfuros primarios que causan un mayor efecto sobre el Eh.

6.5.2 Modelo 2 (catalizado):

En este modelo, la catalización de los silicatos es por medio del ión OH⁻, acelerando la disolución en un pH más básico, a excepción de la ortoclasa, anortita y biotita. La clorita, además esta catalizada negativamente por el aluminio y por el OH⁻. Por otro lado, los sulfuros aceleran su disolución en presencia de oxígeno (Anexo F).

6.5.2.1 pH:

Los resultados de pH de la simulación se observan en la Tabla 22:

Tabla 22: Resultados de pH. Modelación con catalización.

Unidad	pH modelado
A1	9.263
A2	9.187
A5	9.295
A6	9.316
A7	9.274
P1	9.322
P3	9.173
P4	9.088
R1	9.195
R2	9.283

En estas simulaciones se observa una fuerte disminución del pH en los primeros segundos, para luego continuar con una disminución constante, sin peaks (Figura 72).

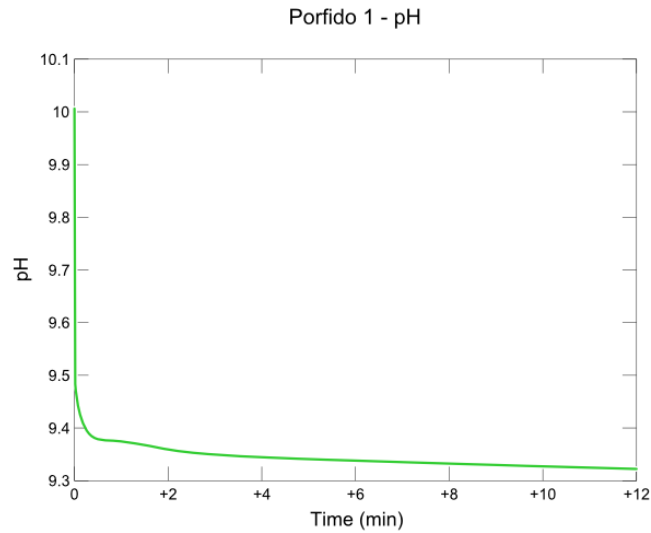


Figura 72: pH unidad P1, modelo con catalización.

En las Figuras 73 y 74, se observa que las unidades con mayor cantidad de minerales contenedores de aluminio, alcanzan un pH más bajo. Incluso la unidad P4, con alta cantidad de alunita es la que presenta un menor pH final.

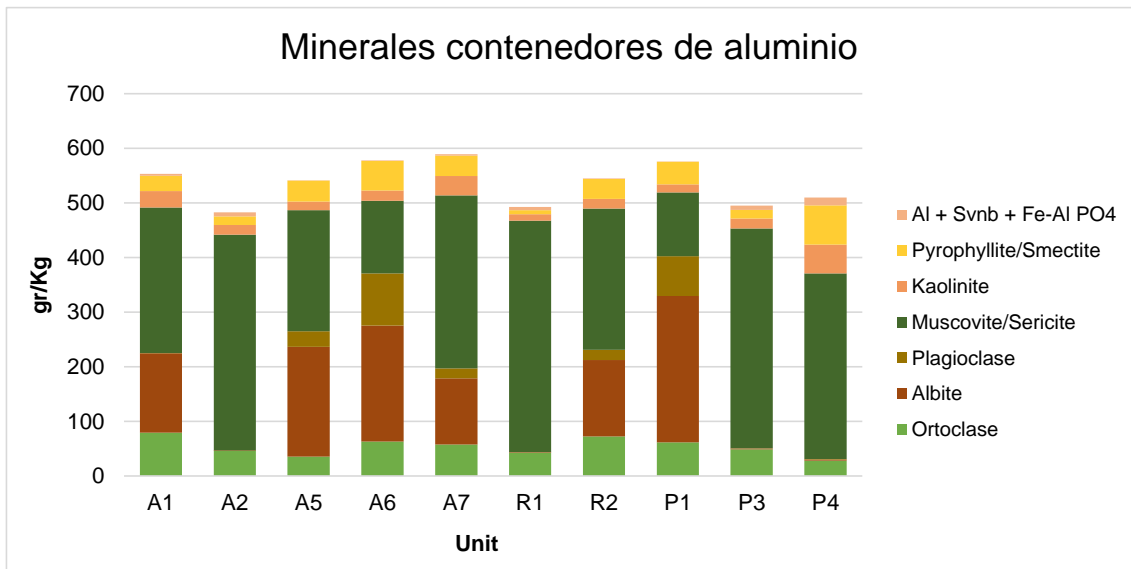


Figura 73: Cantidad de micas en unidades de estudio

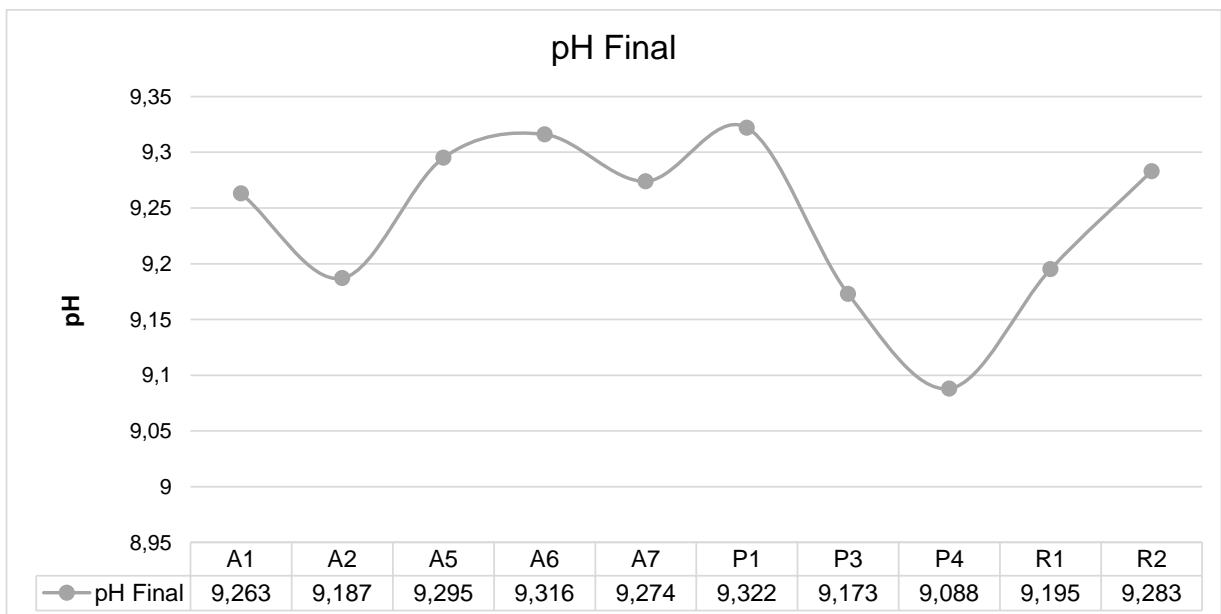


Figura 74: Resultado final de pH. Modelo catalizado.

En este modelo (Figura 75), se observa que la disolución de los silicatos, con excepción de la clorita, es alta en los primeros minutos y luego va disminuyendo a medida que disminuye el pH. La clorita debería presentar mayor disolución a medida que pasa el tiempo, pero es catalizada negativamente por el ión OH^- y Al^{+3} , por lo que la alunita y arcillas limitarían su disolución.

Se observa que el sistema se satura rápidamente en magnesio por lo que la biotita se aumenta. Por este motivo, es correcto considerar que no habría más aporte de magnesio a la solución. Además, la unidad con mayor contenido de clorita y biotita (P1) precipitaría mayor cantidad de biotita.

El mismo efecto se observa con la moscovita, pues no precipitaría dado que el sistema estaría saturado en Al^{+3} proveniente de la alunita y SiO_2 de caolinita, cuarzo entre otros.

El cuarzo se disuelve todo el tiempo de modelación, en cambio la caolinita con el aumento de aluminio en el sistema, se satura.

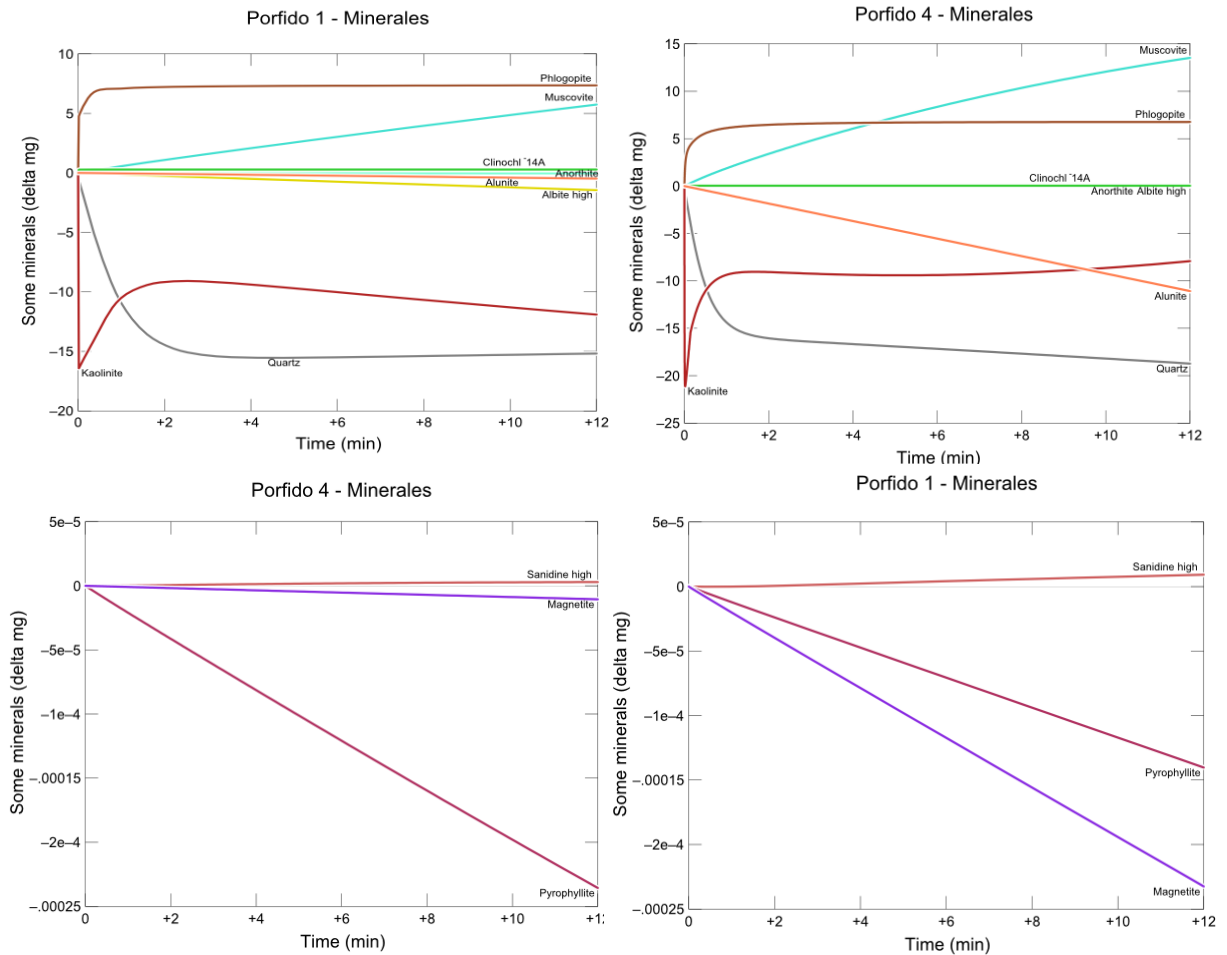


Figura 75: Disolución de silicatos, unidades P1 y P4. Modelo catalizado.

Al igual que el modelo anterior, el pH estaría controlado por la hidrólisis de algunos iones como el aluminio y hierro. Siendo las unidades fílicas: P3 y P4 en el pórfido feldespático y R1 en el riolítico; A1, A2 y A7 en la Andesita, las que presentan un pH final más bajo.

En cuanto al precipitado, se observa que precipitan hidróxidos de hierro férrico dado el ambiente oxidante que se mantiene, junto con gibbsita. La precipitación de gibbsita sería mayor en el inicio y luego se disolvería. Mientras que la precipitación de hidróxidos de hierro sería mayor en el inicio, manteniéndose constante, siendo más alta en unidades con mayor contenido de sulfuros. Esta disolución no sería tan importante para el pH como en la modelación anterior, pues es bastante menor. Sin embargo, se observa en este caso, que las unidades con mayor cantidad de micas precipitan menos gibbsita pues el

aluminio se traduce en la formación de moscovita y caolinita. En el caso de que la unidad posea menos micas, hay más precipitación de gibbsita, tras la menor cantidad de sílice en el sistema (Figura 76), por ejemplo en unidades A5 y A6 dada su baja cantidad de moscovita se genera una mayor precipitación de gibbsita.

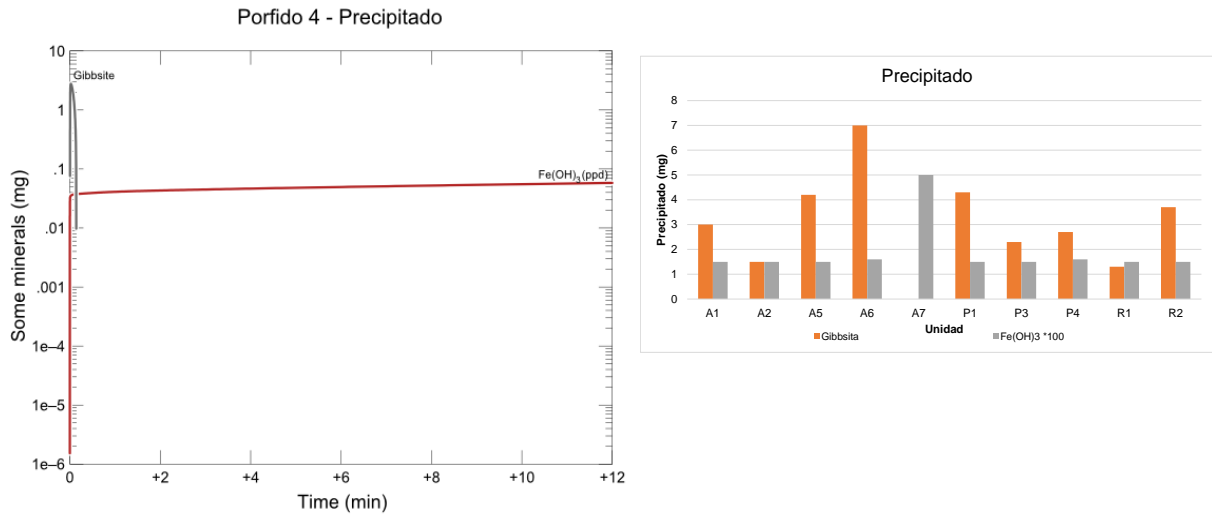


Figura 76: Precipitado en modelo catalizado.

6.5.2.2 Eh:

Los resultados del Eh se observan en la Tabla 23:

Tabla 23: Resultados de Eh, modelo catalizado.

Unidad	Eh_peak	Eh_final
A1	0.5275	0.5316
A2	0.5264	0.5368
A5	0.5304	0.5304
A6	0.5292	0.5292
A7	0.5287	0.5315
P1	0.5286	0.5286
P3	0.5276	0.5387
P4	0.5269	0.5443
R1	0.5283	0.5381
R2	0.5304	0.5314

Se observa un peak de bajo Eh en la mayoría de las unidades (Figura 77), a excepción de A5 y A6 con una composición con muy baja cantidad de micas y sulfuros.

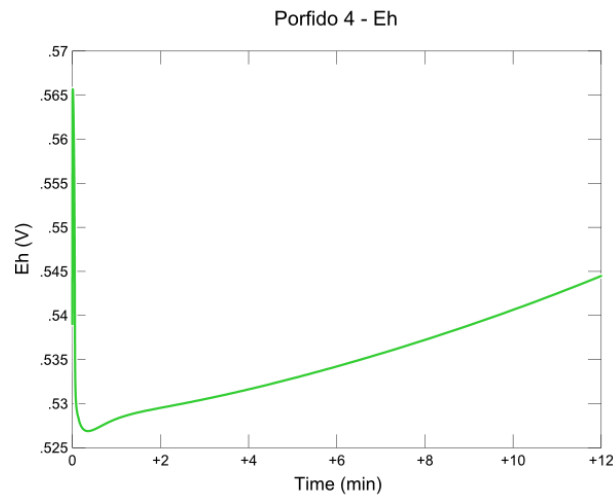


Figura 77: Eh unidad P4. Modelo catalizado.

En este caso, la disolución de sulfuros no tiene un efecto tan importante, pues es mucho menor que en el caso sin catalización (Figura 67). Probablemente por la catalización del $O_{2(aq)}$, el cual disminuye a medida que transcurre el tiempo (Figura 78).

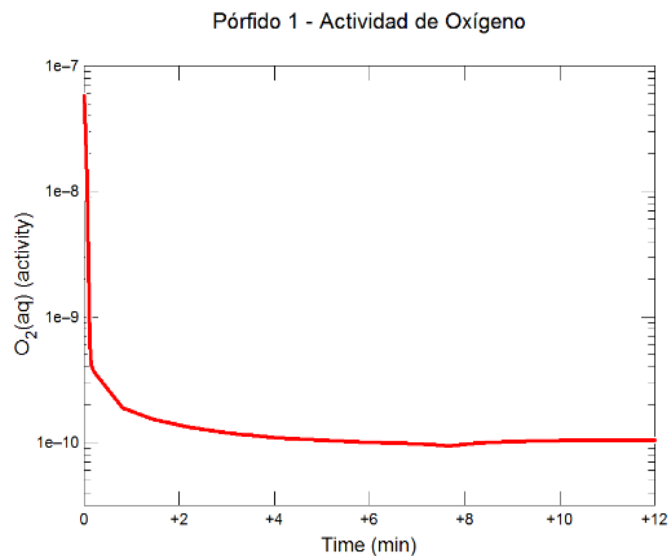


Figura 78: Actividad de oxígeno unidad P1. Modelo catalizado.

Se observa en la Figura 79, que el peak del Eh es más bajo en unidades fílicas (A1, A2 en la andesita, P3, P4 en el pórfido y en R1 del pórfido riolítico). Mientras que se identifica todo lo contrario en el Eh final, siendo mayor en las unidades fílicas y menor en las unidades con composición clorítica en todas las litologías, se distingue un mayor aumento del Eh en las unidades fílicas en todas las litologías.

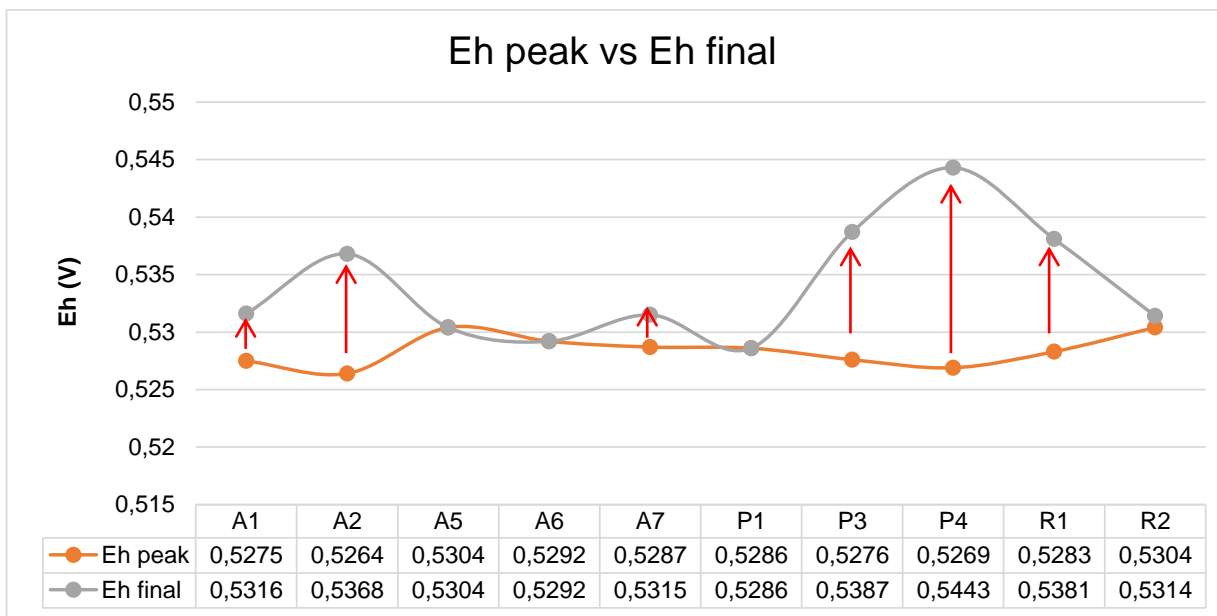


Figura 79: Resultados de Eh, modelo catalizado.

La disolución de los sulfuros va a depender de su abundancia en las distintas unidades. En la unidad P1 hay mayor presencia de calcopirita y su disolución es mayor; mientras que en la unidad P4 hay mayor cantidad de pirita, siendo mayor su disolución (Figura 80).

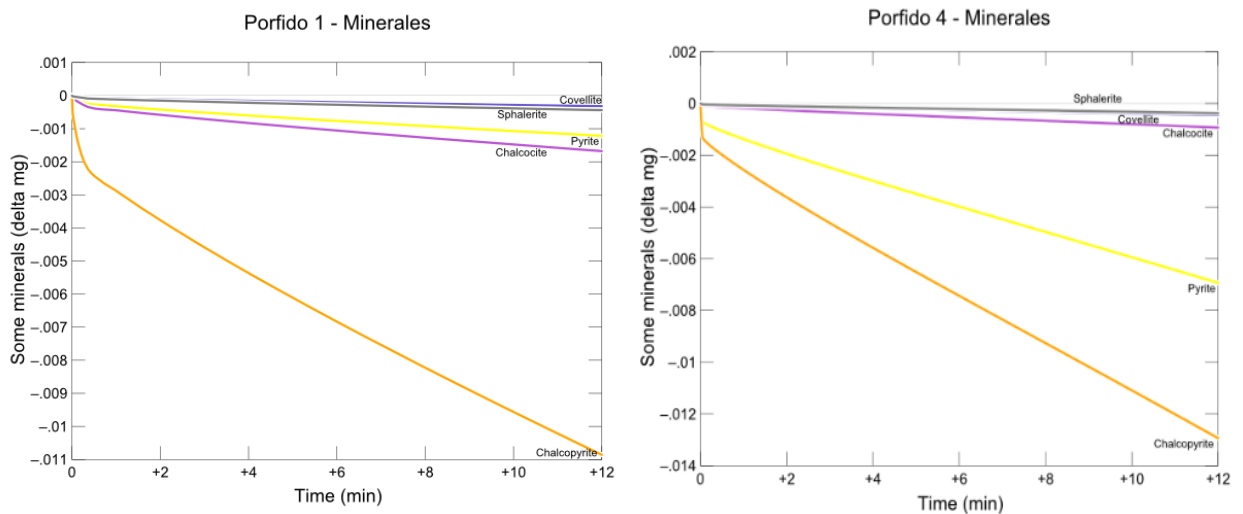


Figura 80: Disolución de sulfuros unidades P1 y P4. Modelo catalizado.

No se observan quiebres importantes en la disolución y reprecipitación de los sulfuros, que pudiesen indicar su influencia en los cambios bruscos de Eh, indicado por una disminución más lenta del $O_2(aq)$. Sólo la disolución de ellos en primera instancia y la

liberación de iones de sulfato, hierro y cobre, podrían bajar el Eh, pero al ser tan baja, su efecto es menor que en el caso sin catalización.

Sin embargo, sí se observan cambios en la precipitación de los silicatos, como se observa en la Figura 75, en la cual una mayor precipitación de micas aumentaría el Eh luego del peak, en las unidades fílicas.

6.6 Adición de NaSH

En la modelación anterior, se obtienen las condiciones a las cuales podría encontrarse la pulpa luego de molienda. Esta pulpa, luego es vaciada en una celda para proceder a su flotación y añadirle un sulfidizador. Se realiza un seguimiento del camino de reacción al agregar el NaSH a la pulpa. Para esto se toman los resultados de la modelación de todas las unidades anteriores, con ambos modelos y se obtienen las nuevas condiciones, siguiendo tres pasos:

- 1) Adición de agua (~1.6 Lt.), con tal de alcanzar el volumen de la celda de 3.06 litros.
- 2) Acondicionamiento del pH para llegar a 10 nuevamente, mediante la adición de cal.
- 3) Adición de 1 ml de sulfhidrato de sodio (NaSH) para obtener las condiciones finales antes de airear las muestras y re-sulfidizar algunas superficies que podrían encontrarse oxidadas (Bruckard, et al., 2011).

La etapa de aireación no se incluye en el modelamiento, pues es consecuente afirmar que aquellas unidades que presenten un Eh final más bajo necesitarán mayor aireación para alcanzar el Eh de flotación -90 mV, como se observa en los datos reales.

Esta simulación se realiza utilizando el módulo X1T del software Geochemist's Workbench, el cual permite realizar mezcla de fluidos.

6.6.1 Modelo 1 (sin catalización):

Se presenta en la Tabla 24, los resultados al agregar NaSH a cada unidad utilizando el primer modelo de reacción:

Tabla 24: Resultados de la adición de NaSH en las unidades, utilizando el primer modelo de disolución.

Unidad	pH peak	pH pre-NaSH	Eh peak (mV)	Eh pre-NaSH (mV)	Cal consumida (mg)	Eh peak post-NaSH (mV)	Eh final (mV)	pH peak post-NaSH	pH final
A1	6.7	8.038	-0.1451	-0.2828	54.2	-0.3419	-0.424	8.865	10
A2	7.162	7.939	-0.1819	-0.2783	55.3	-0.3445	-0.424	8.876	10
A5	7.703	7.868	-0.2183	-0.2725	44.6	-0.342	-0.424	8.866	10
A6	8.091	8.077	-0.2496	-0.2842	53.3	-0.3411	-0.4242	8.866	10
A7	7.058	8.04	-0.1714	-0.2862	54.2	-0.3442	-0.4243	8.864	10
P1	8.074	8.046	-0.2422	-0.284	53.3	-0.3428	-0.4234	8.864	10
P3	6.911	7.887	-0.1589	-0.2825	58	-0.3509	-0.4284	8.866	10
P4	6.829	7.921	-0.1564	-0.2736	57	-0.3417	-0.4247	8.867	10
R1	7.703	7.868	-0.2185	-0.2725	55.3	-0.3453	-0.425	8.864	10
R2	-	8.205	-0.2715	-0.2991	44.1	-0.3453	-0.4251	8.866	10

En la Tabla 24, se observa que el Eh final alcanzado es cercano a los -420 mV y varía levemente dependiendo de la unidad. La cantidad de cal extra que se añade a las unidades es cercana a 50 mg, siendo de 55 mg en las de las unidades P3 y P4.

En la andesita, el Eh post NaSH más bajo se observa en las unidades A6 y A7 con una composición más clorítica y con Eh finales pre NaSH más bajos; mientras que la cal consumida es menor en la unidad A5 de composición más clorítica también.

En el pórfido es menor el Eh de las unidades P3 y P4, unidades fílicas, las cuales además presentan un mayor consumo de cal, debido a su menor pH antes del NaSH. Sin embargo, estas unidades no son las que presentan un Eh menor antes de agregar el NaSH.

En las unidades del pórfido riolítico se alcanza un menor Eh en la unidad clorítica (R2); hay un menor consumo de cal en esta misma unidad, pero su Eh es mucho más bajo antes de agregar el NaSH.

En cuando a la precipitación, se observa en la Figura 81 y en el Anexo G que en la Andesita se presentan los siguientes minerales: covelina en el primer minuto, más la presencia de brucita, calcita, gibbsita, fluorapatito y esfalerita; junto con la disolución de la cal.

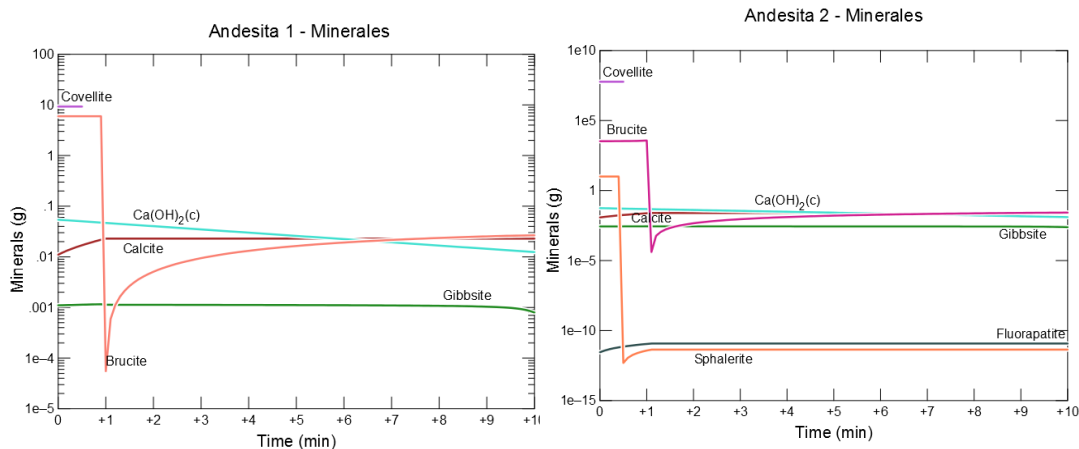


Figura 81: Precipitado Andesita 1 y 2 después de NaSH, modelo 1.

La covelina precipita en todas las unidades sólo en el primero minuto, siendo menor en las unidades A1 y A6.

La gibbsita precipita en todas las unidades, menos en la Andesita 5, cuya cantidad de micas es escasa. En las unidades A1, A2 y A7 es constante durante todo el tiempo de reacción, mientras que en la unidad A6 es mayor que en las otras unidades, probablemente pues no se genera precipitación de gibbsita antes de NaSH en esta unidad y con el cambio de condiciones, precipita.

La precipitación de calcita, aumenta a medida que disminuye bruscamente el Eh y luego se mantiene constante en cantidades similares para todas las unidades, al igual que el fluorapatito.

La esfalerita precipita en todas la unidades en que este mineral se encuentra presente con antelación, es decir en todas menos la A1.

Por último, la brucita o hidróxido de magnesio presenta una baja fuerte cuando cambia el Eh y luego vuelve a subir suavemente, siendo menor en la A1 y A5.

En la Figura 82, se observa la precipitación en el pórfido feldespático. Se tiene que:

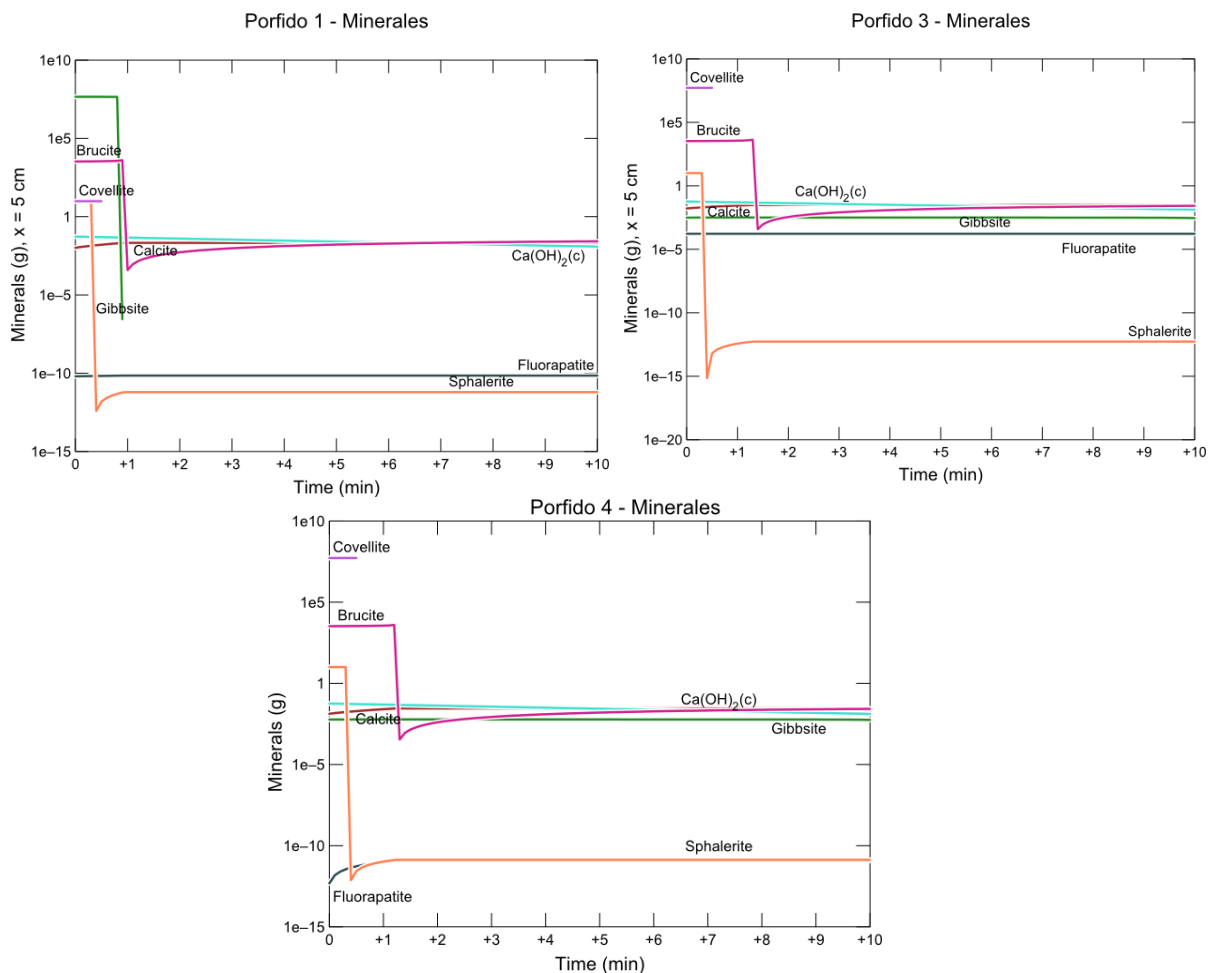


Figura 82: Precipitado en Pórfido Feldespático después de NaSH, modelo 1.

Al igual que en caso de la Andesita, la covelina precipita en todas las unidades sólo en el primer minuto, siendo menor en la unidad P1.

La gibbsita se presenta en todas las unidades, siendo constante en las unidades P3 y P4. En la unidad P1 se disuelve en el momento que cambia el Eh siendo en un inicio mayor que en las otras unidades, probablemente pues no se precipita gibbsita antes de agregar NaSH.

La precipitación de calcita y fluorapatito, aumenta a medida que disminuye bruscamente el Eh y luego se mantiene constante en cantidades similares en todas las unidades.

La esfalerita ocurre en todas la unidades. En estas presenta una baja importante un poco antes que baje el Eh y luego se mantiene.

Por último, la Brucita o hidróxido de magnesio presenta una baja fuerte cuando cambia el Eh (un poco antes en la unidad P1) y luego vuelve a subir suavemente.

En el caso del pórfido riolítico (Anexo G) la situación es similar al pórfido feldespático, precipitando covelina, gibbsita, calcita, fluorapatito y brucita.

6.6.2 Modelo 2 (catalizado):

Se presenta en la Tabla 25, los resultados al agregar NaSH a cada unidad utilizando el segundo modelo de catalización:

Tabla 25: Resultados de la adición de NaSH en las unidades, utilizando el segundo modelo de disolución.

Unidad	pH peak	pH pre-NaSH	Eh peak (mV)	Eh pre-NaSH (mV)	Cal consumida (mg)	Eh final (mV)	pH final
A1	9.263	9.263	0.5275	0.5316	1	0.4719	10
A2	9.187	9.187	0.5264	0.5368	2.1	0.4714	10
A5	9.295	9.295	0.5304	0.5304	0.42	0.4725	10
A6	9.316	9.316	0.5292	0.5292	0.24	0.4722	10
A7	9.274	9.274	0.5287	0.5315	0.7	0.4723	10
P1	9.322	9.322	0.5286	0.5286	0.01	0.4725	10
P3	9.173	9.173	0.5276	0.5387	2.3	0.4721	10
P4	9.088	9.088	0.5269	0.5443	3.3	0.4716	10
R1	9.195	9.195	0.5283	0.5381	2.1	0.4727	10
R2	9.283	9.283	0.5304	0.5314	0.6	0.4724	10

En la Tabla 25, se observa que el Eh alcanzado final es cercano a los 470 mV y varía levemente dependiendo de la unidad, siendo menor en las unidades A1, A2 y P4 con una composición más fílica. La cantidad extra de cal que se adiciona corresponde a 1 mg aproximadamente, siendo mayor en las unidades P3 y P4.

El Eh y pH tienen en todas las unidades el mismo comportamiento (Figura 83), en dónde el pH sube por el efecto de la cal adicional mientras el Eh baja de forma continua, hasta alcanzar los valores de la Tabla 25 (Eh final).

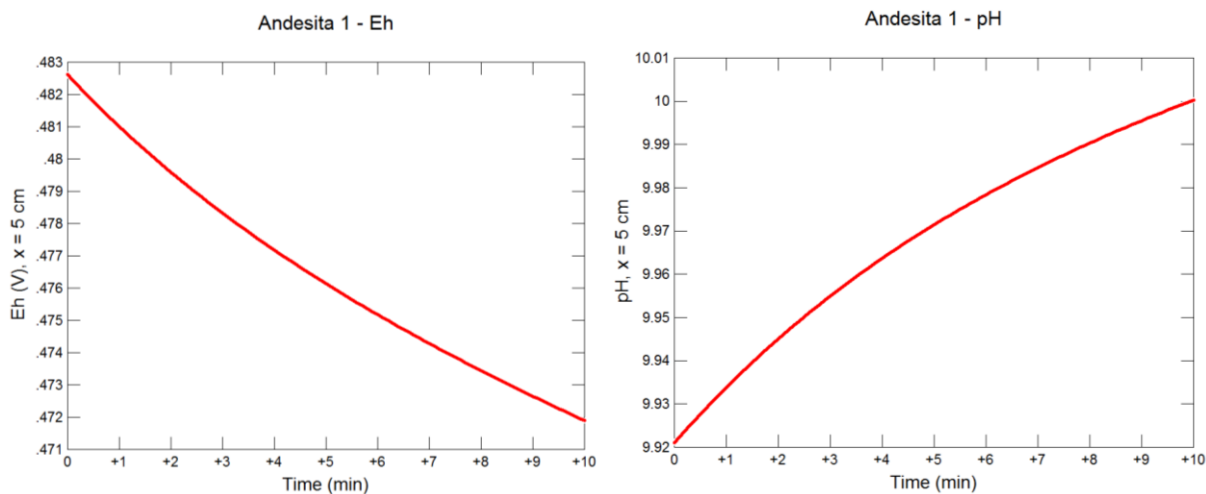


Figura 83: Eh, pH en unidad Andesita 1, después del NaSH. Utilizando el segundo modelo de disolución.

En la Andesita el Eh final más bajo se observa en las unidades A1 y A2 con una composición más fílica. Estas unidades no corresponden a aquellas con menor Eh antes del NaSH, pero sí a las que presentan un menor pH, por lo que necesitan mayor cantidad de cal para aumentar su pH, lo que disminuye su Eh.

En cuanto a la precipitación (Figura 84, Anexo G), en todas las unidades de la Andesita, los minerales que precipitan son siempre los mismos: sílice amorfo, calcita, fluorapatito, brucita en algunas unidades e hidróxido de hierro férrico, junto con la disolución de la cal.

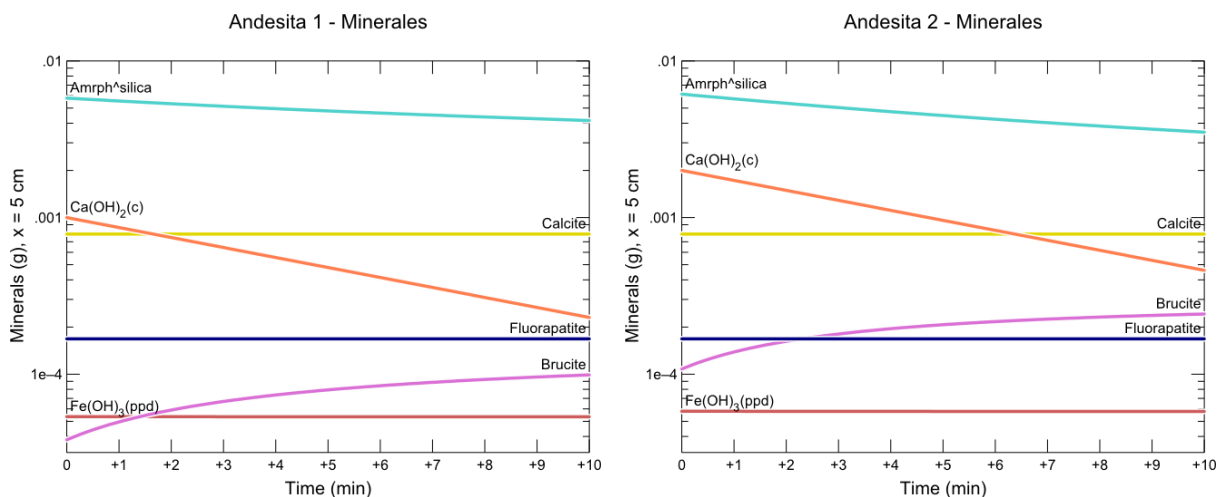


Figura 84: Precipitado después de NaSH en Andesita.

Hierro, fluorapatito y calcita tienen una precipitación constante durante todo el tiempo de reacción. Las variaciones se observan en la precipitación de sílice que va disminuyendo a medida que pasa el tiempo, mientras que la brucita va aumentando. Se observa en la Figura 84, que la precipitación de brucita se genera sólo en las unidades A1 y A2, de composición fílica. La sílice amorfa presenta una pendiente, que indica su disminución, la cual es mayor en las unidades A1, A2 y A7 con una composición más fílica.

En el pórfido es menor el Eh de las unidades P3 y P4, unidades fílicas. Al igual que en la Andesita, son estas unidades las que presentan un pH menor antes de agregar NaSH, por lo que necesitan más cal para alcanzar el pH 10, disminuyendo aún más su Eh. En cuanto a la precipitación (Anexo G) se observa que calcita, fluorapatito y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se mantienen constantes en función del tiempo. En las unidades P3 y P4 se presenta la precipitación de brucita, siendo levemente mayor en la unidad P4.

En las unidades del pórfido riolítico, a diferencia de las otras litologías, se alcanza un menor Eh en la unidad clorítica (R2) y hay un menor consumo de cal en esta misma unidad, dado su mayor pH antes de agregar NaSH. La diferencia entre los Eh antes del NaSH entre ambas unidades es bastante, lo que podría hacer que el Eh de la unidad R2 continúe siendo menor. En cuanto a la precipitación, en la Figura 85 se observa que la unidad más fílica precipita brucita y presenta una mayor pendiente en el sílice amorfo. Los otros minerales se mantienen constantes.

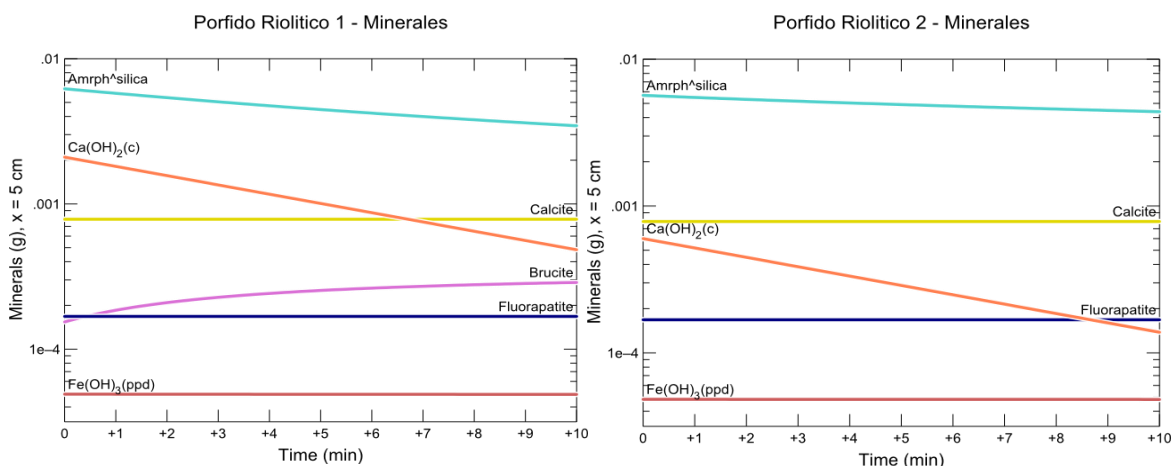


Figura 85: Precipitado después de NaSH en Pórfido Riolítico.

VII. Discusiones

7.1 Discusión del modelamiento:

A partir de la mineralogía QEMScan es posible determinar unidades mineralógicas bien definidas, en las cuales se cuantifica la mineralogía y es posible modelar como esta se comporta en el molino. Sin embargo, no es posible caracterizar las alteraciones del yacimiento con la cantidad de muestras de este estudio; puesto que se requiere una mayor cantidad de muestras para poder caracterizar las alteraciones.

Con este trabajo se da un paso hacia la predicción de las condiciones fisicoquímicas de la pulpa post molienda y el entendimiento de los efectos que causa cada mineral en la recuperación de cobre; utilizando los métodos de modelación proporcionados por la hidrogeoquímica y mineralogía. A partir de los datos colectados (Anexo F), se realizan 2 modelos de reacción para abordar la problemática.

Con estos 2 casos, se observan 2 condiciones extremas en la interacción del mineral con el agua, una disolución estequiométrica versus una disolución acelerada o inhibida por medio de iones catalizadores.

En ambos modelos se observa la importancia de la cantidad de hierro liberado, distinguiendo diferencias de hasta 100 mV al agregar hierro proveniente de los medios de molienda. Incluso, en los datos experimentales, se observa un Eh final más bajo en la alteración 30 de la Andesita (A6) que presenta un tiempo de molienda mayor.

Para establecer el comportamiento general de los minerales en el sistema, se modela la interacción de cada mineral con un medio de pH básico. En esta etapa se observa la disolución de los silicatos y micas en ambos modelos de reacción. La liberación de iones como Ca, Na, K desde los silicatos, depende directamente del tipo mineral en disolución, siendo la albita el que se disuelve más rápidamente, como se propone en el trabajo de Brady & Walther, 1989. Sin embargo, esta velocidad también depende de la cantidad del mineral disponible y de su área de interacción. Por lo que unidades que presenten mayor cantidad de silicatos como las unidades con alteración fílica o argílica, tendrán una mayor disolución de estos.

La clorita y biotita tendrían un comportamiento similar, sin embargo en Lawson, et al., (2005), se propone una disolución de clorita dependiente del aluminio, por lo que el ingreso de minerales como alunita, de disolución rápida, tendrían un efecto sobre su disolución. En el caso de una unidad con gran cantidad de micas/arcillas/alunita, como podría ser el caso de una alteración argílica, sería la biotita el principal aporte de magnesio, pero este mineral presenta una tasa de disolución lenta, por lo que el efecto del magnesio sería menor.

La magnetita y la calcita, a diferencia de lo que se cree, no generarían un efecto tan importante en la solución, pues estos se encontrarían saturados dada la presencia de hierro de molienda y cal, tal como se propone en Gerson, et al., (2012). En cambio el yeso y la alunita e hidroxisulfatos, sí se disolverían rápidamente, disminuyendo el pH por el efecto del aluminio, hierro, iones altamente hidrolizantes, junto con la disminución del Eh, por la presencia del ión sulfato, hasta alcanzar el punto de saturación de los minerales en el sistema, donde dejarían de disolverse.

El apatito es un mineral que está presente en bajas cantidades en el yacimiento de estudio y su disolución es muy baja, saturando rápidamente el sistema. Por lo anterior puede ser importante considerar el leve aumento de fosfato en el agua, por ejemplo, la disolución de svanbergita, pues podría generar la precipitación de partículas coloidales de apatito u otra especie fosfatada, tal como propone Liu, et al., (2009).

Los sulfuros se diferencian bastante en ambos modelos de disolución. Con el modelo sin catalización, se distingue un fuerte efecto sobre el Eh de la solución, siendo los minerales ordenados según su solubilidad, del más al menos soluble: calcosina, bornita, calcopirita, covelina, esfalerita y pirita.

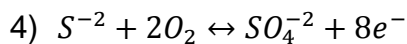
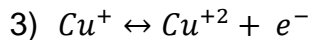
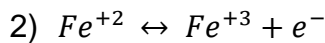
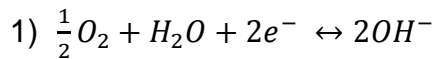
Los Eh's alcanzados sin catalización fueron:

- 1) Py → -400 mV
- 2) Cpy → -340 mV
- 3) Sl → -310 mV
- 4) Cv → -300 mV
- 5) Br → -250 mV

6) Ccs \rightarrow -150 mV

Se observa que los minerales con mayor contenido de hierro disminuyen más el Eh de la solución. Además, Fullston, et al., (1999) realiza una clasificación de los potenciales superficiales de los minerales en medios básicos, aquí se distingue que éste depende de la composición del mineral y de su punto isoeléctrico (IEP). Según Fullston, et al., (1999), los hidróxidos de hierro tienen un IEP cercano a 6.5, lo que implica que su superficie es negativa a pH mayores a 6.5 y los hidróxidos de cobre tienen un IEP cercano a 10, por lo que su superficie aún podría ser positiva a pH 10. Si el mineral presenta una mayor cantidad de hierro, su superficie será aún más negativa al igual que el potencial en la pulpa, dada la mayor formación de hidróxidos de hierro en su superficie. Luego, aquellos minerales con potenciales más positivos tendrán un mayor efecto en su recuperación con las arcillas, dada la superficie negativa de éstas.

Luego, se distingue que el control del Eh de los sulfuros, estará dado según las siguientes reacciones para los modelos:



Por otro lado, los resultados de la disolución de sulfuros del modelo con catalización son distintos, pues la disolución es similar para cada sulfuro. Esto se discute a continuación.

7.1.1 Modelo 1 (sin catalización):

La fuerza iónica imperante en el fluido es cercana a 0.01 M, con una cantidad de sólidos disueltos cercana al 70% en todas las unidades. Sin embargo, los valores utilizados para esta modelación, asumen un medio completamente diluido, en el cual la disolución sólo depende de la composición mineralógica, su índice de saturación y la salida de los iones de su estructura, sin la existencia de catalizadores.

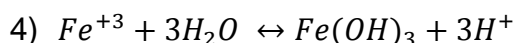
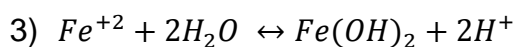
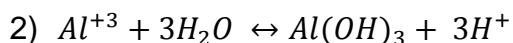
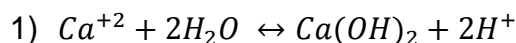
El comportamiento del pH en la mayoría de las unidades corresponde a una fuerte disminución y luego a una leve subida de este.

Las unidades porfídicas con pH's peaks y finales más bajos corresponden a aquellas con una composición fílica-argílica (P2 y P3). Sin embargo, se distinguen pH's peaks más bajos en las unidades fílicas de la Andesita (A1, A2 y A7), pero el pH final es menor en unidades con alteración clorítica (A5 y A6). En ambas litologías, se tiene un mayor aumento del pH luego del peak en las unidades fílicas, siendo en la Andesita el aumento aún mayor.

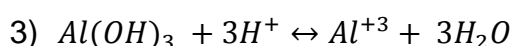
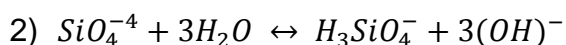
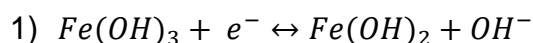
El peak de pH estaría controlado por la hidrólisis generada por el aluminio y hierro liberados, generando hidróxidos, por lo que las unidades con mayor cantidad de micas y sulfuros disminuirían más el pH en ambas litologías. Pero, el pH final dependerá, además del valor alcanzado por el pH peak, de la cantidad de hidróxidos precipitados. A partir del pH peak se generan reacciones de formación y disolución de precipitado, siendo mayores en las unidades con mayor cantidad de sulfuros, alunita y micas lo que finalmente subiría el pH de las unidades tras la disolución de los hidróxidos.

Luego, el control del pH según este modelo estaría determinado por la hidrólisis del Al y Fe provenientes de minerales como moscovita, alunita, arcillas, sulfuros y medios de molienda, además de la hidrólisis de otros cationes como Ca, Fe, Na, Si. Las reacciones se observan a continuación:

Bajan pH:



Suben pH:



En cuanto al Eh, se observa que baja bruscamente su valor a Eh's negativos, alcanzando un peak para luego seguir bajando más lentamente. Los valores finales y peaks más bajos en los pórfidos, se presentan en aquellas unidades con composición clorítica. Sin embargo en la Andesita, los peaks más bajos se presentan en unidades con composición clorítica, pero el Eh final más bajo está en las unidades fílicas, a excepción de la unidad A6, cuyo Eh también es bajo. Se observa una mayor disminución en las unidades fílicas en ambas litologías, siendo mayor esta disminución en la Andesita.

El Eh en este modelo está controlado por la cantidad de sulfuros en la roca, observando una relación inversa con el pH. La razón de sulfuros primarios vs secundarios se observa en la Figura 86 (P/S). Se sabe que unidades A2 (fílica), P3 y P4 (fílica) presentan mayor cantidad de sulfuros. Además, las unidades porfídicas presentan mayor cantidad de sulfuros secundarios (R1, R2 y P3) y las unidades andesíticas mayor cantidad de sulfuros primarios. Mientras que unidades A2, A7 y P3 no poseen bornita.

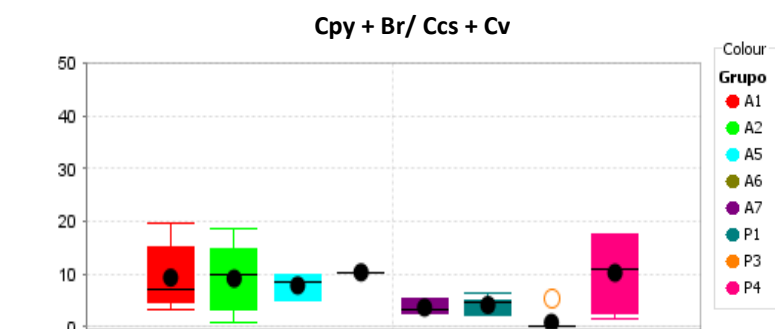


Figura 86: Cantidad de sulfuros en cada unidad. (Der.) Resultados de Eh en las distintas unidades, modelo sin catalización.

El resultado se explicaría pues los sulfuros se disolverían hasta el punto de saturar el sistema, disminuyendo el Eh, el cual volvería a subir al comenzar la precipitación en el punto del peak. En el caso de los pórfidos que presentan mayor cantidad de sulfuros en las unidades fílicas, con alta presencia de secundarios este punto de saturación se encontraría antes en el sistema, favoreciendo la restauración del Eh de las unidades fílicas por la mayor precipitación de especies sulfuradas.

En el caso de la Andesita, el peak más bajo estaría en las unidades cloríticas A5 y A6, pues encontrarían el punto de saturación muy tarde en el sistema, al ser los sulfuros menos solubles y en baja cantidad, pero la restauración del Eh por la presencia de

bornita, haría que el Eh final de estas unidades fuese más alto. En cambio las unidades fílicas A1 y A7, luego de alcanzar el punto de saturación de los sulfuros secundarios, continúan la disolución de la calcopirita, lo que reduce la restauración, pues tampoco presentan bornita.

En ambas litologías, los sulfuros alcanzan el punto de saturación rápidamente, aumentando el Eh con la formación de nuevas especies sulfuradas, a medida que aún continúa bajando el Eh por la oxidación del azufre y otros iones. Las unidades con mayor calcosina, se disolverían rápidamente, alcanzando el punto de saturación, para luego precipitar, pero sin aportar en gran medida a aumentar el Eh como en la unidad R1. Por otro lado, la unidad A2 con la mayor cantidad de sulfuros saturaría muy rápidamente el sistema, por lo que su peak sería uno de los más altos, al igual que su Eh final. Luego, las reacciones de precipitación que estarían presentes y controlarían el Eh son:

- 1) $Calcopirita + 8H_2O \leftrightarrow 16H^+ + Fe^{+2} + 2SO_4^{-2} + 15e^- + Cu^+$
- 2) $Bornita + 16(OH)^- \leftrightarrow 16H^+ + Fe^{+2} + 31e^- + 4SO_4^- + 5Cu^+$
- 3) $Pirita + 8(OH)^- \leftrightarrow 14e^- + 2SO_4^{-2} + 8H^+ + Fe^{+2}$
- 4) $Calcosina + 4(OH)^- \leftrightarrow 8e^- + SO_4^{-2} + 2Cu^+ + 4H^+$
- 5) $Covelina + 4H_2O \leftrightarrow 8H^+ + SO_4^{-2} + 7e^- + Cu^+$

Siendo la bornita, seguida de la calcopirita y pirita los minerales que más subirían el Eh.

La disminución de su Eh inicial, bruscamente por medio de la oxidación de algunas especies en el modelo, se explica por:

- 1) $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$
- 2) $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + e^-$
- 3) $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{+2} + e^-$
- 4) $S^{-2} + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{-2} + 8e^-$

Es importante tomar en cuenta el tipo de especie sulfurada, pues aquellas que tengan una disolución más rápida (secundarios) podrán saturar más rápidamente el sistema

comenzando a subir el Eh. Por su parte la presencia de bornita y pirita en este sistema aceleran la subida del Eh, pero se debe tomar en cuenta que la especie menos soluble es el CuS (Tabla 7). Debido a esto y sus condiciones de estabilidad en altas temperaturas, no necesariamente se formarán bornita y pirita en el sistema, por lo que debe limitarse el sistema a aquellas especies que sí precipitan para conocer el resultado final del Eh. Sin embargo, sí es posible afirmar que el sistema se satura en S y Cu, por lo que podría precipitar alguna especie, restaurando el Eh.

A los resultados obtenidos y se le agregó el NaSH para sulfidizar superficies, alcanzado un Eh cercano a -420 mV, bajando alrededor de 150 mV. Además se añade una cantidad extra aproximada de 50 mg de cal para reestablecer el pH a 10. Aquellas unidades que presentan un Eh pre NaSH más bajo, generalmente alcanzan un Eh post NaSH más bajo, las cuales además consumen mayor cantidad de cal (Figura 87). Sin embargo algunas unidades disminuyen su Eh al agregar más cal. Por lo tanto, el Eh final va a depender tanto del Eh pre NaSH, como de la cantidad de cal añadida, indicada por el pH, tal como se observa en la ecuación de Eh-pH (Rao & Natarajan, 1988).

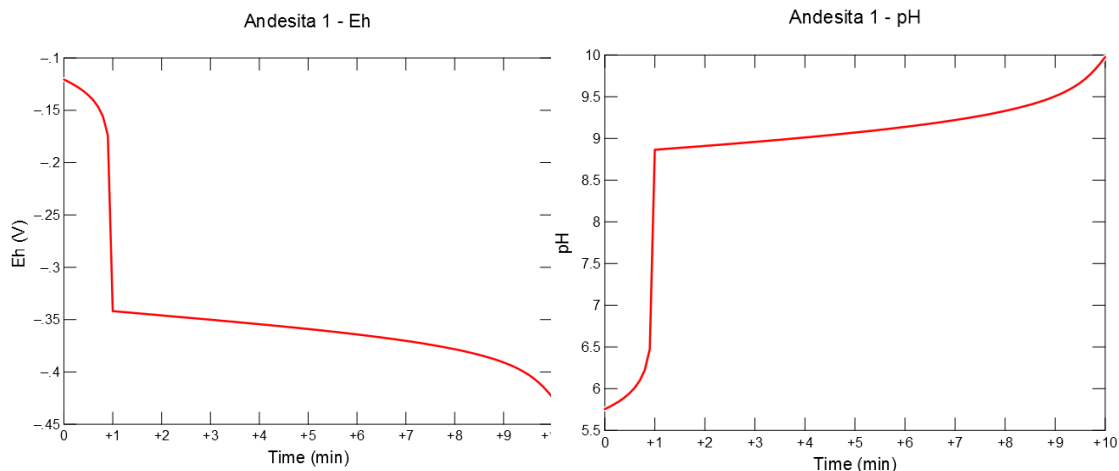


Figura 87: Eh, pH en unidad Andesita 1, después del NaSH. Utilizando el primer modelo de disolución.

En cuando a la precipitación, se observa que en todas las unidades se presentan los mismos minerales: covelina en el primer minuto, más la presencia de brucita, calcita, gibbsita, fluorapatito y esfalerita; junto con la disolución de la cal.

Al disminuir el Eh se precipita el cobre en disolución como CuS, pues es la especie de cobre con menor coeficiente de solubilidad, al no existir en el medio otra especie de cobre.

La gibbsita precipita en mayor cantidad en aquellas unidades con menor cantidad de micas, pues el sistema no precipitó este mineral antes y al bajar el Eh, disminuyó su solubilidad. El Zn, vuelve a saturar como ZnS, la brucita también precipita al bajar el Eh, en aquellas unidades con minerales magnesianos. El fluorapatito como se mencionó en la modelación unimineral, precipita inmediatamente, como se observa también en este caso.

7.1.2 Modelo 2 (catalizado):

También presenta una fuerza iónica cercana a 0.01 M, con una cantidad de sólidos disueltos cercana al 70% en todas las unidades. En estas simulaciones se observa una fuerte disminución del pH en los primeros segundos, para luego continuar con una disminución constante de pendiente más suave, sin peaks.

Se observa la biotita, moscovita y caolinita saturadas, principalmente en aquellas unidades con mayor contenido de estos minerales, pues la liberación de sílice al medio, haría que se encontraran saturadas. Incluso, esta sería la razón de la menor precipitación de gibbsita en las unidades fílicas, pues la mayor cantidad de Si haría que precipitara el aluminio como silicato en vez de hidróxido.

En cuanto al pH, se observa que las unidades de composición fílica-argílica, con mayor cantidad de minerales contenedores de aluminio, alcanzan un pH más bajo en todas las litologías. Incluso la unidad P4, con alta cantidad de alunita es la que presenta un menor pH final, debido a la hidrólisis del aluminio. Luego, al igual que el modelo anterior, el pH estaría controlado por la hidrólisis de algunos iones como el aluminio y hierro.

En el Eh se observa una rápida disminución (peak), seguida de una subida continua de este, no correlacionable con el comportamiento de los sulfuros. Sin embargo, sí se observan cambios en la precipitación de los silicatos, donde un rápido ascenso del Eh en los primeros segundos, podría explicarse por la precipitación inicial de flogopita que se encontraría saturada en todas las unidades; luego la baja del Eh sería explicada por el efecto de los sulfuros; mientras que su posterior alza continua, se atribuye en todos los casos a la precipitación de caolinita, cuarzo y moscovita, siendo mayor el Eh final en las unidades con mayor contenido de estos minerales.

Este comportamiento estaría explicado dada la catalización positiva de los silicatos por el ión OH⁻, su disolución se aceleraría considerablemente, saturando el sistema y afectando el Eh y pH, que podría traducirse en precipitación de especies. Además, minerales como la biotita, se encuentran en la mayoría de los casos en estado de saturación, por lo que el sistema no lo disuelve y precipita. Además, la catalización por O_{2(aq)} de los sulfuros, disminuye considerablemente su disolución a medida que pasa el tiempo, afectando principalmente a la formación de hidróxidos y disminuyendo el Eh levemente.

Es importante notar que estos minerales presentan una cinética de formación lenta y es probable que debido a su energía de activación más baja precipiten silicatos e hidróxidos en forma coloidal, lo que indicaría realmente los Eh's finales, sería importante realizar un análisis superficial de los minerales para modificar las especies que precipitan y ajustar más el sistema.

Sin embargo, para este modelo el Eh estaría controlado por la precipitación de silicatos, junto con la oxidación del hierro, sulfato y cobre provenientes de los sulfuros, indicados a continuación:

- 1) $Caolinita \leftrightarrow 2H_2O + 2Al^{+3} + 2SiO_{2(aq)} + 6e^- + 1.5O_{2(aq)}$
- 2) $Moscovita \leftrightarrow H_2O + K^+ + 3Al^{+3} + 3SiO_{2(aq)} + 10e^- + 2.5O_{2(aq)}$
- 3) $Flogopita \leftrightarrow H_2O + 10e^- + K^+ + 3Mg^{+2} + Al^{+3} + 3SiO_{2(aq)} + 2.5O_{2(aq)}$
- 4) $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$
- 5) $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + e^-$
- 6) $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{+2} + e^-$
- 7) $S^{-2} + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{-2} + 8e^-$

Luego, se toman estos resultados y se les agrega el NaSH para sulfidizar superficies, alcanzado un Eh cercano a 470 mV, bajando alrededor de 60 mV. El Eh final es menor en las unidades con Eh pre NaSH más bajo y en aquellas que se le agrega mayor cantidad de cal, al igual que en el modelo sin catalización. La cantidad de cal agregada es a cercana 2 mg, pues el pH pre NaSH fue cercano a 10 en la mayoría de las unidades.

La precipitación de brucita se genera sólo en las unidades A1 y A2 de composición fílica. Esta es mayor en la unidad A2, pues en los casos con mayor cantidad de clorita-biotita, el magnesio precipita antes como biotita. Lo mismo sucede con los minerales silicatados, que precipitan mayormente en unidades sin mucho cuarzo, pues precipita en la primera fase de modelación debido a la cinética más rápida de estos minerales en este modelo.

7.1.3 Validación de modelos versus datos reales:

Se requiere una validación de los datos obtenidos por la modelación, para saber si el modelo predice o no el efecto de la molienda. Para realizar esta validación se utiliza los valores medios de las unidades, obtenidas en Capítulo 5.2.2.23 y observados en la Tabla 26. El objetivo de esta validación es comparar los resultados de Eh y pH promedios de cada unidad con los valores obtenidos de cada modelo.

Tabla 26: Condiciones fisicoquímicas unidades mineralógicas.

Unidad	Eh real (mV)	pH real
A1	-177	7,5
A2	-179	7,3
A5	-182	6,8
A6	-217	8,5
A7	-181	7
P1	-177	8
P3	-202	6
P4	-200	7

Comparando ambos modelos se observa que los controles son distintos. En el caso sin catalización existe una mayor disolución de los sulfuros, que controlan el Eh y pH, junto con una escasa disolución de los silicatos que tienen una menor influencia sobre el pH. Este modelo, además indica que la razón de sulfuros primarios versus secundarios es importante, disminuyendo más el Eh luego del peak en el caso de la Andesita, al existir mayor presencia de sulfuros primarios en esta litología.

En el segundo caso, dada la catalización positiva de los silicatos por el ión OH^- , su disolución se acelera considerablemente, saturando el sistema en algunos minerales silicatados. Por ejemplo, minerales como la biotita, se encuentran en la mayoría de los

casos en estado saturado, por lo que el sistema no los disuelve y se favorece la precipitación. En este caso, tras la catalización por $O_{2(aq)}$ de los sulfuros, disminuye considerablemente su disolución a medida que pasa el tiempo, afectando principalmente a la formación de hidróxidos de hierro y disminuyendo el Eh levemente. La tendencia en las litologías es la misma, restaurando más el Eh en las unidades fílicas, dada la precipitación de silicatos luego de alcanzar el peak de pH.

El promedio de molienda es de 750 segundos o 12.5 minutos en todas las alteraciones para alcanzar un P80 de 150 μm . Sin embargo, el tiempo de molienda es mayor y más disperso en los pórfidos. En la unidad A6, se tiene un tiempo de molienda mayor que en el resto de las unidades, lo que implica que existirá una mayor liberación de hierro al sistema, reduciendo aún más el Eh de las unidades.

En la Andesita, el Eh post molienda real es más alto en las unidades A1, A2 y A7 (fílicas). En el modelo 1, la unidad con mayor Eh en la Andesita, corresponde a la unidad A5 (clorítica) y a continuación las unidades fílicas. En el modelo 2, el Eh es más alto en las unidades fílicas (Figuras 88 y 89), al igual que el modelo real. En este caso, la tendencia en el Eh, a pesar de que el orden el modelo 2 no es el mismo, se refleja bastante bien.

En el pórfido, los Eh modelados más altos están en la unidad P4 (fílica), tanto en el modelo 1 como en el 2, mientras que en los datos reales estuvieron en la unidad P1 clorítica (Figuras 88 y 89). Con ninguno de los modelos, no fue reflejado el valor real.

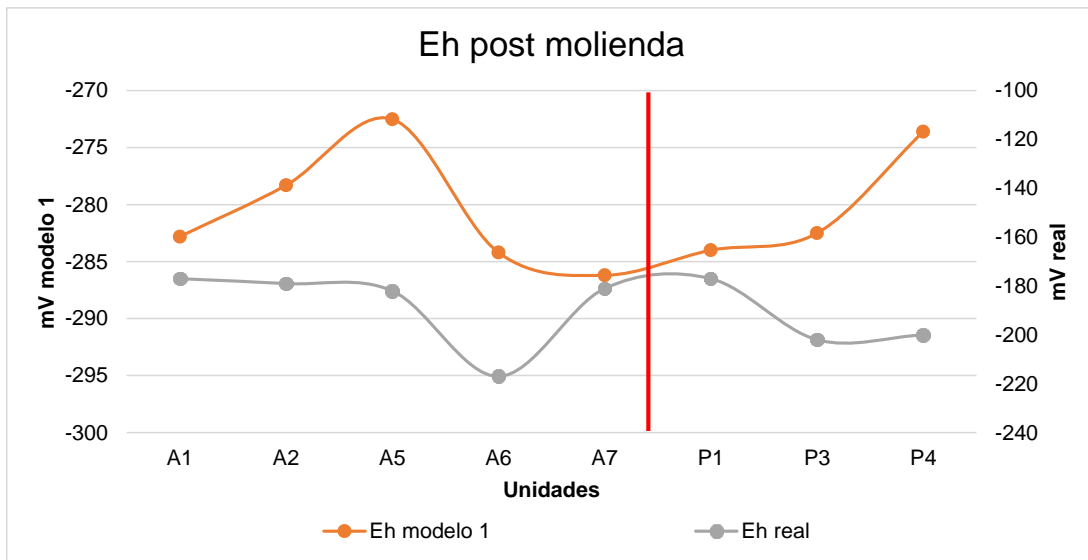


Figura 88: Comparación Eh modelo 1 vs Eh real.

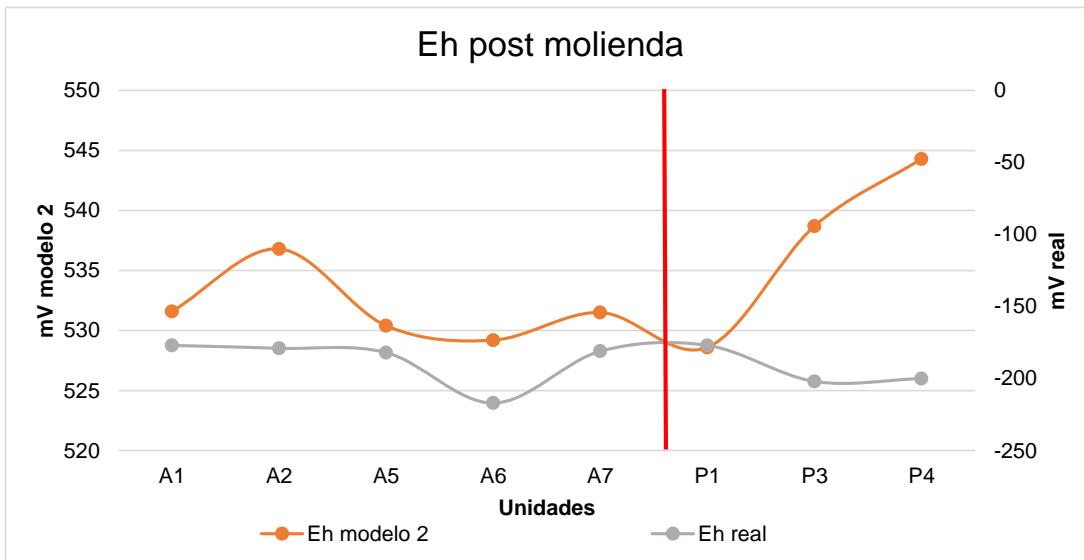


Figura 89: Comparación Eh modelo 2 vs En real.

Además de todos los supuestos de tamaño de grano, tiempo de molienda variable, incorporación de parámetros adecuados, entre otros, que deben ser agregados a este modelo. Las diferencias pueden explicarse, puesto que la disolución de los sulfuros o silicatos que bajan el Eh en el modelo y que luego saturan, probablemente lo hagan en menor cantidad o simplemente no saturan. Siendo mayores las diferencias en la Andesita, dada la mayoritaria presencia de sulfuros primarios que afectarían más fuertemente el Eh, además de los supuestos asumidos. Otro punto importante de

desarrollar es el cálculo de las verdaderas constantes de reacción de los minerales y la experimentación que pueda ser llevada a cabo.

Por otra parte, con la adición de NaSH y la reducción de Eh saturan y precipitan minerales como CuS, ZnS, calcita, hidróxidos de hierro, magnesio, fluorapatito. En el modelo 1, hay una mayor precipitación en las unidades con mayor contenido de los minerales mencionados, sin embargo en el modelo 2, debido a la menor saturación, se genera más precipitación en aquellas unidades que habían tenido menos precipitación en un inicio.

Comparando los resultados, los pH's experimentales más elevados se observan en las unidades A6, A1 y A2 en la Andesita; además de la P1 y P4 en el pórfido feldespático (Figura 90). En el modelo 1, la tendencia es la misma en todos los casos, con 1 punto de diferencia al menos en el valor del pH. Aquellas unidades fílicas son las que presentan un pH más bajo en el pórfido y en la Andesita la unidad cloríticas (A5), por lo que el modelo se valida para el pH. En cambio en el modelo 2, que predecía un menor pH en unidades fílicas en todas las litologías, falla en la A5 y P4, entregando la tendencia contraria. Para A5 de composición fílica la tendencia es a la baja, en cambio la predice al alza, esto probablemente asociado al aumento del pH debido a la disolución de precipitado generado. Como el precipitado que se genera es alto y la reacción no es tan rápida, se mantiene bajo el pH. En P4 también de composición fílica, la tendencia es al alza y lo predice a la baja, por un efecto contrario, pues el sistema no alcanza a disolver el hidróxido generado.

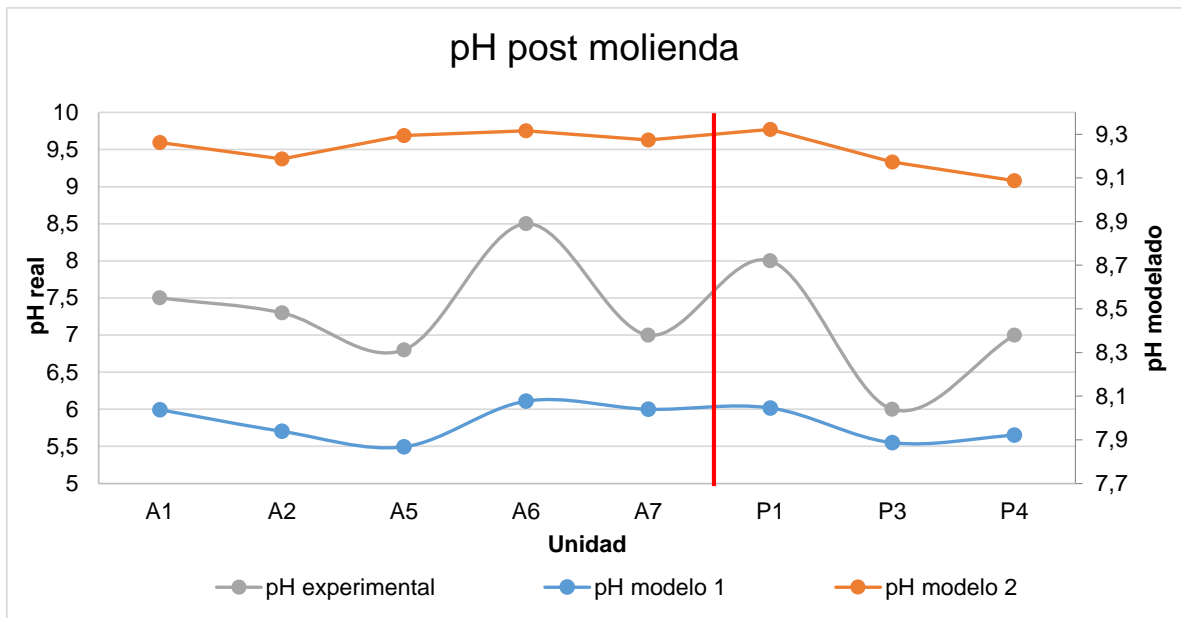


Figura 90: Comparación pH modelos vs pH real.

Lo que se observa en el modelo 1 es que el efecto de la disminución del pH por los sulfuros es mayor a lo real, incluyendo el efecto de precipitación de sulfuros que se observa en el modelo. En el modelo 2, se está subestimado el efecto de los sulfuros lo que haría que no se saturara el sistema en sulfuros, evitando el efecto de aumento del pH por la precipitación de los sulfuros (Figura 90).

Los resultados se resumen en la Tabla 27, donde se observan las unidades que no siguen la tendencia. El ajuste del modelo con el Eh, se ve claramente disminuido versus el pH, probablemente asociado a la presencia de hierro proveniente de la molienda, efectos galvánicos generando entre sulfuros, desajuste de las especies precipitadas. En el modelo 1, se observa la principal disolución de los sulfuros y en el dos los silicatos. Ahora, lo importante es notar que ninguno de los 2 controla el sistema por sí sólo, por lo que es necesario calibrar las constantes de reacción con datos experimentales, de tal manera de mejorar la precisión en la disolución y precipitación de especies.

}

Tabla 27: Comparación datos modelados vs Reales.

Unidad	Alteración	pH post molienda			Eh post molienda			Cal consumida (mg/L)			Eh post NaSH		
		M1	M2	Real	M1	M2	Real	M1	M2	Real	M1	M2	Real
A1	52 - Ser+Qz+Arc	8,04	9,263	7,5	-283	532	-177	230,2	177	816	-424	471,9	-418,6
A2	41 - Chl+ser+Arc	7,94	9,187	7,3	-278	537	-179	231,3	178,1	1094	-424	471,4	-467,4
A5	51 - Ser+Qz	7,87	9,295	6,8	-273	530	-182	220,6	176,42	1200	-424	472,5	-459,3
A6	30 - Biotitización	8,08	9,316	8,5	-284	529	-217	229,3	176,24	900	-424,2	472,2	-532
A7	52 +50 - Ser+Qz+Arc +Ind.	8,04	9,274	7	-286	532	-181	230,2	176,7	1890	-424,3	472,3	-478,3
P1	51 - Ser+Qz	8,05	9,322	8	-284	529	-177	229,3	176,01	951	-423,4	472,5	-440,8
P3	52 - Ser+Qz+Arc	7,89	9,173	6	-283	539	-202	234	178,3	1236	-428,4	472,1	-518,8
P4	51 +50 - Ser+Qz+Ind.	7,92	9,088	7	-274	544	-200	233	179,3	1143	-424,7	471,6	-485,4
R1	51 - Ser+Qz	7,87	9,195	7	-273	538	-173	231,3	178,1	1130	-425	472,7	-475
R2	52 - Ser+Qz+Arc	8,21	9,283	7,1	-299	531	-175	220,1	176,6	970	-425,1	472,4	-467

	Variable más alta
	Variable más baja
/	Valor no sigue tendencia

Es sumamente importante conocer la velocidad real de disolución de las especies minerales pues esto cambiará el Eh de la solución, junto con su punto de saturación para determinar cuándo se inicia el aumento del Eh. Por otro lado, se requiere también conocer las especies superficiales como se observan en los trabajos de Bruckard, et al., (2011) y Gerson, et al., (2012), junto con sus velocidades de crecimiento y nucleación y así poder establecer cuáles son los minerales que sí están creciendo en el sistema y limitarlo, pues la precipitación de especies no solo depende de su índice de saturación (Figura 91).

Basis	Reactants	Command	Results
reactants and kinetic reactions			
+ Kinetic Ag ₃ PO ₄ (c) 0 mmol/kg			
-	Kinetic Pyrite	0.0	mmol/kg
	surface area		cm ² /g
	<input checked="" type="radio"/> rate constant		mol/cm ² sec
	<input type="radio"/> preexp		mol/cm ² sec
	activation energy		J/mol
	rate law	+ built in	<input checked="" type="radio"/> dissolution <input type="radio"/> precipitation
	order 1	1.0	order 2 1.0
	nucleus density	0.0	cm ² /cm ³
	critical saturation index	0.0	
	xaffin	off	
power			
add delete			
add delete			
reactants times 1.0			

Figura 91: Parámetros necesarios para ajustar precipitación de especies. Tomada de GWB 9.

Para continuar con la mejora de este modelo, además de incorporar variables de tamaño de grano, liberación de partículas, índices de reacción por especies no puras etc. Se debe considerar la construcción de una base de datos de constantes de reacción para condiciones de molienda, es decir, realizar un ensayo de disolución con cada mineral en una probeta Batch en las condiciones de pH, Eh estándares de molienda y medir los analitos químicos aportados por el mineral, de tal forma de calcular cuánto se disuelve cada mineral en un tiempo determinado.

Por otra parte, en el modelo se observa precipitación de especies como cuarzo, caolinita, biotita etc. y sulfuros, los cuales son estables y precipitan en condiciones de mayor temperatura, por lo que la especie estable en las condiciones es otra.

Especies como hidróxidos de hierro, hidróxidos de magnesio en vez de biotita, presentan una energía de activación cercana a cero, junto con una solubilidad baja, por lo que serían las especies que probablemente precipitarían. Por otro lado, la sílice amorfa presenta una energía de activación más baja en vez de algunas arcillas, por lo que según el principio de Ostwald debería precipitar. Por su parte, la especie CuS es la que presenta

una solubilidad menor y por lo tanto se privilegia su precipitación en vez de las otras especies sulfuradas. Es necesario realizar el análisis superficial para tener certeza de lo que se propone.

Con el mejoramiento de estos modelos, es posible predecir la tendencia del pH, comprender los controles del Eh y los posibles precipitados que se generarían a escala de molienda. Para llevarlo a planta, es necesario contar con las constantes a mayor temperatura, por lo que se necesita experimentación. Sin embargo, es posible afirmar que a una mayor temperatura, dada la ecuación de Arrhenius, la disolución y precipitación de especies será más rápida, por lo que los efectos sobre la pulpa serán mayores.

Observando los datos reales de Eh y pH se determina que el camino que sigue el Eh es aproximadamente $-240 \rightarrow -470 \rightarrow -230$ mV. No se alcanza nunca ninguno de los puntos óptimos de recuperación, ni de la calcosina ni de la calcopirita, indicados por Woods, et al., (1990) (Figura 92).

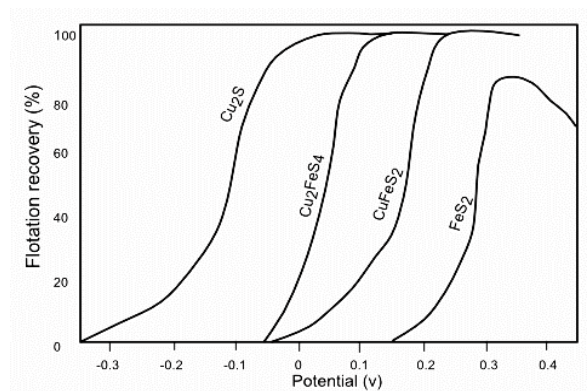


Figura 92: Camino del Eh.

7.2 Recuperación, función de varias variables:

Como se observa en los datos, el resultado de la recuperación de los minerales de interés es una función de varias variables, ninguna de las variables estudiadas puede predecirla por sí sola, ni la liberación observada en el QEMScan, ni los parámetros fisicoquímicos etc.

En este trabajo se da cuenta de que cada unidad con distintas propiedades de liberación, tamaño de partícula y mineralogía, genera efectos fisicoquímicos distintos sobre la pulpa, por lo que se tiene recuperaciones diferentes para cada unidad.

7.2.1 Características mineralógicas:

De manera general, se observa que en el mapeo las alteraciones argílicas y sericíticas (60's y 50's) presentan una mayor ley y mejor recuperación, en contraste con las potásicas y cloríticas (30's y 40's); a excepción de la potásica feldespática (31), que presenta buena ley y recuperación.

Se observa que el pórfido feldespático tiene una menor diferencia en las recuperaciones de las alteraciones 50's-60's vs 30-40's a diferencia de la Andesita que presenta una mayor diferencia en estas alteraciones.

Utilizando la base de datos de la mineralogía cuantitativa y se tratan de definir unidades mineralógicas correlacionables con la geología del yacimiento. Por la cantidad de datos, en el pórfido es posible caracterizar sólo las alteraciones 51+50 y 52. Es posible caracterizar dos grupos de muestras en la alteración 51 (P1), uno con mayor cantidad de cuarzo, con alteración fílica y otro con menor cantidad de cuarzo y alteración clorita-biotita (50+51) (P4). La alteración 52 (P3), también es caracterizada como una unidad de composición fílica-argílica.

En la Andesita, es posible caracterizar las alteraciones 30, 41, 51, 50+52. Se separa la alteración 52 en un caso con mayor cantidad de cuarzo con alteración fílica (A1) y otro con menor cantidad, con alteración clorita-biotita a la que se sobreimpone una argílica suave (alt. 52 + 50) (A7). La alteración 51 (A5) corresponde a una alteración clorita-biotita, mientras que la alteración 41 con alta cantidad de cuarzo, a una alteración fílica (A2). La alteración 30 (A6) se clasifica como una alteración clorita-biotita con albitización.

En el pórfido riolítico se presentan sólo 2 alteraciones, alt. 51 (R1) y alt. 52 (R2). La alteración 51 presenta un componente más fílico y la 52 más clorítico – sericítico.

Con la mineralogía es posible estimar que en el yacimiento Escondida se favorece la recuperación en aquellas unidades con una composición mineralógica más cercana a una alteración fílica o argílica en vez de clorítica biotítica; sobre todo en la alteración 51 (qz-ser) en los pórfidos y en la 52 (qz-ser-arc) en la andesita.

En el pórfido feldespático, la pirofilita y caolinita estarían en mayor cantidad en la unidad P1 (alt. 51) y P4 (alt. 51 alto cuarzo), siendo P1 contenedora de alta cantidad de biotita y clorita. Por lo anterior, la alteración 51 presentaría mayor cantidad de arcillas que la alteración 52 (P3). Sin embargo, en los datos de XRD, se observa una gran cantidad de pirofilita del tipo 2M, de alta T°, en la alteración 52. Esta podría afectar la recuperación, según Peng & Zhao, (2011, 2012). Albita y feldespato potásico también se observa en las alteraciones 40's de mayor temperatura. Además, en los datos XRD se observa que las alteraciones 40's tendrían mayor cantidad de chl-bt y arcillas que podrían disminuir su recuperación.

En la Andesita, se observa que las unidades fílicas (A1, A2; Alt. 52, Alt. 41) presentan mayor moscovita y una mejor recuperación. Una mayor cantidad de pirofilita se presenta en las unidades A5 y A6 (Alt. 51 y Alt. 30). La unidad 7 (Alt. 51+52) se clasifica como una unidad mixta, también con alta cantidad de arcillas.

En el Pórfido Riolítico según datos XRD y QEMScan, la pirofilita es mayor en la alteración 52, lo que podría empeorar su recuperación versus la alteración 51.

Dada esta descripción, el efecto de la pirofilita podría causar efectos importantes en la recuperación como se observa en los pórfidos debido a su carga superficial negativa que se adhiere fuertemente a metales y superficies oxidadas de minerales secundarios. Sin embargo, en ninguna de las unidades determinadas, se observa más de un 15% de arcillas (pirofilita – caolinita). En las unidades fílicas, la especie detectada en mayor cantidad fue la sericita.

Además de la mineralogía disponible, las condiciones de la pulpa deben ser óptimas para que flote el mineral (Ralston, (1991); López V. & Reyes B., (2005)). Este ensayo es realizado para mejorar la flotación de la calcosina a -90 mV y pH 10. Por este motivo es

consecuente suponer que exista una mejor recuperación en aquellas unidades que presentan mayor cantidad de sulfuros secundarios, es decir en los pórfidos.

Se estudia la razón de sulfuros primarios vs secundarios (P/S) (Figura 93) y se observa que en la andesita, de las unidades A1 a A6 (hacia la unidad más clorítica con alteración 30), la razón es levemente mayor, aumentando el primario; mientras que en A7 (mixta) es menor. La recuperación en la andesita es menor de A1 a A6 y mucho mayor en A7. Unidades con mayor recuperación presentan menor cantidad de sulfuros primarios y mayor secundario, favoreciendo entonces la recuperación del secundario en las unidades fílicas (A1 (alt. 52), A2 (alt. 41) y A7 (alt. 52 +50)).

En las unidades porfídicas la menor razón P/S está en la unidad P3 (alt. 52), luego le sigue P1 (alt. 51), mientras que la más alta está en P4 (alt. 51 + 50). La recuperación tiene la misma tendencia, es decir, se favorece la recuperación del primario, siendo mayor la recuperación en P4, con la razón P/S más baja. Pero, al tener esta litología una mayor cantidad de sulfuros, su recuperación de sulfuros secundarios, podría ser similar a la andesita.

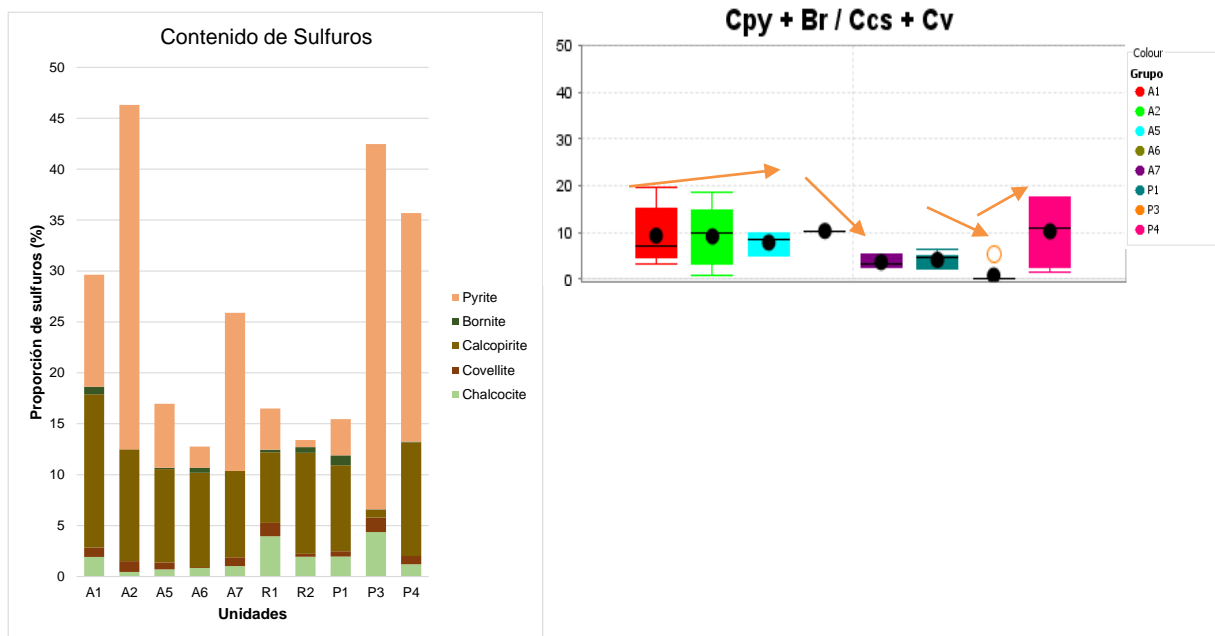


Figura 93:(Izq.) Razón primario vs Secundario, es mayor en las unidades de la Andesita. (Der.) % modal de sulfuros en unidades definidas. Siendo mayor el secundario en unidades porfídicas.

Otra característica importante es la liberación del mineral. El pórfido riolítico es la litología con mejor liberación, seguida del pórfido feldespático y la andesita, favoreciendo la recuperación de los pórfidos.

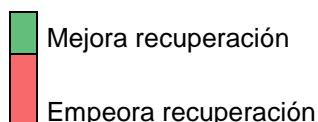
En el pórfido feldespático, la unidad clorítica (P1, (alt. 51)) presenta una mejor liberación, asociada también a un mayor tamaño de sulfuros y menor tamaño de partícula. En la Andesita la situación es al revés, dónde las unidades fílicas (A1 (alt. 52), A2 (alt. 41) y A7 (alt. 52 +50) presentan una liberación mayor, asociadas a un mayor tamaño de sulfuro y de partícula.

7.2.2 Recuperación:

Las características discutidas, junto con la recuperación de las unidades se resumen en la Tabla 28.

Tabla 28: Resumen de características de unidades. Se realiza una escala de verde a rojo de cada factor, indicando si mejora o empeora la recuperación. En molienda (Rojo a Verde = Roca más dura a más blanda), En recuperación (Rojo a Verde = menos Rec a más Rec).

Unidad	Alteración	Experimental						Pirofilita	Liberación	Razón P/S	Recuperación unidad	Recuperación general
		Tiempo de Molienda (s)	Post molienda			Post NaSH						
			pH	Eh	Cal (mg/L)	pH	Eh					
A1	52 - Ser+Qz+ Arc	556	7,5	-177	816	10	-418,6	4	83	7	81 - 86	82 - 90
A2	41 - Chl+ser+ Arc	518	7,3	-179	1094	10	-467,4	2	83	10	68 - 81	71 - 81
A5	51 - Ser+Qz	501	6,8	-182	1200	10	-459,3	5	77	9	62 - 83	84 - 91
A6	30 - Biotitización	900	8,5	-217	900	10	-532	6	77	10	74 - 76	74 - 82.5
A7	52 +50 - Ser+Qz+ Arc+Ind.	368,75	7	-181	1890	10	-478,3	5,5	77	4	82 - 92	81 - 91
P1	51 - Ser+Qz	869,42	8	-177	951	10	-440,8	4	83	5	79 - 90	85 - 91
P3	52 - Ser+Qz+ Arc	583,6	6	-202	1236	10	-518,8	1,5	80	1	78 - 87	84 - 90.5
P4	51 +50 - Ser+Qz+Ind.	828	7	-200	1143	10	-485,4	8	80	12	80 - 92	85 - 91
R1	51 - Ser+Qz	776	7	-173	1130	10	-475	1	86	1,3	90 - 96	89 - 92.5
R2	52 - Ser+Qz+ Arc	827	7,1	-175	970	10	-467	3,5	86	8	87 - 92	89.5 - 92



Las recuperaciones de los grupos definidos por mineralogía, en general se observan dentro del rango de recuperación de la alteración mapeada. A excepción de:

Alteración 51 en la Andesita, el grupo A5 agrupa recuperaciones del extremo inferior de los resultados del mapeo, al igual que la alteración 30 en el grupo A6; probablemente estas alteraciones necesitan más muestras QEMScan y más pruebas de flotación rougher para caracterizarlas. En la alteración 52, en el Pórfido Feldespático se observa lo mismo.

En la Tabla 28, se observa que en general unidades con mejor recuperación son aquellas que presentan una mayor cantidad de parámetros favorables y no se muestra dependencia de ninguno de ellos.

La baja recuperación en las unidades A1 y A2 en la Andesita a pesar de tener la mayoría de los puntos a favor, puede estar también influida por la gran cantidad de micas (Bt/Chl/Msv), con ello la adsorción de hidróxidos o micas a los sulfuros y la pérdida de flotabilidad. Al igual que la pirofilita, la moscovita es una mica dioctaédrica, pero se puede presentar en tamaños distintos dependiendo de la alteración. Cuando se encuentra en un tamaño menor a 20 μm , junto con otras micas se le denomina sericita. Las micas de este tamaño podrían presentar un fuerte impacto sobre la recuperación debido a su alta reactividad superficial, adsorbiéndose a los sulfuros. Además del efecto en la recuperación de los minerales sulfurados, la presencia de arcillas/micas y formación de hidróxidos podría tener incluso un efecto mayor en el espesamiento de la pulpa.

En los datos de mapeo, la recuperación de la alteración 51 en el pórfido feldespático es dispersa pues presenta 2 grupos mineralógicos, uno con más recuperación (Fílica-Argílica - P4) y otro con menor recuperación (Clorita-Biotita – P1), a diferencia de la alteración 52 cuya recuperación estaría entre las dos unidades definidas para la alteración 51.

En el pórfido riolítico se observa un potencial de mejor recuperación en la alteración 51 respecto de la alteración 52 debido a la menor presencia de arcillas, Eh generado más alto y menor adición cal.

En la andesita, las alteraciones 30 y 41 presentan un bajo potencial de flotación debido a su baja liberación, alta razón P/S y bajo Eh en el caso de la alteración 30. La alteración 52 se divide en 2 familias mineralógicamente distintas, una con menor recuperación de composición fílica - argílica y otra de composición clorítica con mejor recuperación, ambas con cantidades de arcillas considerables. La alteración 51 en esta litología, presenta menor recuperación que la alteración 52 debido a una menor liberación, alta razón P/S y bajo Eh.

Una revisión bibliográfica importante ha sido realizada, de la cual se extrae, entre otras cosas, que además de efectos químicos sobre las condiciones de la pulpa, algunos efectos físicos de adsorción podrían generarse a partir de los minerales ingresados, como por ejemplo las micas dioctaédricas de tres capas como la pirofilita, las pertenecientes al grupo de las esmectitas “*swelling clays*” (montmorillonita, beidelita, etc.) y la sericita.

Estos minerales podrían presentar cargas superficiales debido a su estructura y su alta reactividad superficial, pudiendo absorberse a los sulfuros, al igual que los hidróxidos que se formarían de los iones provenientes de otros minerales. Este factor no está siendo evaluado en este trabajo, por lo que debe considerarse en estudios futuros.

VIII. Conclusiones

y

Recomendaciones

La interacción agua/roca generada durante el molino, es un sistema complejo que no es fácil de modelar y en este trabajo se realiza una simplificación del sistema de tal forma de tratar de comprender aquellas reacciones que podrían estar ejerciendo un control sobre este. Lamentablemente, no fue posible validar 100% los modelos, puesto que sólo se ajustaron a las tendencias de Eh generadas en la Andesita y al pH. No fue posible interpretar la tendencia generada en el Eh del pórfido. Además, sólo fue posible determinar tendencias y no los valores reales de las variables fisicoquímicas; incluso se estuvo fuera del orden de magnitud de estas variables en algunos casos. En la modelación del sistema, se observa que los sulfuros presentan un control en la modelación de un medio sin catalización, sin embargo en un medio en el cual se aplican los catalizadores, los silicatos ejercen un rol más importante. En ambos modelos se observa principalmente un precipitado de hidróxidos de Fe y Al, además de silicatos y sulfuros.

La diferencia observada entre los modelos y la realidad puede estar asociada a las constantes de reacción utilizadas, pues se usan constantes de otros trabajos realizados a pH alcalinos pero que no consideran condiciones de fuerza iónica similares a las estudio, lo que haría variar la velocidad de reacción. Es necesario que para continuar con este trabajo se avance hacia la construcción de una base de datos experimental de disolución de minerales en condiciones de operación. Además es necesario incluir otros factores al modelo como la variación del tamaño de partícula y tiempo de molienda diferente según la unidad a modelar.

Como resultados de las modelaciones se observa que la liberación de hierro desde los medios de molienda, genera una disminución de hasta 100 mV en el Eh, en los 12 minutos de reacción; sin embargo, la variación de este tiempo de interacción cambia la cantidad aportada de Fe en cada una de las unidades. Por ejemplo, si se tiene un mayor tiempo de molienda en una unidad, el Eh final será aún más reducido dada un mayor

liberación de Fe, por lo que se necesitará una mayor aireación en la muestra. Como los Eh's necesarios para flotar las menas son distintos (calcopirita [200 mV aprox.], calcosina [-90 mV aprox.]), el impacto podría ser un mayor tiempo de aireación para flotar calcopirita o una mayor oxidación de la calcosina por la inyección de aire, generando su pérdida por oxidación y la adsorción de arcillas. Por estos motivos, es muy importante determinar unidades geo metalúrgicas de molienda, con tal de tener bien determinado el tiempo para llegar al P80 de operación y no generar efectos adversos sobre el Eh.

Luego, a partir de la mineralogía y su interacción con el medio de molienda modelado, se determinan algunas reacciones asociadas a la disolución y precipitación de minerales que podrían controlar el Eh y pH de la pulpa según los modelos de reacción construidos, además de la adición de cal y aireación. Estas reacciones se clasifican en:

Reacciones Óxido-Reducción:

- 1) $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$
- 2) $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + e^-$
- 3) $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{+2} + e^-$
- 4) $S^{-2} + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{-2} + 8e^-$

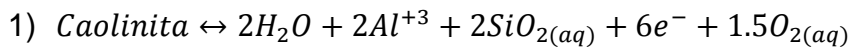
Reacciones de hidrolisis y formación-disolución de precipitado:

- 1) $Ca^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + 2H^+$
- 2) $Al^{+3} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$
- 3) $Fe^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$
- 4) $Fe^{+3} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$
- 5) $Fe(OH)_3 + e^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$
- 6) $SiO_4^{-4} + 3H_2O \leftrightarrow H_3SiO_4^- + 3(OH)^-$
- 7) $Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{+3} + 3H_2O$
- 8) $Mg^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+$

Precipitación de sulfuros, principalmente

- 1) $Covelina + 4H_2O \leftrightarrow 8H^+ + SO_4^{-2} + 7e^- + Cu^+$

Formación de silicatos como:



Por otro lado, se estudia también el efecto del NaSH comprobando con los modelos que es un agente reductor potente, siendo el Eh final dependiente tanto del Eh existente antes de la adición de NaSH como de la cal adicionada para reajustar el pH, que disminuiría aún más el potencial. Además al bajar rápidamente el Eh, precipitan hidróxidos que ya no serían estables, lo cual podría tener implicancias en el proceso aguas abajo.

Con esta primera aproximación al modelamiento hidrogeoquímico de los minerales en molienda se interpretan algunos efectos de la mineralogía que podrían ser claves en la interpretación de los resultados de las pruebas metalúrgicas. Estos resultados podrían servir como indicador hacia geología, de tal forma de enfocar el mapeo a aquellos minerales que tengan un mayor efecto sobre el procesamiento del mineral, entendiendo los beneficios y limitaciones que conlleva la mineralogía de cada una de las unidades. Algunos efectos mineralógicos que han sido detectados en el modelo son:

- Tectosilicatos: De este tipo de minerales, aquel que presenta una mayor disolución es la albita, liberando Na^+ y sílice al medio. La clorita y biotita, tendrían un efecto menor en el aporte de magnesio generando hidróxido.
- Hidroxisulfatos: La alunita podría disminuir el pH en hasta 2 puntos dependiendo de la cantidad que presente la roca durante el tiempo de molienda de laboratorio. Al igual que en la naturaleza, actuaría como un buffer de pH. La presencia de micas y alunita que aumenten fuertemente la cantidad de aluminio en el medio, reduciría aún más la disolución de minerales contenedores de magnesio.
- La calcita es un mineral que generalmente se disuelve de forma casi instantánea en un medio acuoso; sin embargo, en este caso se encuentra saturada en la solución dada la cantidad de cal adicionada a la pulpa. Valdría la pena incluir en el modelo geometalúrgico la cantidad de calcita presente en cada muestra, de tal manera de conocer el potencial de aumento de pH de cada unidad geometalúrgica. De esta forma, se podría ajustar la cantidad de cal a

adicionar por unidad en la planta, reduciendo costos y evitando precipitación excesiva de especies carbonatadas.

- El apatito es un mineral que está presente en forma de traza en la mayoría de los yacimientos. Su índice de solubilidad es muy bajo, por lo que su disolución será mínima, sin embargo la presencia de minerales fosfatados como svanbergita u el mismo apatito podrían saturar rápidamente el sistema generando precipitación de fosfatos.
- Sulfuros: Se analizan los efectos de cada uno de sulfuros en la pulpa y se distingue que aquellos con mayor contenido de hierro tendrían un mayor impacto sobre el Eh, es decir los sulfuros primarios etc.; lo cual sería debido principalmente a la liberación de hierro y el azufre al medio.

Con toda esta información se realiza una evaluación de la flotabilidad en etapa rougher de las combinaciones básicas de mineralogía detectada. Se utiliza la mineralogía, liberación y las condiciones fisicoquímicas de la pulpa al inicio de la flotación, a partir de la cual se concluye que la mayoría de las unidades litología-alteración presenta más de una combinación mineralógica y con distintos resultados en la recuperación e incluso distintos tiempos en molienda.

Respecto a los potenciales de flotabilidad de cada uno de los grupos mineralógicos se concluye que:

- El pórfido feldespático presenta 2 grupos mineralógicos distintos en la alteración 51 (uno con alteración fílica y otra fílica-chl) con recuperación similar, a diferencia de la alteración 52 que presenta una sola composición mineralógica y una recuperación levemente menor a la alteración 51, asociada al menor Eh y pH alcanzados en la pulpa.
- El pórfido riolítico posee un potencial de mejor recuperación en la alteración 51 respecto a la alteración 52 debido a la menor presencia de arcillas, Eh más alto generado y menor adición cal en el proceso.
- En la andesita, las alteraciones 30 y 41 presentan un bajo potencial de flotación debido a su baja liberación, alta razón P/S y bajo Eh en el caso de la alteración 30. La alteración 52 se divide en 2 familias mineralógicas distintas, una con

menor recuperación de composición filica - argílica y otra de composición clorítica con mejor recuperación, ambas con cantidades de arcillas considerables. La alteración 51, presenta menor recuperación que la alteración 52 debido a una menor liberación, alta razón P/S y bajo Eh producido. A partir de este análisis, se concluye que el potencial de flotación del grupo mineralógico andesita con alteración filica (A1, A2, A7) es mayor que el de la andesita con alteración clorítica (A5, A6).

La aparición de dos zonas mineralógicas distintas bajo la misma denominación de alteración, tal como la alteración 51 en el pórfido feldespático y la alteración 52 en la andesita, podría indicar que existan zonas que tengan un mapeo erróneo o en el más probable de los casos, que la muestra no sea repetitiva de la alteración y algunos grupos solo correspondan a muestras puntuales. Por estos motivos se recomienda analizar mayor cantidad de muestras de mineralogía, ya sea QEMScan, XRD o microscopía, para caracterizar bien mineralógicamente de cada zona del yacimiento.

Se recomienda además, realizar pruebas de flotación de mezclas de distintas mineralogías, para obtener mezclas favorables que pudiesen disminuir el efecto de los hidróxidos y arcillas sobre aquellas unidades que presentan mayor cantidad de estos minerales, en búsqueda de la optimización del tratamiento en planta.

Lista de Símbolos

μm	: micrones.
%wt	: Porcentaje en peso.
ϕ	: Potencial de ionización de un ión.
z	: Carga de un ión.
r	: Radio de un ión.
ΔG	: Delta de energía libre de Gibbs de una reacción.
Q	: Concentración de un ión.
K_{eq}	: Q en equilibrio, es decir cuando $\Delta G = 0$.
K_{ps}	: Constante de solubilidad de un complejo.
P_A	: Presión parcial de oxígeno.
K_H	: Constante de Henry. Coeficiente de equilibrio de la reacción de oxígeno gaseoso a oxígeno acuoso.
Γ	: Coeficiente de distribución. Lugares disponibles en la superficie de un sólido.
N_A	: n° de Avogadro (6.022×10^{23}).
ΔH	: Entalpía de una reacción.
ΔS	: Entropía de una reacción.
ξ	: Potencial Zeta. Potencial generando entre capa de Stern y capa difusa de iones en la superficie de un mineral.
γ	: Coeficiente de actividad de una especie u mineral.
I	: Fuerza iónica de una solución.
R	: Constante universal de los gases. ($0.08205746 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$)
T_K	: Temperatura absoluta en grados Kelvin.

Glosario

CuS	: Cobre soluble en ácido clorhídrico.
CuT	: Cobre total de una muestra.
NaSH	: Sulfhidrato de Sodio, agente sulfidizador de superficies.
QEMScan	: “ <i>Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning electron microscopy</i> ”, técnica cuantitativa de caracterización de minerales, basada en el microscopio electrónico de barrido.
PMA	: “ <i>Particle mineralogical analysis</i> ”, rutina de lectura del QEMScan.
XRD	: “ <i>X-Ray Diffraction</i> ”, técnica semicuantitativa de caracterización de minerales.
ToF-SIMS	: “ <i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i> ”, técnica de análisis superficial de partículas.
loGAS	: Software para el análisis exploratorio de datos geoquímicos y geometalúrgicos.
GWB	: “ <i>Geochemist’s Workbench</i> ”, Software de modelamiento hidrogeoquímico.
X1T	: Paquete de transporte reactivo de GWB.
Rpm	: Revoluciones por minuto.
PI	: Potencial iónico.
IEP	: Punto Isoeléctrico. pH al cual el potencial zeta es cero.
PCC	: Punto de carga cero de superficie de los minerales.
SI	: Índice de saturación de un mineral o complejo.

Bibliografía

Aagaard, P. & Helgeson, H., 1982. Theoretical considerations. En: *Thermodynamics and kinetics constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions*. s.l.:American Journal of Science, pp. 237-285.

Ananthapadmanabhan, K. & Somasundaran, P., 1985. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation. *Colloids and Surfaces*, Volumen 13, pp. 151 - 167.

Awe, S. A., Samuelsson, C. & Sandström, Ä., 2010. Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media. *Hidrometallurgy*, 14(3), pp. 167 - 172.

Ayling, B. y otros, 2012. *QEMSCAN (Quantitative evaluation of minerals by Scanning Electron Microscopy): Capability and Application to fracture characterization in geothermal systems*. s.l., s.n.

Barraza, M. e. a., 2012. *Mineralogical analysis using QEMSCAN automated microscopy applied to leaching processes*. Santiago, BHP Billiton, Chile, pp. 72-73.

Bayley, S., 1984. Classification and Structures of the Micas. En: *Micas*. Blacksburg, Virginia: s.n., pp. 5 - 7.

B. D., s.f. *Biblioteca Digital*. [En línea] Available at:
http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm
[Último acceso: Marzo 2015].

Becker, M., Harris, P., Wiese, J. & Bradshaw, D., 2009. Mineralogical characterisation of naturally floatable gangue in Merensky Reef ore flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4), pp. 246-255.

Bernal, J. P. & Railsback, L. B., 2008. *Introducción a la tabla periódica de elementos y sus iones para las ciencias de la tierra*, Ciudad de México, México; Athens, EE.UU: s.n.

Bethke, C. M., 2008. Activity coefficients. En: *Geochemical and biochemical reaction modeling*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 115 - 126.

Bethke, C. M., 2008. Kinetics of dissolution and precipitation. En: *Geochemical and biochemical reaction modeling*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 231-238.

Bethke, C. M., 2008. Sorption and ion exchange. En: *Geochemical and Biochemical reaction modeling*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 137 - 146.

Bethke, C. M., 2008. Surface Complexation. En: *Geochemical and Biogeochemical reaction modeling*. s.l.:s.n.

Bethke, C. M., 2008. The equilibrium state. En: *Geochemical and biogeochemical of reaction modeling*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 39 - 51.

Bethke, C. M. & Yeakel, S., 2013. *Reaction Modeling Guide*. Champaign, Illinois: The Geochemist's Workbench Release 9.0.

Biesinger, M. C. y otros, 2007. Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS. *Minerals Engineering*, 20(2).

Boni, M. y otros, 2013. Quantitative Mineralogical Characterization of Karst Bauxite Deposits in the Southern Apennines, Italy. *Economic Geology*, Volumen 108, pp. 813 - 833.

Bradshaw, D. J., Triffett, B. & Kashuba, D., 2011. *The role of process mineralogy in identifying the cause of the low recovery of chalcopyrite at KUCC*. Trondheim, s.n.

Brady, P. V. & Walther, J. V., 1989. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(11), pp. 2823 - 2830.

Brantley, S. L., 2008. Kinetics of Mineral Dissolution. In: *Kinetics of Water-Rock Interaction*. s.l.:s.n., pp. 151 -196.

Bruckard, W., Sparrow, G. & Woodcock, J., 2011. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. *International Journal of Mineral Processing*, Issue 100, pp. 1-13.

Campo, A. & Barrera, S., 2005. *Estudio de la cinética de oxidación de hierro en sistemas acuosos orientada hacia la absorción del oxígeno*, Bogotá: s.n.

Camus I., F., 2003. Capítulo 4: Alteración y Mineralización. En: *Geología de los Sistemas Porfíricos en los Andes de Chile*. Santiago, Chile: Servicio Nacional de Geología y Minería., pp. 81 - 110.

Chandra, A. & Gerson, A., 2009. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for the selective flotation of the sulphide minerals: sphalerite and pyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volumen 145, pp. 97 -110.

Charrier, R., Farías, M. & Maksaev, V., 2009. Evolución tectónica, paleogeográfica, metalogénica durante el cenozoico en los andes norte y central e implicaciones para las regiones adyacentes de Bolivia Argentina. *Revista de la asociación geológica Argentina*, Issue 65, pp. 5 - 35.

Charrier, R. & Muñoz, N., 1993. *Geología y Tectónica del Altiplano chileno*. [En línea] Available at: <http://mazinger.sisib.uchile.cl/> [Último acceso: 05 Septiembre 2013].

Clarke, P., Fornasiero, D., Ralston, J. & Smart, R., 1995. A study of the removal of oxidation products. *Minerals Engineering*, 8(11).

Cooke, D. R., Hollings, P. & Walshe, J. L., 2005. Giant Porphyry Deposits: Characteristics, Distribution, and Tectonics Controls. *Bulletin of the society of economic geologists*, 100(5), pp. 801 - 818.

Davenport, W., King, M., Schlesinger, M. & Biswas, A., 2002. Concentrating Copper Ores. En: *Extractive Metallurgy of Copper*. 4th ed. s.l.:Pergamon, pp. 31 - 55.

Dávila, J., Llerena, R., Benavides, N. & Curo, C., 2012. *NaSH en la optimización de la flotación de cobre, concentradora Cuajone, Southern Perú*. Trujillo, s.n.

Departamento Ingeniería Metalúrgica, U. n. d. P., 2009. *Microscopía óptica y sus aplicaciones en metalurgia*, s.l.: s.n.

Dold, B., 2010. *Basic Concepts in enviromental geochemistry of sulfidic mine-waste management*, Concepción: s.n.

Dold, B., 2011. *Apunte de Hidrogeología - GL5213*, Santiago: s.n.

Eberl, D., 1979. Synthesis of pyrophyllite polytypes and mixed layers. *American Mineralogist*, Volumen 64, pp. 1091 - 1096.

Freeman, W., Newel, R. & Quast, K., 2000. Effect of Grinding media and NaHS on copper recovery. *Minerals Engineering*, 13(13), pp. 1395 - 1403.

Fullston, D., Fornasiero, D. & Ralston, J., 1999. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. 146(1 - 3), pp. 113 - 121.

Gasharova, B., Göttlicher, J. & Becker, U., 2005. Dissolution at the surface of Jarosite: an in situ AFM study. *Chemical Geology*, Issue 215, pp. 499 - 516.

Gerson, A. et al., 2012. Diagnosis of the surface chemical influences on flotation performance: Copper sulfides and molybdenite. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 16 - 30.

Gonçalves, K., Andrade, V. & Peres, A., 2013. The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore. *Minerals Engineering*, 16(11), pp. 1213 - 1216.

Grano, S., 2009. The critical importance of the grinding environment on fine particle recovery in flotation. *Minerals Engineering*, 22(4), pp. 386 - 394.

Grano, S. y otros, 1997. Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system, II. Dithiophosphate collector adsorption study. *International Journal of Mineral Processing*, 50(1 - 2), pp. 27 - 45.

Greet, C. J., Kinal, J. & Steinier, P., 2005. *Grinding Media - Its Effect on Pulp Chemistry and Flotation - Fact or Fiction?*. Brisbane, s.n.

Grupo Imakris, I. d. M. C. U. d. P. V., 2013. *Técnicas a utilizar durante la caracterización de un mineral*. [En línea]
Available at: <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>
[Último acceso: 10 Septiembre 2013].

Gustafson, L. B. & Hunt, J. P., 1975. The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Economic Geology*, 70(5), pp. 857 - 912.

Hayes, R. A. & Ralston, J., 1988. The Collectorless Flotation and Separation of Sulphide Minerals by Eh Control. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 23, pp. 55 - 84.

Heyes, G. & Trahar, W., 1979. Oxidation-Reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 6, pp. 229-252.

Honty, M. y otros, 2010. The effect of high pH alkaline solutions on the mineral stability of the Boom Clay - Batch experiments at 60°C. *Applied Geochemistry*, Issue 25, pp. 825 - 840.

Johannsen, K. & Rademacher, S., 1999. *Modelling the Kinetics of Calcium Hydroxide Dissolution in Water*. s.l., s.n.

Jorjani, E., Barkhordari, H., Tayebi Khorami, M. & Fazeli, A., 2011. Effects of aluminosilicate minerals on copper–molybdenum flotation from Sarcheshmeh porphyry ores. *Minerals Engineering*, Volumen 24, pp. 754 - 759.

Kracht, W., 2012. *Apunte de Flotación de Minerales*, Santiago: s.n.

Kracht, W. & Finch, J. A., 2009. Bubble break-up and the role of frother and salt. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 92, pp. 153 - 161.

Kruse, F. A. & Hauff, P. L., 1991. Identification of Illite Polytype Zoning in Disseminated Gold Deposits using Reflectance Spectroscopy and X-Ray Diffraction-Potential for mapping with imaging spectrometers. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 29(1), pp. 101 - 104.

Kulik, D. A., 2009. Thermodynamic concepts in modeling sorption at the mineral-water interface. En: *Thermodynamics and kinetics of water-rock interaction*. Toulouse: s.n., pp. 125 - 129.

Langmuir, D., 1997. Chemical Kinetics. In: *Aqueous Enviromental Geochemistry*. New Jersey: s.n., pp. 50 - 80.

Langmuir, D., 1997. The Geochemistry of Clay Minerals. En: *Aqueos Enviromental Geochemistry*. New Jersey: Prentice- Hall Inc., pp. 312 - 342.

Langmuir, D., 1997. Thermochemical Principles. En: *Aqueous Enviromental Geochemistry*. s.l.:s.n.

Laskowski, J. S. & Castro, S., 2012. *Hydrolyzing Ions in Flotation Circuits: Sea Water Flotation*. s.l., s.n.

Laskowski, J. S., Castro, S. & Ramos, O., 2013. Effect of seawater main components on frothability in the flotacion Cu-Mo sulfide ore. *Physicochemical Problems Of Mineral Processing*, Volumen 1, pp. 17 - 29.

Linares, N., 2010. *Capitulo II: Agentes químicos de flotación de espumas*, Tacna: s.n.

Liu, J. C., Warmadewanthi & Chang, C.-J., 2009. Precipitation flotation of phosphate from water. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 347 (1 - 3), pp. 215 - 219.

Li, Y. y otros, 2013. A review of the structure and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, September, Volumen 197 - 198, pp. 1 - 32.

Locatti, F., Marfil, S., Baldo, E. & Maiza, P., 2010. Na₂O, K₂O, SiO₂ and Al₂O₃ release from potassic and calcic-sodic feldspars into alkaline solutions. *Cement and Concrete Research*, Issue 40, pp. 1189 - 1196.

López V., A. & Reyes B., J. L., 2005. *Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos*. Chillán, s.n.

Lotter, N. et al., 2003. Sampling and flotation testing of Sudbury Basin drill core for process mineralogy modelling.. *Minerals Engineering*, 16(9), pp. 857-864.

Lowson, R., Comarmond, M.-C. J., Rajaratnam, G. & Brown, P., 2005. The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica*, 69(7), p. 1687 – 1699.

Marinovic, N. y otros, 1995. *Hoja Aguas Blancas. Región de Antofagasta*.. Santiago: Servicio Nacional de Geología y Minería.

Méndez M., E., 2009. *Flotación selectiva de Enargita desde un concentrado final de cobre de Collahuasi*. Santiago: Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería mención Metalurgia Extractiva.

MI52E: Concentración de Minerales, Departamento de Ingeniería de Minas, 2011. *Laboratorio N°2: Flotación de Minerales*, Santiago: Universidad de Chile.

Minera Escondida, 2011. *Procedimiento Estándar de Flotación*, Antofagasta: s.n.

Mineral Gallery, 2013. *Mineral Gallery*. [En línea] Available at: www.galleries.com/pyrophyllite [Último acceso: 1 Julio 2013].

Miranda, R., 2015. Análisis Multivariable de Alteraciones. En: *Tesis para optar al grado de Ingeniero de Minas y Magíster en Ciencias de la Ingeniería, mención minería*. Inédita ed. Santiago: Universidad de Chile.

Molson, J. W., Fala, O., Aubertin, M. & Bussiere, B., 2005. Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *Contaminant Geology*, Volumen 78, pp. 343 - 371.

Mota, A. J., 2011. *Computational Chemistry*. [En línea] Available at: www.ugr.es/~mota [Último acceso: 18 Julio 2013].

Padilla G., R. A., Titley, S. R. & Eastone, C. J., 2004. Hypogene Evolution of the Escondida Porphyry Copper Deposit, Chile. *Society of Economic Geologist*, Volume Special Publication, pp. 141 - 165.

Padilla G., R. A., Titley, S. R. & Pimentel B., F., 2001. Geology of the Escondida Porphyry Copper Deposit, Antofagasta Region, Chile. *Economic Geology*, Volume 96, pp. 307 - 324.

Peng, Y. & Zhao, S., 2011. The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation. *Minerals Engineering*, 24(15), p. 1687–1693.

Pirrie, D. & Rollinson, G. K., 2011. Unlocking the applications of automated mineral analysis. *Geology Today*, 27(6).

Ralston, J., 1991. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation. *Minerals Engineering*, Volumen 4, pp. 859 - 878.

Ramos, V., 1988. The birth of southern South America. *American Scientist*, Volumen 77, pp. 444 - 450.

Rao, Y. & Natarajan, K., 1988. Electrochemical aspects of grinding media-mineral interaction on sulphide flotation. *Bulletin of Material Science*, 10(5), pp. 411 - 422.

Reich, M., 2011. *Clases Reacciones Cinéticas, Energía de Procesos Geológicos*, Santiago: Departamento de Geología, Universidad de Chile.

Richards, J. P., Boyce, A. J. & Pringle, M. S., 2001. Geology Evolution of the Escondida Area, Northern Chile: A Model for Spatial and Temporal Localization of Porphyry Cu Mineralization. *Economic Geology*, Volumen 96, pp. 271 - 305.

Richards, J. P., Noble, S. R. & Pringle, M. S., 1999. A revised Late Eocene Age for Porphyry Cu Magmatism in the Escondida Area, Northern Chile. *Economic Geology*, Volume 94, pp. 1231 - 1248.

Romero, B. et al., 2010. Molybdenite Mineralization and Re-Os Geochronology of the Escondida and Escondida Norte Porphyry Deposits, Northern Chile. *Resource Geology*, 61(1), pp. 91 - 100.

Scislewski, A. & Zuddas, P., 2010. Estimation of reactive mineral surface area during water-rock interaction using fluid chemical data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Diciembre, 74(24), pp. 6996 - 7007.

Seward, T. M. & Barnes, H. L., 1997. Metal Transport by Hydrothermal Ore Fluids. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. s.l.:s.n.

Sillitoe, R., 1988. Epoch of intrusion-related copper mineralization in the Andes. *Journal of South American Earth Sciences*, 1(1), pp. 89 - 108.

Sillitoe, R. H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, Volumen 105, pp. 3 - 41.

Sillitoe, R. H. & McKee, E. H., 1996. Age of Supergene Oxidation and Enrichment in the Chilean Porphyry Copper Province. *Economic Geology*, Volumen 91, pp. 164 - 179.

Singer, D. A., 1995. World class base and precious metal deposits; a quantitative analysis. *Economic Geology*, 90(1), pp. 88 - 104.

Stumm, W. & Wollast, R., 1990. Coordination chemistry of weathering kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals. *Reviews of Geophysics*, Volumen 28, pp. 53 - 69.

Suazo, C., Kracht, W. & Alruiz, O., 2010. Geometallurgical modelling of the Collahuasi flotation circuit. *Minerales Engineering*, Issue 23, pp. 137 - 142.

Tornos, F., 2012. *Geoquímica de procesos hidrotermales*, Santiago, Chile: CEGA.

Townley, B., 2006. *Apunte de Metalogénesis*, Santiago de Chile: Universidad de Chile, Departamento de Geología.

Townley, B., Luca, R. & López, L. F., 2012. *Geoquímica de asociaciones de alteración hidrotermal en el sistema tipo Pórfido Cuprífero Escondida*, Santiago: s.n.

U.S. Geological Survey, 2004. *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*, s.l.: s.n.

U.S. Geological Survey, 2008. *Quantitative mineral resource assessment of Copper, Molybdenum, Gold and Silver in Undiscovered porphyry copper deposits in the Andes Mountains of South America*, s.l.: s.n.

Veliz, W. O., 2004. *Relación espacio-temporal del sistema pórfido cuprífero y epitermal en el yacimiento Escondida, Provincia de Antofagasta, Segunda Región, Chile..* Tesis para optar al

grado de magíster en Geología Económica, mención exploración. ed. s.l.:Universidad Católica del Norte.

Waters, K., Hadler, K. & Cilliers, J., 2008. The flotation of fine particles using charged microbubbles. *Minerals Engineering*, 21(12 - 14), pp. 918 - 923.

Woods, R., C. A., Y. & R. H., Y., 1990. Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh-pH diagrams for the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 1.

Yianatos, J., 2005. *Flotación de Minerales*. Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María.

Yokoyama, S., Kuroda, M. & Tsutomu, S., 2005. Atomic Force Microscopy study of Montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions.. *Clays and Clay Minerals*, 53(2), pp. 147 - 154.

Zanin, M. y otros, 2009. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4), pp. 256 - 266.

Zhao, S. & Peng, Y., 2012. The oxidation of copper sulfide minerals during grinding and their interaction with clay particles. *Powder Technology*, pp. 112 - 117.

APÉNDICES

APÉNDICE A: MÉTODOS DE ANÁLISIS

QEMSCAN

La tecnología QEMScan puede ser usada para cuantificar minerales según su tamaño, incluyendo porcentajes modales, liberación de sulfuros y tamaños de grano (Lotter, et al., 2003).

Este análisis mineralógico es automatizado y basado en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Genera la identificación de minerales por la captación de su única espectrometría de dispersión de rayos X (EDS), asociada a la química mineral, además de la detección de partículas y estructura por medio de electrones retrodispersados (BSE). La clave en la aplicación del QEMScan es una librería refinada de minerales SIP (*Species Identification Program*); a medida que los rayos X son detectados, son comparados con la librería. Consecuentemente, es importante tener un SIP bien calibrado para cada zona del depósito analizada.

Algunas ventajas importantes del método, según (Boni et al., 2013), corresponden a la identificación de fases amorfas, junto con las arcillas y la modificación de la base de datos SIP. La principal desventaja sería entonces, la baja representatividad de la muestra debido a su tamaño.

El análisis de partículas provenientes de molienda, usualmente es realizado mediante la rutina PMA (*particle mineralogical analysis*), que consiste en el escaneo de puntos muy cercanamente espaciados, generando mapas detallados de partículas, con sus características texturales y metalúrgicas (Figura Ap. 1).

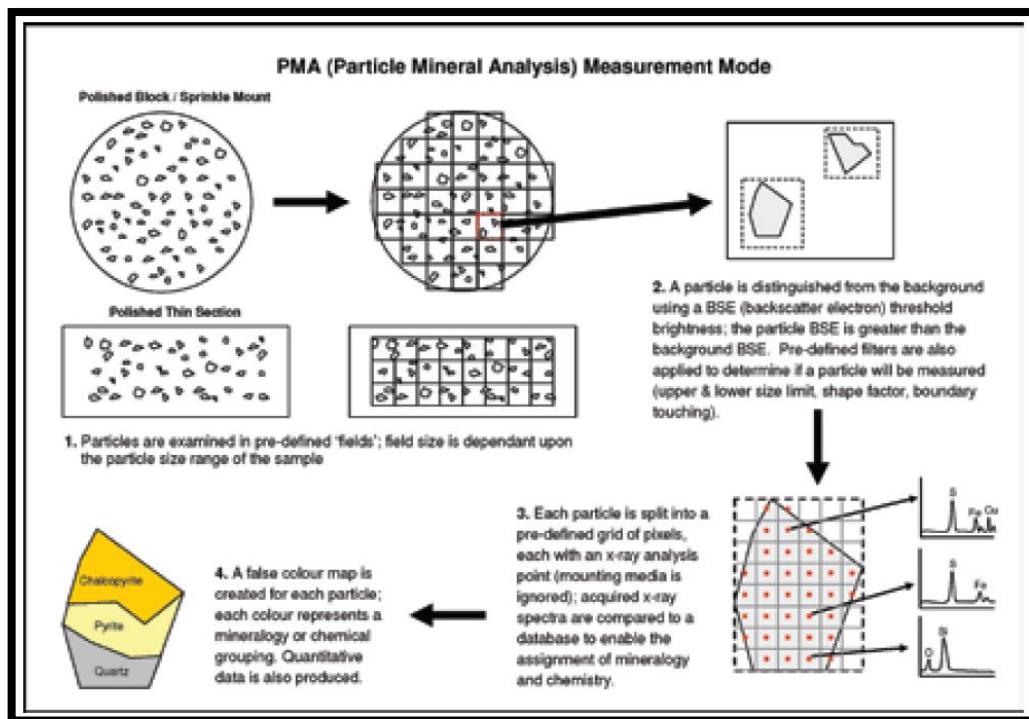


Figura Ap. 1: Descripción del procedimiento PMA de QEMScan.

Con este método es posible cuantificar el porcentaje de liberación del mineral, el cual puede dividirse en 6 categorías:

- Liberado (>90%)
- Buena liberación (90 – 60%)
- Liberación regular (60 – 30%)
- Mala liberación (<30%)
 - Diseminado
 - Ocluido
 - Lateral.

El porcentaje de asociación mineral de los sulfuros de cobre, también es entregado, como se observa en la (Figura Ap. 2):

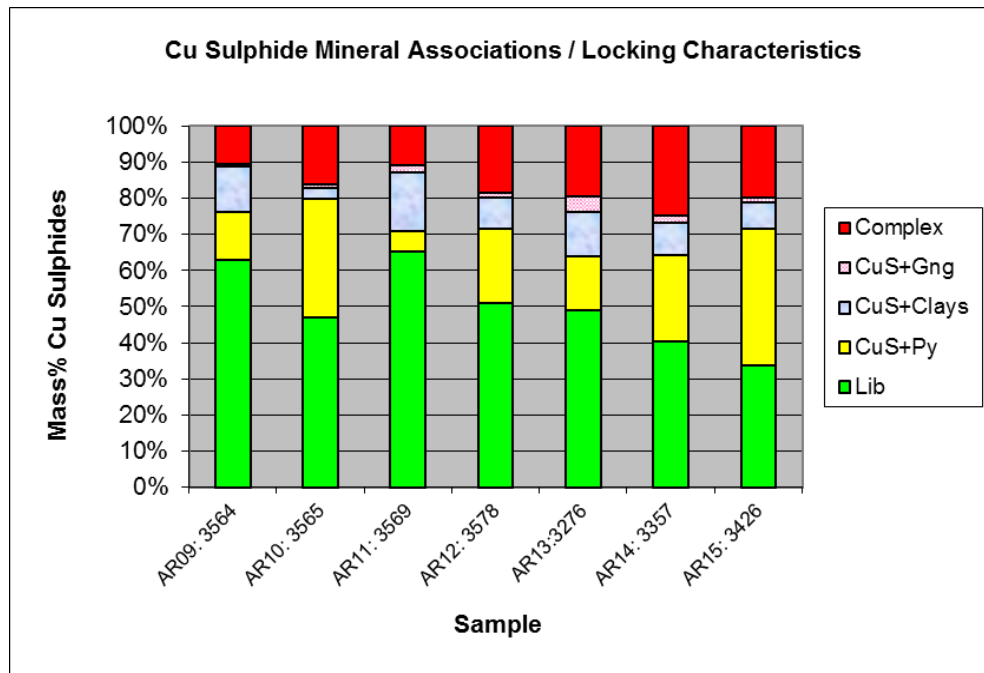


Figura Ap. 2: Gráfico de asociación mineral de sulfuros de cobre.

Y mapas mineralógicos finales entregados por la rutina PMA del QEMScan, los que indican el tamaño de grano y liberación de las muestras (Figura Ap. 3):

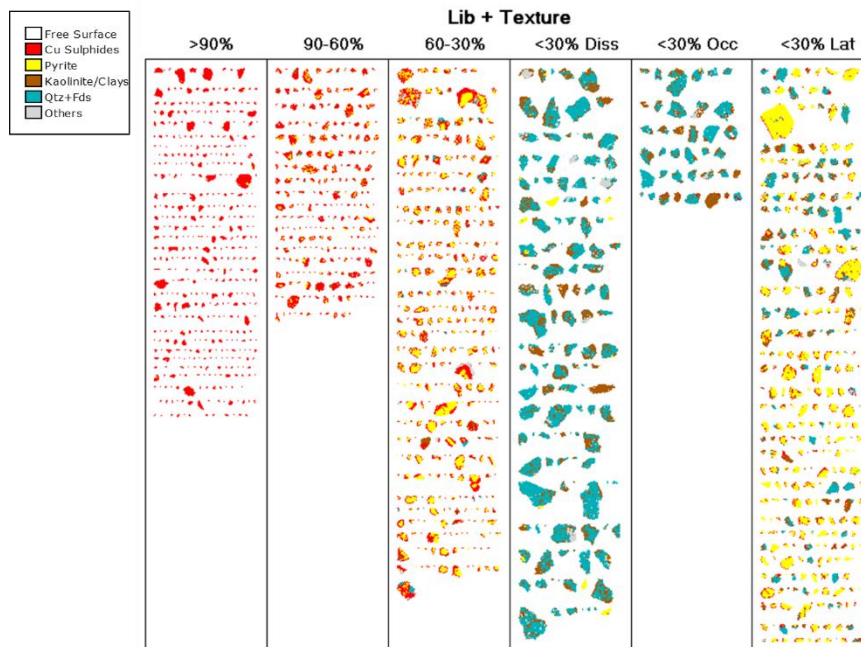


Figura Ap. 3: Mapas mineralógicos muestra AR:3426

XRD

El análisis XRD está basado en el concepto de dispersión de las ondas cuando interaccionan con un objeto ordenado como la estructura cristalina de un mineral. Cada mineral va a presentar un patrón dispersivo único según su estructura y su composición química (Grupo Imakris, 2013).

Algunas desventajas importantes según (Boni, et al., 2013), (Gerson, et al., 2012) y (Ayling, et al., 2012), corresponden a que no permite identificar fases amorfas, pues es muy susceptible a cometer errores en fases de arcillas interestratificadas y además es dependiente de las bases de datos existentes.

Dentro de las ventajas estaría su mayor representatividad pues la muestra es de mayor tamaño que el QEMScan.

COMPARACIÓN DATOS QEMSCAN VS XRD

Tabla Ap. 1: Comparación para unidades porfídicas.

Mineral	Pórfido F.-40		Pórfido F.-41		Pórfido F.-51		Pórfido F.-52		Pórfido R.	
	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD
<i>Cuarzo</i>	34.06	23.91	25.16	43.05	29.22	29.88	41.55	35.18	37.13	40.19
<i>Plagioclasa</i>	10.10	4.78	6.63	0.00	5.18	11.15	0.05	1.95	4.64	0.08
<i>Albita</i>	2.82	30.68	16.86	1.80	20.23	6.93	5.95	9.55	4.22	6.04
<i>Feld. K</i>	4.57	7.60	3.42	3.00	5.27	2.97	3.95	4.60	3.93	2.76
<i>Alunita</i>	0.28	0.86	0.07	2.49	0.06	1.10	0.93	1.21	0.10	2.10
<i>Moscovita</i>	29.52	21.58	20.27	40.21	22.00	31.82	35.22	31.65	34.12	35.95
<i>Kaolinita</i>	1.79	2.24	2.28	3.13	1.24	5.45	2.97	5.80	1.90	3.73
<i>Clorita</i>	5.54	3.04	9.58	0.75	5.67	3.94	0.72	2.32	3.25	1.24
<i>Pirofilita</i>	2.68	3.69	4.07	2.10	3.55	4.11	2.40	4.83	1.92	4.45
<i>Pirita</i>	2.37	0.32	0.71	2.01	1.23	0.90	2.91	1.04	4.86	1.83
<i>Calcopirita</i>	0.41	0.28	1.02	0.24	0.84	0.48	0.86	0.65	1.02	0.16
<i>Calcosina</i>	0.73	0.59	0.27	0.19	0.47	0.57	0.66	0.50	0.18	0.68
<i>Covelina</i>	0.08	0.19	0.14	0.28	0.14	0.34	0.17	0.24	0.11	0.33
<i>Bornita</i>	0.00	0.08	0.03	0.16	0.03	0.07	0.02	0.08	0.02	0.07
<i>Molibdenita</i>	0.01	0.02	0.02	0.08	0.03	0.06	0.03	0.05	0.02	0.00
<i>Suma</i>	94.93	99.86	90.53	99.49	95.15	99.76	98.38	99.62	97.40	99.60

Tabla Ap. 2: Comparación para unidades Andesíticas.

Mineral	Andesita-40		Andesita-41		Andesita-51		Andesita-52	
	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD	Qemscan	XRD
<i>Cuarzo</i>	36.30	35.17	38.70	26.84	35.30	31.34	35.72	39.32
<i>Plagioclasa</i>	0.81	6.29	2.96	8.12	0.08	4.65	1.98	0.55
<i>Albita</i>	12.32	1.42	6.27	18.94	8.91	7.63	9.60	1.58
<i>Feld. K</i>	3.54	3.14	3.78	5.69	5.82	3.01	5.26	2.83
<i>Alunita</i>	0.08	1.23	0.34	1.23	0.30	1.88	0.16	2.13
<i>Moscovita</i>	30.01	38.24	32.21	25.46	35.92	38.04	29.72	37.77
<i>Kaolinita</i>	2.05	4.05	1.52	3.34	2.89	4.22	3.40	4.86
<i>Clorita</i>	4.90	2.46	3.21	4.56	1.03	2.97	3.44	1.50
<i>Pirofilita</i>	2.90	5.29	2.40	4.00	2.31	2.61	2.96	5.88
<i>Pirita</i>	1.45	0.64	2.13	0.29	3.40	2.23	1.96	1.68
<i>Calcopirita</i>	1.50	0.69	1.41	0.34	1.02	0.23	1.56	0.41
<i>Calcosina</i>	0.08	0.63	0.09	0.57	0.41	0.23	0.13	0.49
<i>Covelina</i>	0.14	0.19	0.12	0.19	0.14	0.33	0.12	0.21
<i>Bornita</i>	0.01	0.16	0.01	0.12	0.00	0.10	0.03	0.40
<i>Molibdenita</i>	0.03	0.01	0.02	0.06	0.02	0.04	0.03	0.00
<i>Suma</i>	96.07	99.60	95.17	99.73	97.54	99.51	96.07	99.60

APÉNDICE B: RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA EN VARIAS DIMENSIONES

El primer paso para resolver el sistema es verificar que el problema esté bien conceptualizado, estudiando las posibles fuentes de error:

- ¿Es el análisis químico lo suficientemente preciso para modelar el estudio? No, pues no es la misma agua que la del proceso.
- ¿Contiene la base termodinámica las especies y minerales importantes para el estudio? Si, se ajustaron las bases de datos, para especies formadas a pH 10.
- ¿Son las constantes de equilibrio de las reacciones, lo suficientemente precisas? Si, pues fueron ajustadas.
- ¿Son los coeficientes de actividad calculados correctamente? Si, se usa Debye-Hückel modificado.
- ¿Las tasas cinéticas y leyes son bien aplicadas en el sistema? No, porque no existen para las condiciones en que se realiza el ensayo.
- ¿Se asume el equilibrio correctamente? (reacciones acopladas, suprimir minerales, etc.) Si, incluso se incorpora el análisis de hierro ferroso.
- ¿El modelador conceptualiza bien el proceso de la reacción? Si, por lo mismo se realiza en varios pasos.

Luego fue posible realizar la modelación, para la cual fue necesario realizar una correcta elección del medio inicial (Basis (B)), el cual debe estar en equilibrio. El basis contempla el agua A_w , especies acuosas A_i , minerales A_k y especies gaseosas A_m . Para determinar las ecuaciones gobernantes se necesita identificar cada una de las reacciones químicas independientes que ocurren en el sistema. Las cuales corresponden a las reacciones que ocurren entre las especies del basis, para formar especies secundarias. Cada una de estas reacciones tendrá una constante de equilibrio:

$$K_j = \frac{a_w^{v_{wj}} \prod^i \gamma_i m_i^{v_{ij}} \prod^k a_k^{v_{kj}} \prod^m f_m^{v_{mj}}}{\gamma_j m_j}$$

Dónde $a_w^{v_{wj}}$ corresponde a la actividad del agua elevada a su coeficiente de reacción, $\prod^i \gamma_i m_i^{v_{ij}}$ a la pitatoria de la molalidad de las especies acuosas que participan en la

reacción con su coeficiente de actividad, $\prod^k a_k^{v_{kj}}$ a la actividad de los minerales, $\prod^m f_m^{v_{mj}}$ a la fugacidad de los gases y $\gamma_j m_j$ la molalidad de la especie secundaria formada con su coeficiente de actividad. Reescribiendo la ecuación anterior:

$$m_j = \frac{1}{K_j \gamma_j} [a_w^{v_{wj}} \prod^i \gamma_i m_i^{v_{ij}} \prod^k a_k^{v_{kj}} \prod^m f_m^{v_{mj}}]$$

La verificación del equilibrio se realiza calculando la constante de equilibrio de cada reacción, balanceando las ecuaciones o realizando directamente la minimización de la energía libre de Gibbs, resolviendo un sistema de ecuaciones no lineares.

Luego cada mol de la especie A_j está compuesto por agua A_w , especies acuosas A_i , minerales A_k y especies gaseosas A_m . Así se puede escribir el total cada una de estas especies, en función de las especies secundarias y las que componen el basis, desarrollando las ecuaciones de balance de masas.

$$M_w = n_w (55.5 + \sum_j v_{wj} m_j)$$

$$M_i = n_w (m_i + \sum_j v_{ij} m_j)$$

$$M_k = n_k + n_w \sum_j v_{kj} m_j$$

$$M_m = n_w \sum_j v_{mj} m_j$$

Luego el valor de m_j de la primera ecuación es evaluado en las ecuaciones anteriores, obteniendo las ecuaciones finales gobernantes del sistema en equilibrio, las cuales deben ser resueltas, para los moles de agua M_w , complejos M_i , minerales M_k y gases M_m .

$$M_w = n_w (55.5 + \sum_j v_{wj} \frac{1}{K_j \gamma_j} [a_w^{v_{wj}} \prod^i \gamma_i m_i^{v_{ij}} \prod^k a_k^{v_{kj}} \prod^m f_m^{v_{mj}}])$$

$$M_i = n_w (m_i + \sum_j v_{ij} \frac{1}{K_j \gamma_j} [a_w^{v_{wj}} \prod \gamma_i m_i^{v_{ij}} \prod a_k^{v_{kj}} \prod f_m^{v_{mj}}])$$

$$M_k = n_k + n_w \sum_j v_{kj} \frac{1}{K_j \gamma_j} [a_w^{v_{wj}} \prod \gamma_i m_i^{v_{ij}} \prod a_k^{v_{kj}} \prod f_m^{v_{mj}}]$$

$$M_m = n_w \sum_j v_{mj} \frac{1}{K_j \gamma_j} [a_w^{v_{wj}} \prod \gamma_i m_i^{v_{ij}} \prod a_k^{v_{kj}} \prod f_m^{v_{mj}}]$$

Cuando se pone en contacto este sistema en equilibrio con algún mineral, el sistema migra hacia un nuevo equilibrio, en dónde ahora la disolución de un mineral dependerá además de la ecuación de Arrhenius.

Esta variación del sistema estará determinado por la variación de los componentes en la ecuación de masa, que ahora estará asociada a la variación de los componentes según la tasa de reacción de los minerales.

$$\frac{dM_w}{dt} = \sum_{\vec{k}} v_{w\vec{k}} r_{\vec{k}}$$

$$\frac{dM_i}{dt} = \sum_{\vec{k}} v_{i\vec{k}} r_{\vec{k}}$$

$$\frac{dM_k}{dt} = \sum_{\vec{k}} v_{k\vec{k}} r_{\vec{k}}$$

Dónde \vec{k} corresponde al vector que indica los componentes del basis, es decir, $r_{\vec{k}}$ va a corresponder a la tasa de aporte de moles de un mineral, complejo, gas al sistema.

$$r_{\vec{k}} = -\frac{dn_{\vec{k}}}{dt} = (A_s k_+)_k \prod m_j^{P_{j\vec{k}}} (1 - \frac{Q_{\vec{k}}}{K_{\vec{k}}})$$

Siendo \vec{j} el vector que indica los complejos activadores o inhibidores, según la teoría de transición. De esta forma se tendrá un sistema de ecuaciones no lineares,

independientes, el cual se resolverá por el método de convergencia de newton-raphson, dónde cada punto del sistema dependerá del anterior, de la siguiente forma:

$$M_w(t) = M_w(t') + \frac{(t - t')}{2} \sum_{k1} v_{wk1} [r_{k1}(t) - r_{k1}(t')] = f(t) = f(t + 1) - \Delta t$$

Éste método (Figura Ap. 4) tiene como objetivo ir reduciendo el residuo sucesivamente entre la función evaluada en un punto y el siguiente. Y encontrar el valor de x que satisface $f(x) = a$. Se inicia con un valor arbitrario x^0 , cercano a la solución del sistema y luego se calcula la tangente entre el residuo de la función $f(x^0)$ y su proyección en la línea de 0.

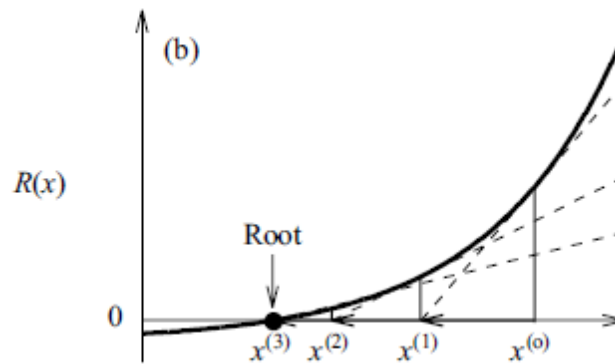


Figura Ap. 4: Gráfica del método de convergencia Newton-Rapson.

Para una función multidimensional como es el caso del problema de estudio, se utilizan los planos tangentes a las funciones residuales y el valor dónde estos planos se intersectan será el siguiente valor a evaluar (Bethke, 2008).

ANEXOS

ANEXO A: TABLA DE IONES PARA LAS CIENCIAS DE LA TIERRA

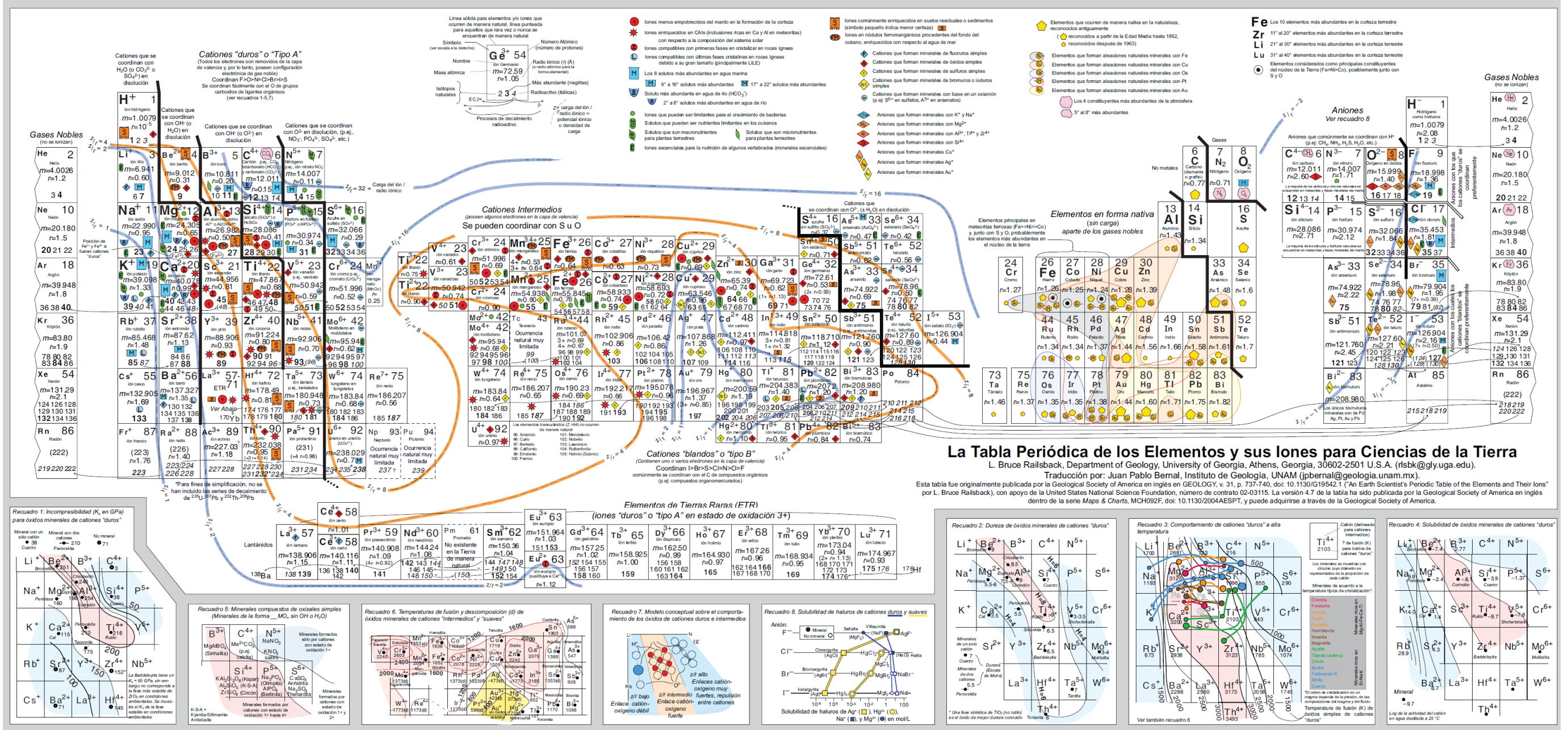


Figura An. 1: Tabla de iones para las ciencias de la tierra, tomado de Bernal & Railsback, 2003.

ANEXO B: ESTUDIO EXPLORATORIO LIGANTE (OH-) – METALES

Se realiza un estudio exploratorio de como se complejizan los metales principales en condiciones de molienda y flotación, es decir entre pH 8 y 10, Eh de 600 mV a -400 mV (pe 10 a -4) y T° entre 25 y 80° C, sin otros ligantes más que el ión hidroxilo y H₂O. Se utiliza el módulo Act1 del software Geochemist's Workbench, para realizar este análisis.

- Magnesio: se presenta principalmente como catión hidratado sin complejizar hasta aproximadamente un pH 10 a 25°C y pH 8 a 80°C, luego la fase más estable es un hidróxido (Brucita-Mg(OH)₂).

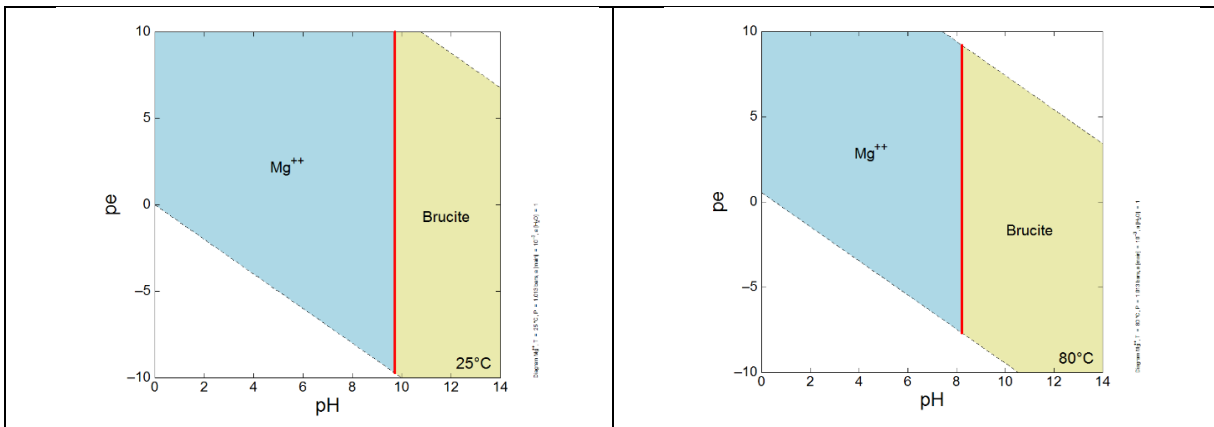


Figura An. 2: Complejización Mg.

- Sodio: principalmente como catión hidratado en todo el rango de pH-Eh posible a 25°C. A 80°C y a pH 12 aparece como fase estable NaOH.

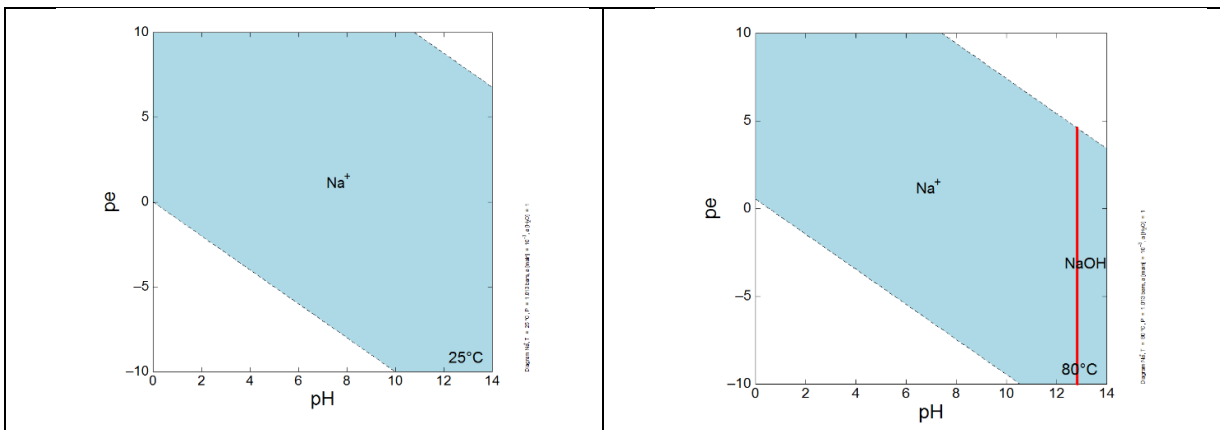


Figura An. 3: Complejización Na.

- Potasio: se mantiene durante todo el rango posible de pH-Eh, en ambas T°, como ión hidratado.
- Calcio: Se mantiene como ión hidratado, hasta pH 13 a 25°C y hasta pH 11 a 80°C. A pH mayores en ambas condiciones de T° se hace estable el complejo CaOH^+ , hasta los 13,5 y 11,5 respectivamente y luego la fase estable es Ca(OH)_2 , dónde puede o no precipitar como Portlandita.

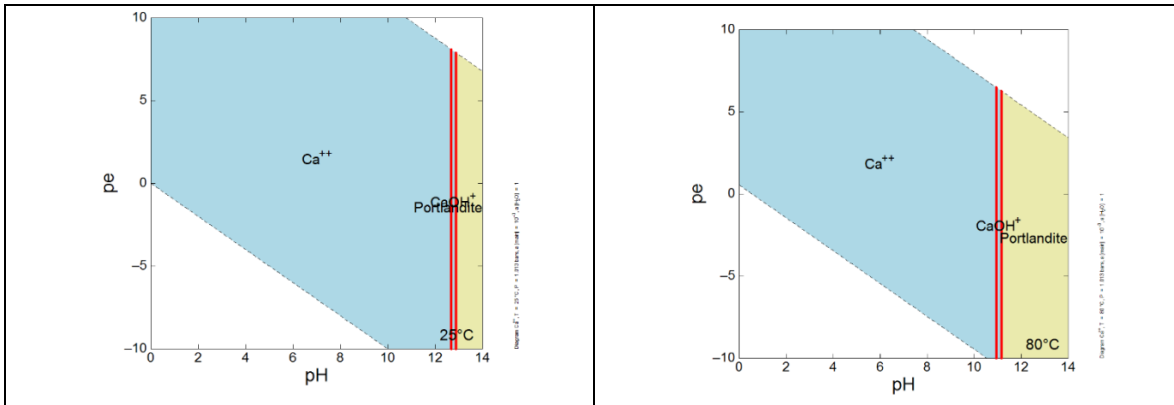


Figura An. 4: Complejización Ca.

- Aluminio: A partir de pH 3, comienza a complejizarse con OH^- , formando como fase estable Gibbsita (Al(OH)_3) hasta pH 11 a 25°C y 10 a 80°C. A Partir de esos pH la fase más estable es el complejo (Al(OH)_4^-).

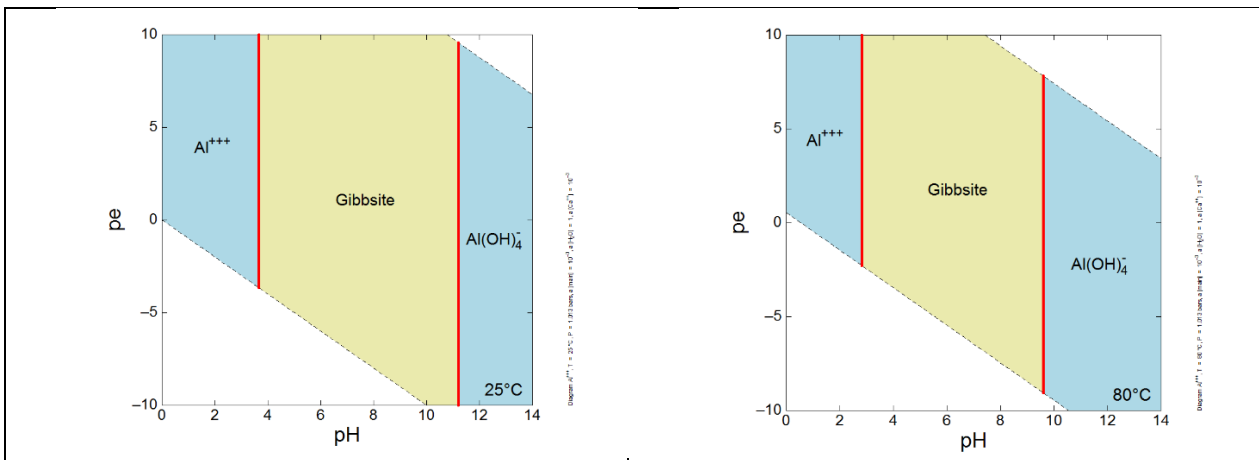


Figura An. 5: Complejización Al.

Fósforo: A pH neutro-alkalino, independiente de la T°, el ión predominante es el ión fosfato HPO_4^{2-} . El cuál se transforma en una base fuerte y altamente complejizante de metales.

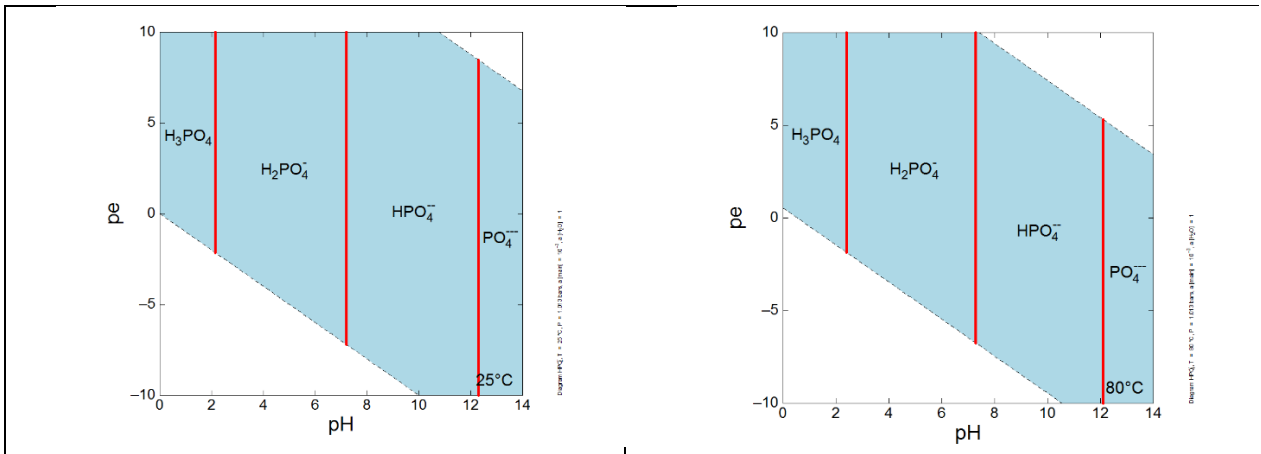


Figura An. 6: Complejización P.

- Sílice: Hasta pH cercanos a 10 en ambas T°, la fase predominante es SiO₂, que puede precipitar como sílice. A a partir de ese pH se desarrollan fases altamente complejizantes de metales como H₃SiO₄⁻ y H₂SiO₄²⁻.

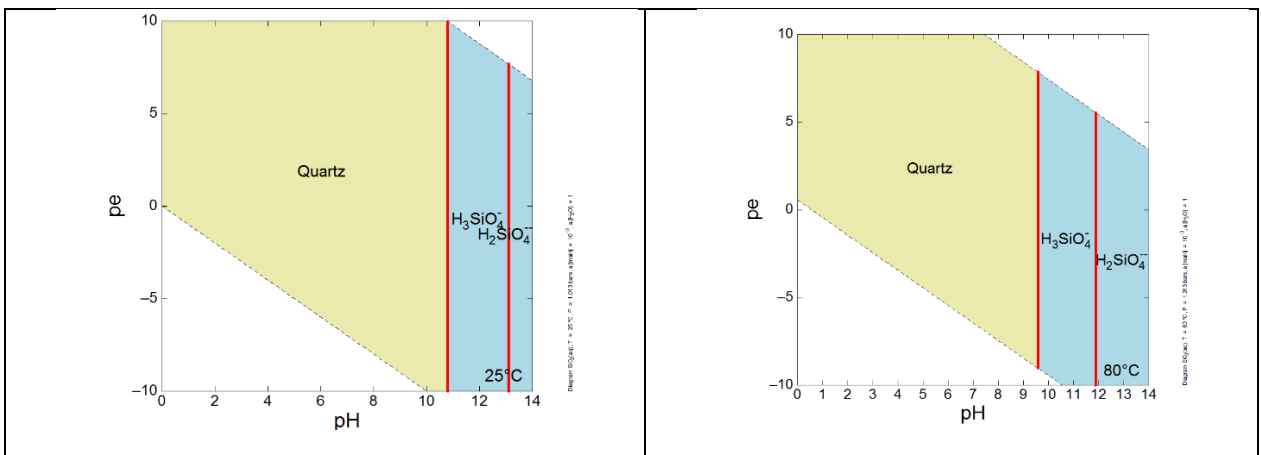


Figura An. 7: Complejización Si.

- Carbono: En pH neutro-alcalino, la fase estable corresponde al ión carbonato (HCO₃⁻), a partir de pH 10 a ambas temperatura se forma el ión bicarbonato (CO₃²⁻). Si se presenta un pe muy reductor (menor a 0) se favorece la formacion de metano (CH₄(aq)).

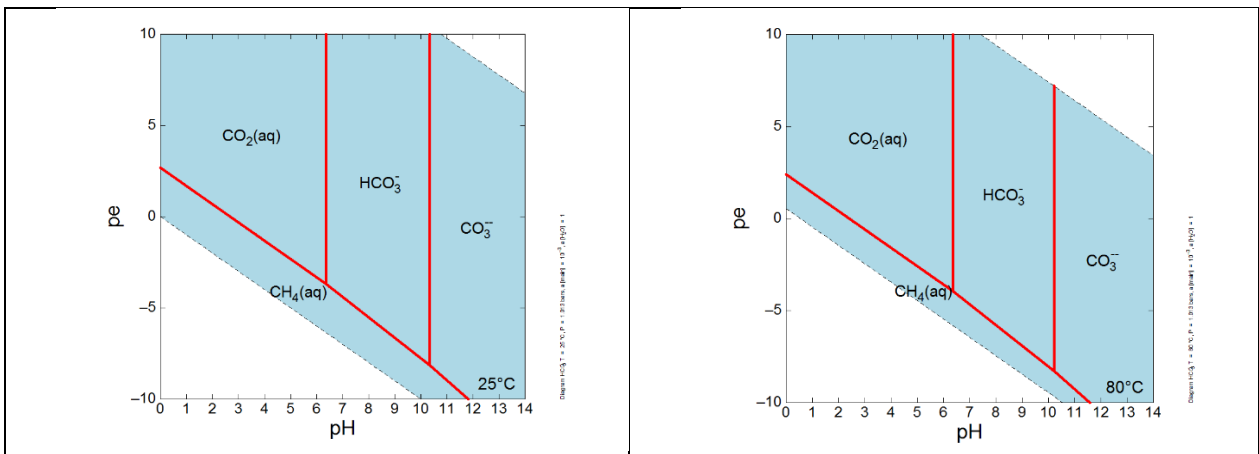


Figura An. 8: Complejización C.

- Azufre: No se observa diferencias a distintas T°. La fase más estable, en los rangos de estudio de pH y Eh es el SO_4^{2-} (S en estado +6). En pe reductores (menores a 4) y a pH mayor a 7 se presenta HS^- (S en estado de oxidación -2).

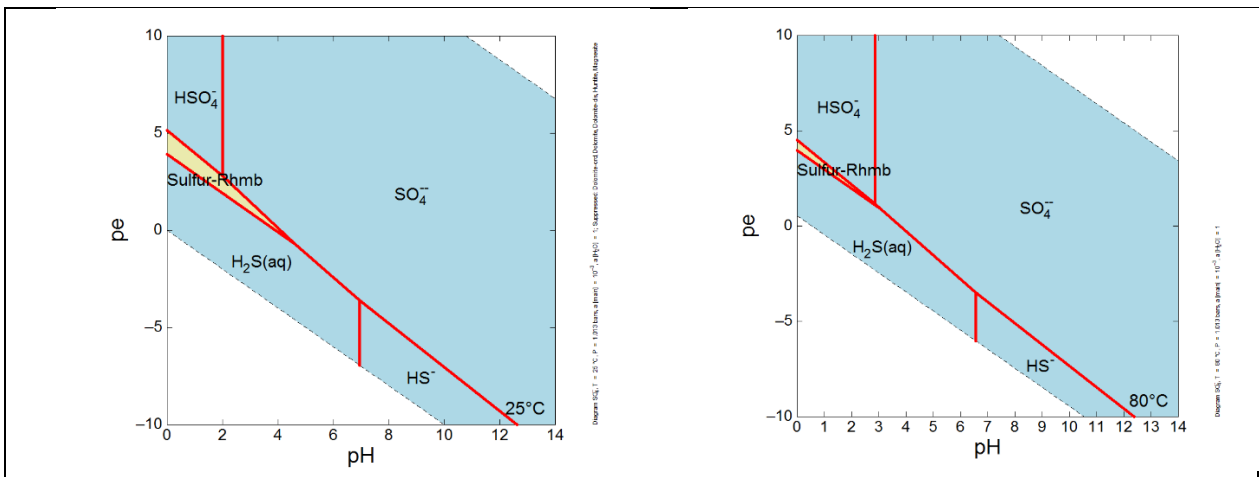


Figura An. 9: Complejización S.

- Manganeso: Se presenta gran parte del rango como Mn^{+2} . Desde pH 7 hasta pH 9 y pe menor a 0 el Mn^{+2} se complejiza a $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$; entre los pH 9 - 10 a pe reductores y sobre el pH 10 se presenta como $\text{Mn}(\text{OH})_2$. A pe muy oxidantes y pH mayor a 7, la fase estable es $\text{MnO}(\text{OH})$, dónde el Mn se encuentra con un estado de oxidación +3, a T° mayores, desaparece el oxihidróxido y se hace estable el $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

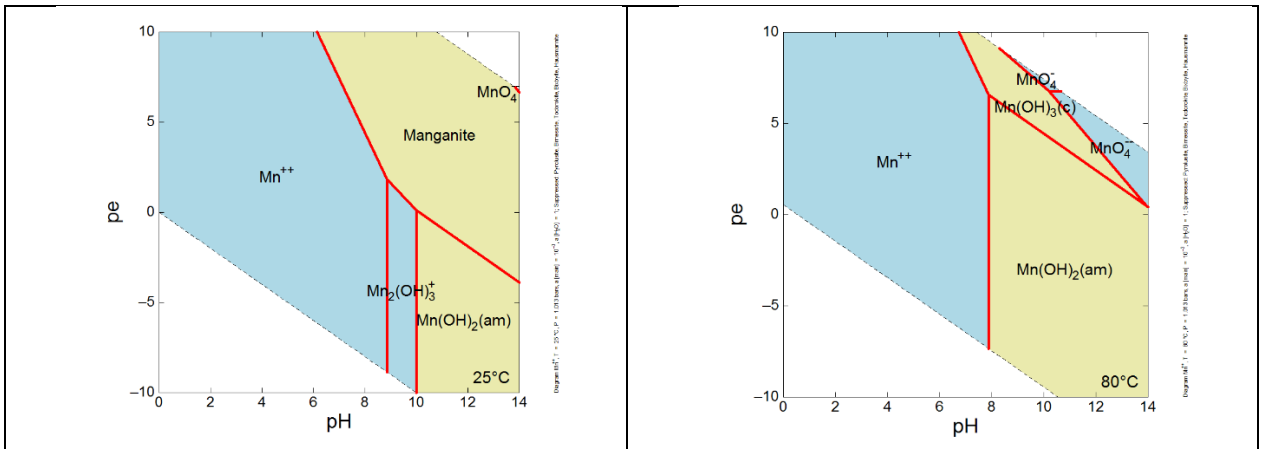


Figura An. 10: Complejización Mn.

- Hierro: No se observa gran diferencia en la especiación del hierro en función de la T°. Se observa que hasta un pH 5, se presenta como catión hidratado Fe^{2+} . Luego entre un pH de 10 a 6 se hace estable el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en ambientes oxidantes y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en ambientes más reductores, a pH mayores la fase estable es $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

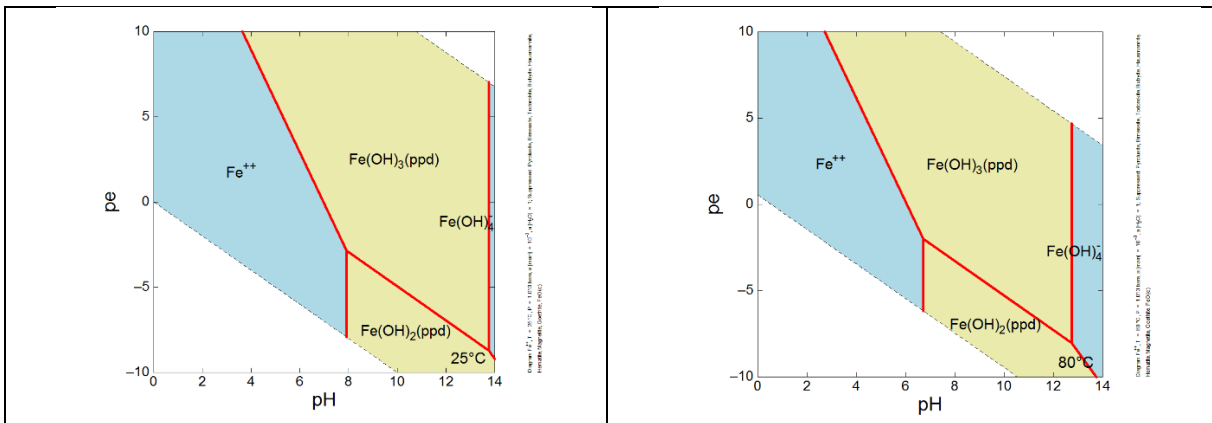


Figura An. 11: Complejización Fe.

- Cobre: El cobre en un pe mayor a 3 y pH menor a 7 se encuentra como un catión hidratado sin complejizar Cu^{++} . A pH mayores se complejiza con OH^- como CuOH^+ y sobre 10, comienzan a aparecer como $\text{Cu}(\text{OH})_2$, para pH más básicos aparecer como $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. En ambientes más reductores y durante todo el rango de pH se encuentra como catión hidratado sin complejizar y en estado de oxidación +1.

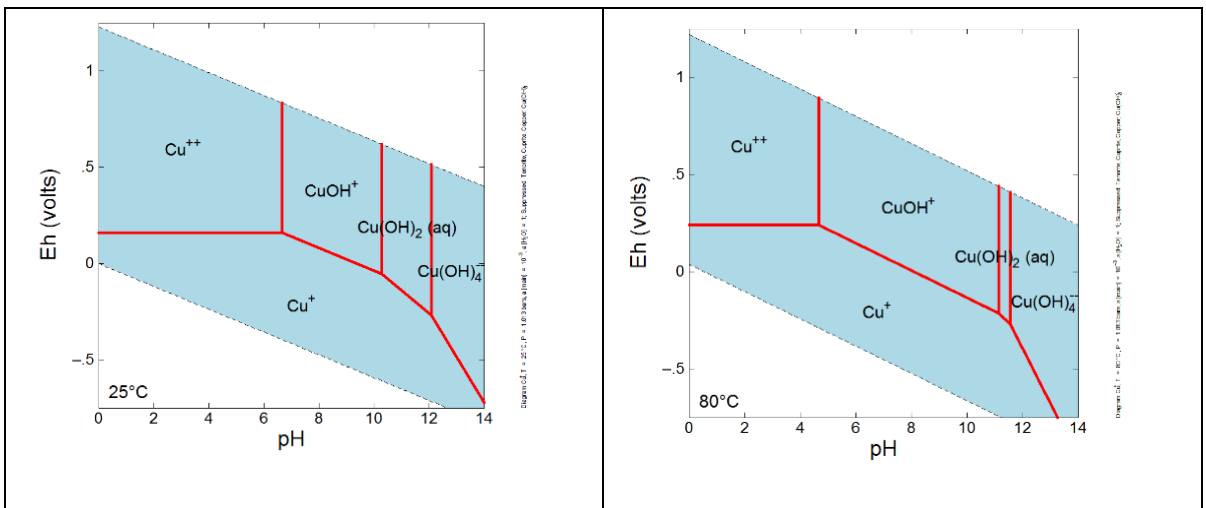


Figura An. 12: Complejización Cu.

- Zinc: Se encuentra preferentemente como catión hidratado, durante todo el rango posible de pe-pH y T°.
- Arsénico: Dentro del rango de pH y Eh establecidos para éste estudio, el arsénico se comporta como arsenato, complejizándose y formando la molécula HAsO_4^{2-} de alto potencial iónico.

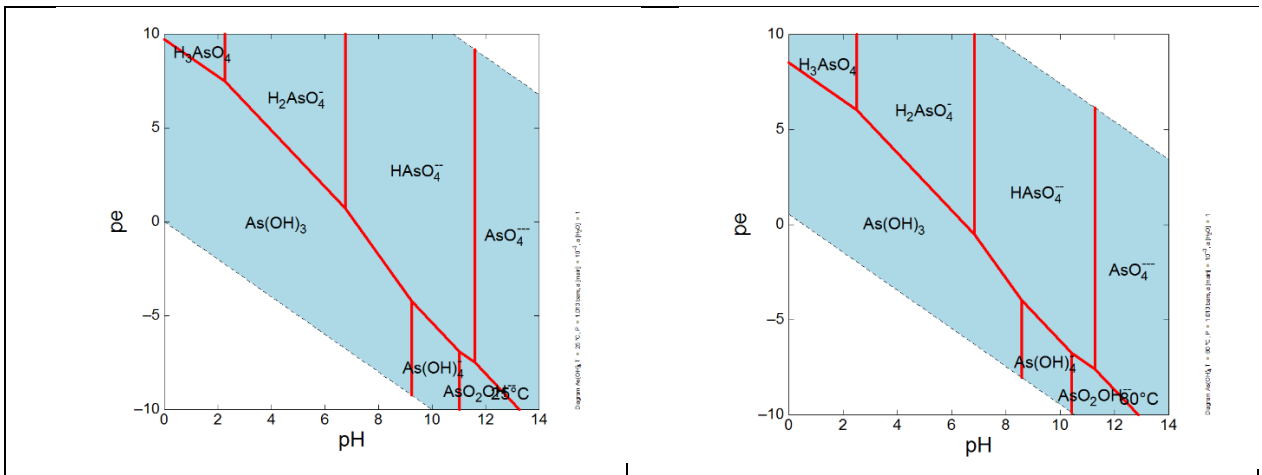


Figura An. 13: Complejización As.

ANEXO C: GEOLOGÍA DE ESCONDIDA

Tabla An. 1: Codificación infill Escondida.

LITOLOGIA	Abrev.	Código
Pórfido Feldespático	PF	31
Pórfido Riolítico	PC	33
Andesita	AN	50
ZONAS MINERALOGICAS	Abrev.	Código
Parcial Lixiviado	-	30
Parcial Lixiviado (Oxidación Parcial)	Plx	31
Cc + Py	HE1	50
Cc + Cv + Py	HE2	51
Cv + Py	HE3	52
Cc + Cpy + Py	LE1	60
Cc + Cv + Cpy + Py	LE2	61
Cv + Cpy + Py	LE3	62
Cv + Cpy + Bo (+/- Cc, +/- Py)	LE4	63
Py	PR1	72
Cpy - Py	PR2	70
Bn - Cpy (+/- Py)	PR3	71
ALTERACION	Abrev.	Código
Potásico (Sólo Bt secundaria)	K1	30
Feld K > Bt	K2	31
Clorita-Sericita-Arcillas	SCC1	40
Clorita-Sericita-Cuarzo	SCC2	41
Fílica indiferenciada	-	50
Sericita-Cuarzo	S1	51
Sericita-Cuarzo-Arcilla	S2	52
Argilización Supérgena	AA	61
Argilización Avanzada	AAV	62

ANEXO D: MAPEO VS RECUPERACIÓN POR UNIDADES

PÓRFIDO FELDESPÁTICO (CIFE)

Se presentan 892 datos correspondientes a esta litología, con una ley variable entre 0.8 - 1% (Tabla An. 2). Se distingue con menor recuperación las alteraciones 61 y 41, seguidas por la alteración 40. Con mejor recuperación se distingue la alteración 50 seguida de la 31, 51 y 52. Las leyes más altas están en las alteraciones 50's.

Tabla An. 2: Alteraciones presentes en el CIFE.

Alteración	Ley promedio	Rec	Minzone	N° Muestras
31	0.84	85% - 90%	primaria levemente enriquecida	15
40	0.66	75% - 97%	primaria levemente enriquecida	22
41	0.77	75% - 95%	primaria levemente enriquecida	93
50	1.09	75% - 95%	primario levemente enriquecido con algunos sectores de alto enriquecido	127
51	0.9	70% - 97%	primario con alto enriquecimiento	313
52	0.93	65% - 97%	primario levemente enriquecido con algunos sectores de alto enriquecido	316
61	1.02	80%-95%	levemente enriquecido	6

Respecto a las zonas mineralógicas (minzone's) se observa que en las alteraciones 40 y 41, el primario (70) presenta menor recuperación, mientras que las con mayor recuperación son a las zonas enriquecidas con covelina (62 y 63). En el caso de la alteración 41, la recuperación en la zona de alto enriquecimiento es escasa (Figura An. 14).

En las alteraciones 50 y 51 también se observa una alta recuperación en las zonas de enriquecimiento con covelina y calcosina (60 y 61), junto con las zonas primarias en la alteración 50 y al alto enriquecido en la alteración 51. En la alteración 52 se observa una mejor recuperación en el alto enriquecido con calcosina, la cual disminuye a medida que la ley disminuye (Figura An. 14).

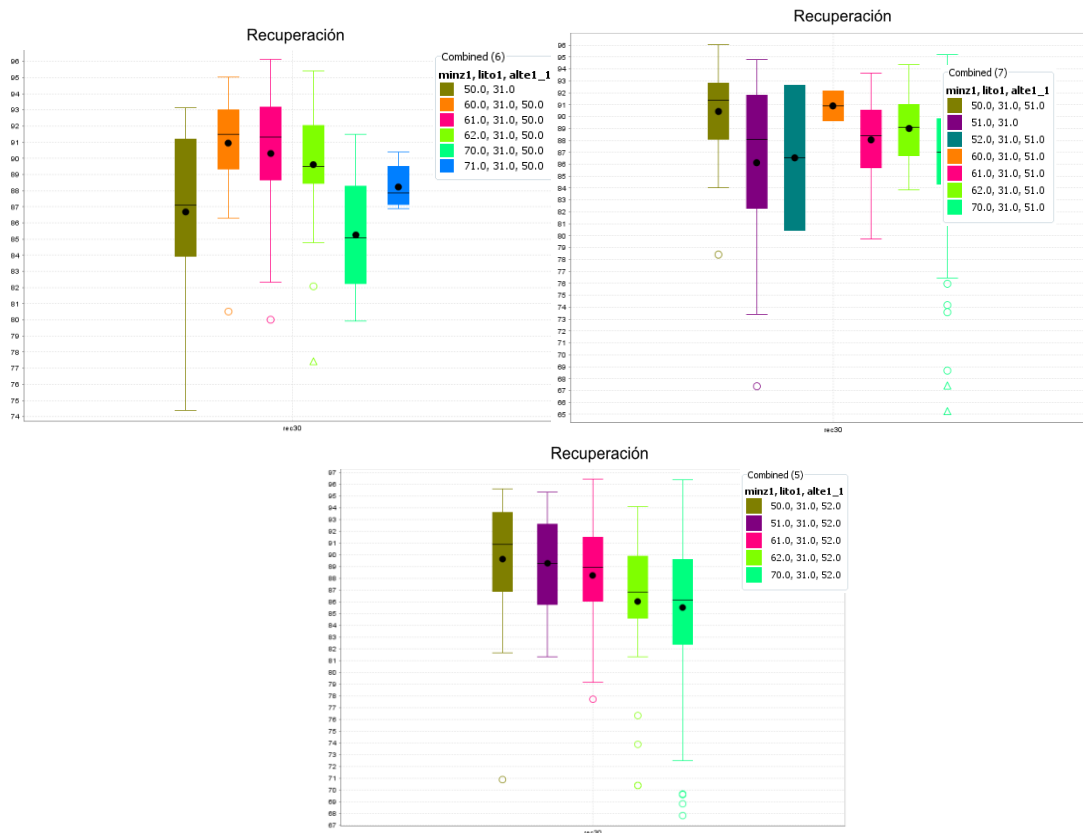


Figura An. 14: Recuperación por minzone, en alteraciones 50, 51 y 52 en pórfido feldespático.

PÓRFIDO RIOLÍTICO

Se tienen 155 datos de esta unidad, que presenta sólo las alteraciones 51 y 52. El pórfido riolítico se comporta como una sola unidad independiente de la alteración, tanto en la recuperación como en la ley. Se observa una recuperación similar en ambas alteraciones, con una variación entre 85 a 95%. La mayoría de los datos se encuentra en la zona de enriquecimiento leve a alto, y su mayor recuperación está en zonas de leve enriquecimiento (60's) (Figura An. 15).

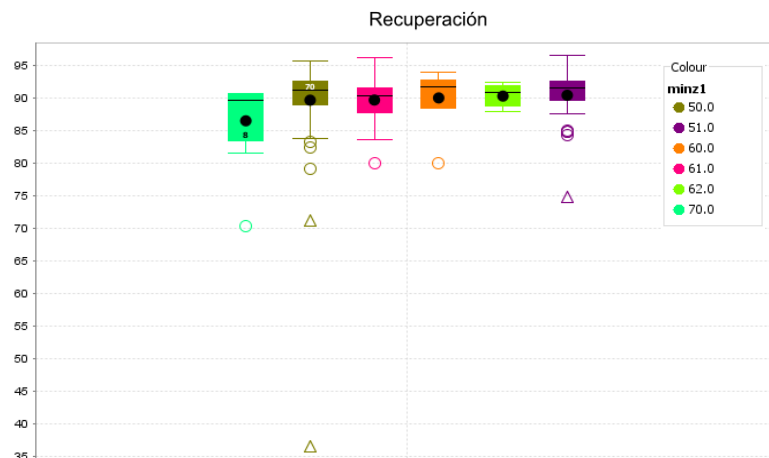


Figura An. 15: Recuperación en Pórfido Riolítico según minzone.

ANDESITA

Se tienen 795 datos correspondientes a esta litología (Tabla An. 3). Esta unidad presenta una menor recuperación y mayor variabilidad que los pórfidos, con un máximo en 96.1% y un mínimo cercano al 40%. La ley generalmente es menor a 1%, presentando escasa variación. Los datos corresponden desde una zona con leve enriquecimiento a una de alto enriquecimiento.

Tabla An. 3: Alteraciones presentes en la Andesita.

Alteración	Ley promedio	Rec	Minzone	N° Muestras
30	0.62	68% - 88%	primaria levemente enriquecida	42
40	0.73	58% - 92%	primaria levemente enriquecida	145
41	0.58	58% - 91%	primaria levemente enriquecida	160
50	1.38	60% - 95%	primario levemente enriquecido con algunos sectores de alto enriquecido	84
51	0.75	65% - 95%	primario altamente enriquecido	141
52	0.71	67.5% - 96%	primario levemente enriquecido con algunos sectores de alto enriquecido	207
61 y 62	1.25	80% - 90% y 90% - 95%	alto enriquecimiento	8 y 6

Se distingue una clara diferencia en las recuperaciones obtenidas según la alteración, la alteración con menor recuperación es la 41, pero con una alta variabilidad, seguida de las alteraciones 40 y 30. El grupo que presenta una mejor recuperación es el 62, alteración que presenta baja recuperación en el pórfido. Una alta recuperación se observa también en la alteración 51 con escasa variabilidad, seguido de la. Las leyes son similares, siendo levemente mayores hacia la alteración argílica.

Respecto a las minzone en las alteraciones 40 y 41 se observa una mejor recuperación en las minzone's 61 y 62, dónde se presenta calcosina y covelina, seguido de las zonas de alto enriquecido (50's) (Figura An. 16).

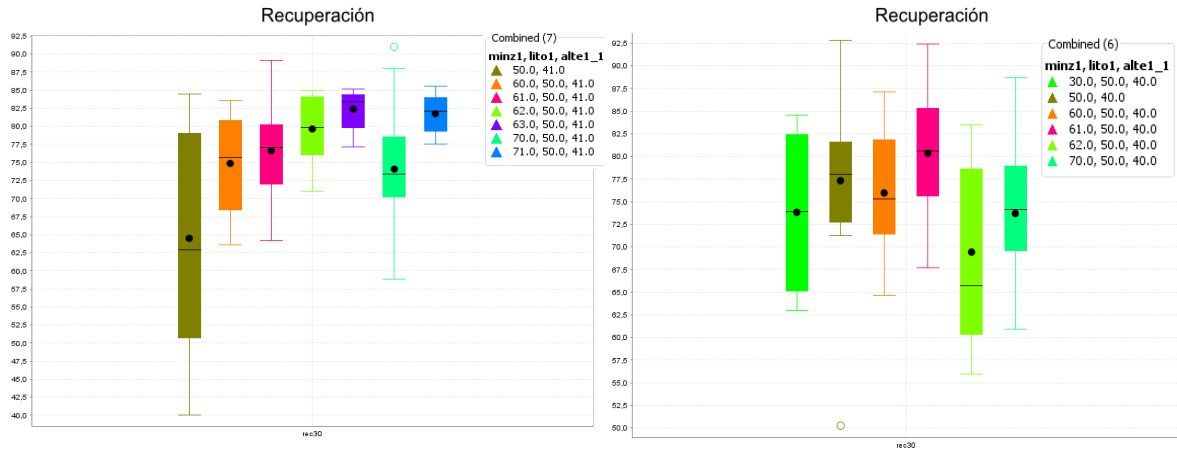


Figura An. 16: Recuperaciones según Minzone, alteraciones 40 y 41.

En la alteración 50, la mayor recuperación está en las minzone's 61 y 62, seguido de zonas altamente enriquecidas y el primario. En la alteración 51, se tiene mejor recuperación en las zonas de enriquecimiento medio (60) y en el alto enriquecido. En la alteración 52, se distingue una mejor recuperación en la minzone 61 y zonas de alto enriquecido (Figura An. 17), a excepción de la minzone 60 que tiene una menor recuperación. Por otro lado, se observa una mejor recuperación en el primario en comparación con las demás alteraciones.

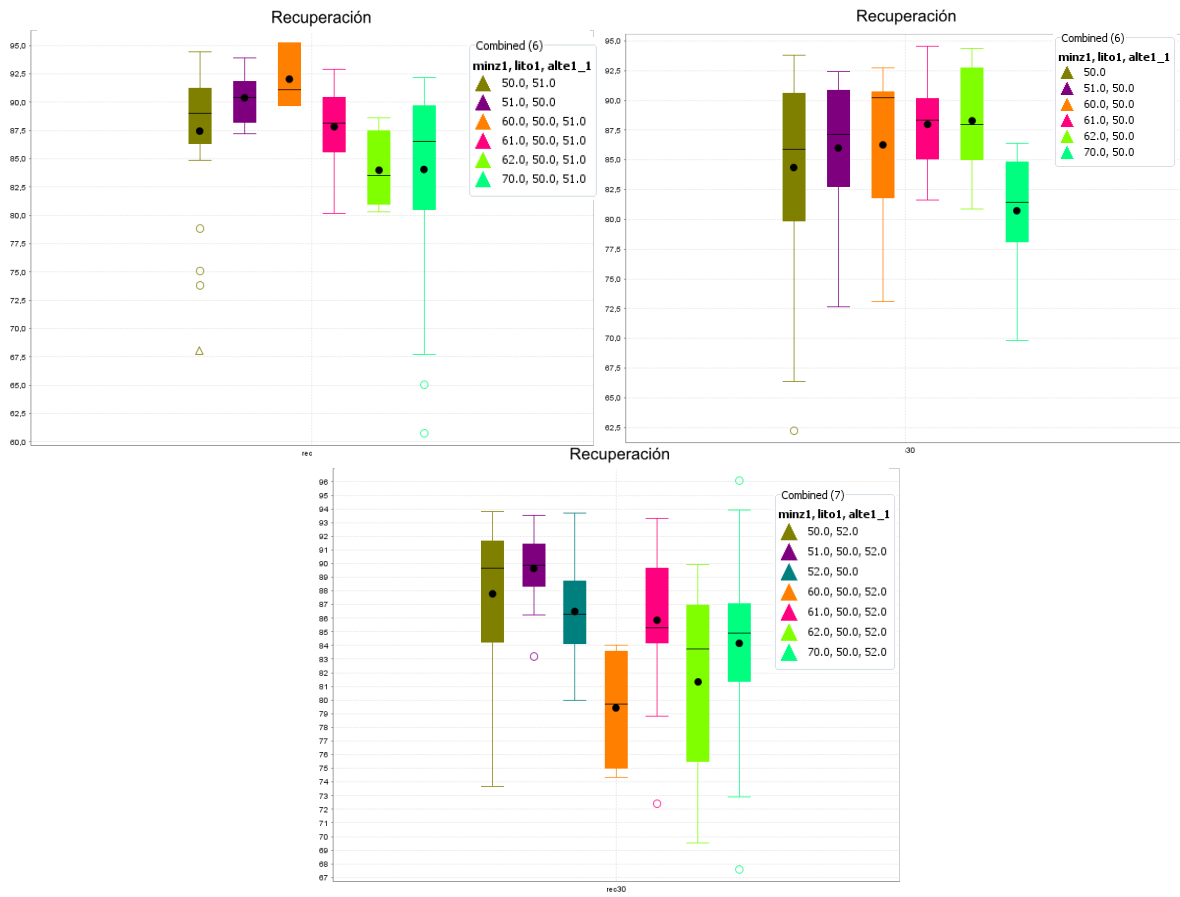


Figura An. 17: Recuperación alteraciones 50, 51 y 52 según minzone.

En la alteración 30 se observa una buena recuperación en el primario, la cual disminuye a medida que aumenta la ley (Figura An. 18).

ANEXO E: MINERALOGÍA XRD

A continuación se realiza un breve análisis de la distribución de los minerales identificados con XRD en el pórfido feldespático (Tabla An. 4).

Tabla An. 4: Distribución de minerales XRD en Pórfido Feldespático.

Categoría	Minerales
Moscovita	Alteraciones 40's: Porcentaje total cercano al 20%, cantidad similar de ambos tipos. Alteraciones 50's: Porcentaje cercano al 35%: 10% 1M y 25% 2M1 (levemente mayor en alteración 51).
Pirofilita	Alteraciones 40's: Porcentaje cercano al 4%: 1% 1T y 3% 2M, mayor en alt. 40. Alteraciones 50's: Porcentaje cercano al 5%. Similar en ambas alteraciones (2M levemente mayor en alt. 52).
Alunita	Alunita: cercano al 0.5% en todas las alteraciones. Natroalunita: alteraciones 40's cercano 0.5% y en 50's cercano al 2%.
Plagioclasa	Alteración 40, 41 y 52 presentan andesina menor a 10%, alteración 51: Presenta andesina mayor a 15%, junto con la mayor cantidad de anortita.
Feld. K	Corresponde principalmente a Sanidina alta en K, principalmente en alteración 41, seguido de la 52, 51 y 40.
Albita	Cerca de un 30% del total de minerales, en alteraciones 40 y 52 corresponde a andesina enriquecida en Na, 15% en alteraciones 41 y 51. Y 2% corresponde a albita netamente tal.
Caolinita	Alteraciones 40's: cercana a 3%. Alteraciones 50's: cercana al 10%
Clorita	Alteración 40: menor a 5%. Alteraciones 41 y 52: menor a 3%. Alteración 51: menor a 8%.

A continuación se presenta un breve análisis los minerales identificados con XRD en la Andesita (Tabla An. 5).

Tabla An. 5: Distribución de minerales XRD en Andesita.

Categoría	Minerales
Moscovita	Porcentaje cercano al 40% en todas las alteraciones. Mayor cantidad de Moscovita 2M1 (30%) y 10% 1M. Alteración 41 presenta menor cantidad de moscovita (30%).
Pirofilita	Se observa una disminución de 6% a 4% en las alteraciones 40, 41 y 51. Un aumento de pirofilita se observa en alteración 52, dónde alcanza el 10%. En todas las alteraciones, casi el 70% corresponde a Pirofilita 2M.
Alunita	Alunita: cercano al 0.5% en todas las alteraciones. Natroalunita: alteraciones 40's cercano 1.5%% y en 50's cercanos al 3%.
Plagioclasa	Alteración 40, 41 y 51 presentan andesina menor a 12%, con una disminución de esta y aumento de anortita. Alteración 52: no presenta andesina y escasa anortita.

Feld. K	Corresponde principalmente a Sanidina alta en K, principalmente en alteración 41, seguido de la 51, 40 y 52. Alt. 41 presenta mayor cantidad de anortoclasa.
Albita	Alt. 40 → 3%, albita high K. Alt. 41 → 20%, andesita high K. Alt. 51 → 10%, andesina high K (7%), albita high K (3%) Alt. 52 → 3% albita high K.
Caolinita	Alteraciones 40's: cercano a 5%, menor cantidad en alteración 41. Alteraciones 50's: cercano al 7%
Clorita	Alteración 40: menor a 5%. Alteraciones 41 y 51: menor a 7%. Alteración 52: menor a 3%.

ANEXO F: PARÁMETROS PARA MODELACIÓN

CONSTANTES DE REACCIÓN DE ARRHENIUS

Tabla An. 6: Constantes de Arrhenius para medio ácido.

Minerales	pH ácido (<4.5)	
	Tasa (mol/cm ² *sec)	Catalizadores
Fe-Oxides	2.5704E-13	power(H+) = 0.279
Quartz	3.98107E-18	
Ortoclase	8.70964E-15	power(H+) = 0.5
Albite	6.91831E-15	power(H+) = 0.457
Anortite	3.16228E-08	power(H+) = 1.411
Muscovite	1.41254E-16	power(H+) = 0.370
Kaolinite	4.89779E-16	power(H+) = 0.777
Montomorillonite	1.94984E-17	power(H+) = 0.220
Biotite	1.44544E-14	power(H+) = 0.525
Chlorite	7.76247E-16	power(H+) = 0.500
Calcite	5.01187E-05	power(H+) = 1
Gypsum	1.62181E-07	
Jarosite	1.45E-11	
Alunite	1.45E-11	
Apatite	1.86209E-08	power(H+) = 0.613
Chalcocite	3.01995E-12	power(H+) = -0.5; power(Fe+3) = 0.5
Covellite	3.01995E-12	power(H+) = -0.5; power(Fe+3) = 0.5
Calcopirite	3.01995E-12	power(H+) = -0.5; power(Fe+3) = 0.5
Bornite	3.01995E-12	power(H+) = -0.5; power(Fe+3) = 0.5
Pyrite	3.01995E-12	power(H+) = -0.5; power(Fe+3) = 0.5

Referencias desde: U.S. Geological Survey, 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Open file report 2004- 1068.

Tabla An. 7: Constantes de Arrhenius, medio neutro.

Minerales	pH neutro (4.5 - 8)	
	Tasa (mol/cm ² *sec)	Catalizadores
Fe-Oxides	1.65959E-15	
Quartz	3.98107E-18	
Ortoclase	3.89045E-17	
Albite	2.75423E-17	
Anortite	4.2658E-16	
Muscovite	2.81838E-18	
Kaolinite	6.60693E-18	

Montomorillonite	3.89045E-19	
Biotite	3.98107E-17	
Chlorite	3.01995E-17	
Calcite	1.54882E-10	
Gypsum	1.62181E-07	
Jarosite	1.45E-11	
Alunite	1.45E-11	
Apatite	1E-12	
Chalcocite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5
Covellite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5
Calcopirite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5
Bornite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5
Pyrite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5

Referencias desde: U.S. Geological Survey, 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Open file report 2004- 1068.

Tabla An. 8: Constantes de Arrhenius, medio básico.

Minerales	pH básico (>8)		
	Tasa (mol/cm ² *sec)	Catalizadores	Referencias
Fe-Oxides	1.65959E-15		1
Quartz	5.12861E-21	power(H+) = -0.5	1
Ortoclase	4E-16		2
Albite	1.12202E-15	power(H+) = -0.572	1
Anortite	1E-17		1
Muscovite	2.81838E-19	power(H+) = -0.22	2
Kaolinite	8.91251E-22	power(H+) = -0.472	1
Montomorillonite	3.89045E-19	power(H+) = -0.13	1
Biotite	3.98107E-17		1
Chlorite	3.46737E-15	power(H+) = 0.81; power(Al+3) = -0.27	Lowson et al. (2005)
Calcite	3.31131E-08	power(H+) = 1	1
Gypsum	1.62181E-07		2
Jarosite	1.45E-11		2
Alunite	1.45E-11		Gasharova et al. (2004)
Apatite	4E-15		1
Chalcocite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5	2
Covellite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5	1
Calcopirite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5	1
Bornite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5	1
Pyrite	2.81838E-09	power(O2) = 0.5	1

Referencias desde:

1.- U.S. Geological Survey, 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Open file report 2004- 1068.

2.- Brantley S., Kubicki J., White A., 2007. Appendix: Compilation of Mineral Dissolution Rates. En: Kinetics of Water-Rock Interaction. Pennsylvania State University.

COMPOSICIÓN INGRESADA A GEOCHEMIST'S WORKBENCH

Tabla An. 9: Composición unidades Pórfido Feldespático.

Minerales	Gramos por alteración		
	1	3	4
Mgt + Ilm	8.891	1.010	0.404
Quartz	247.302	457.463	448.248
Ortoclase	61.517	48.834	28.274
Albite	268.167	1.382	2.121
Plagioclase	72.464	0.478	0.606
Muscovite/Sericite	117.124	402.466	340.099
Kaolinite	14.441	18.386	52.610
Pyrophyllite/Smectite	41.525	15.888	71.695
Biotite	58.177	1.063	1.010
Chlorite	84.181	0.585	0.303
Calcite/CO3	0.463	0.106	0.101
Gypsum	0.154	0.106	0.101
Jarosita	0.000	0.106	0.000
Al + Svnb + Fe-Al PO4 + Jr	0.617	7.705	14.238
Apatite	5.807	0.000	0.000
Chalcocite	1.962	4.379	1.212
Covellite	0.512	1.403	0.808
Calcopirite	8.446	0.765	11.148
Bornite	0.981	0.043	0.081
Pyrite	3.546	35.868	22.417
Sphalerite	0.597	0.043	0.565

Tabla An. 10: Composición unidades andesita.

Minerales	Gramos por alteración				
	1	2	5	6	7
Mgt + Ilm	0.684	0.455	2.079	11.081	2.056
Quartz	408.046	466.363	273.338	231.591	284.510
Ortoclase	79.358	45.893	35.507	63.312	57.765
Albite	145.412	0.910	200.885	212.048	120.979
Plagioclase	0.631	0.202	28.683	95.497	18.604
Muscovite/Sericite	266.211	394.996	221.997	133.172	316.579

Kaolinite	30.239	17.488	15.408	18.586	35.667
Pyrophyllite/Smectite	28.136	16.224	38.492	54.548	37.003
Biotite	2.104	0.960	61.204	67.543	35.255
Chlorite	1.735	0.404	93.192	88.446	56.532
Calcite/CO3	0.105	0.101	0.213	0.252	0.103
Gypsum	0.105	0.202	0.107	0.101	0.103
Al + Svnb + Fe-Al PO4	3.366	6.924	0.746	0.756	2.570
Apatite	0.000	0.000	7.251	6.699	2.570
Chalcocite	1.921	0.461	0.698	0.853	1.029
Covellite	0.917	1.049	0.698	0.078	0.871
Calcopirite	15.059	10.991	9.154	9.269	8.468
Bornite	0.742	0.000	0.123	0.504	0.000
Pyrite	10.991	33.813	6.291	2.065	15.521
Sphalerite	0.349	0.000	0.493	0.310	0.554

Tabla An. 11: Composición unidades Pórfido Riolítico.

Minerales	Gramos por alteración	
	1	2
Mgt + Ilm	0.510	3.234
Quartz	450.224	313.895
Ortoclase	42.942	72.653
Albite	0.918	139.485
Plagioclase	0.306	19.079
Muscovite/Sericite	423.297	258.165
Kaolinite	11.934	17.894
Pyrophyllite/Smectite	6.936	36.434
Biotite	0.714	33.524
Chlorite	0.408	79.552
Hornblende	0.000	0.108
Calcite/CO3	0.102	0.108
Gypsum	0.102	0.108
Jarosita	0.204	0.108
Al + Svnb + Fe-Al PO4	6.120	0.862
Apatite	0.000	2.264
Chalcocite	3.947	1.947
Covellite	1.316	0.278
Calcopirite	6.930	9.919
Bornite	0.263	0.556
Pyrite	4.029	0.711
Sphalerite	0.000	0.037

ÁREAS MINERALES PROMEDIO

Tabla An. 12: Áreas minerales promedio.

Mineral	Área (cm2/gr)	Área aprox.
Magnetita	109.2018026	110
Ilmenite	108.0400813	110
Rutile	119.4796193	120
Corundum	125.3798474	125
Quartz	191.6182574	190
Ortoclase	198.3548367	200
Albite	194.5549356	195
Plagioclase	183.9812978	185
Muscovite/Sericite	212.0141343	210
Kaolinite	2307.692308	2305
Pyrophyllite/Smectite	2105.263158	2105
Biotite	194.1747573	195
Chlorite	225.5639098	225
Hornblende	97.31987735	95
Calcite/CO3	187.3757867	185
Gypsum	220.7775574	220
Alunite	180.0668021	180
Svanbergite	158.6838694	160
Fe-Al PO4	158.6838694	160
Apatite	191.6182574	190
Sphene	158.6838694	160
Chalcocite	393.4928324	395
Covellite	478.1149469	480
Calcopirite	517.0312798	515
Bornite	453.7213271	455
Enargite/Tennantite	499.6032591	500
Pyrite	208.6631824	210
Sphalerite	555.8086257	555
Molybdenite	470.0284361	470

ANEXO G: MODELACIÓN CON ADICIÓN DE NASH

MODELO SIN CATALIZACIÓN

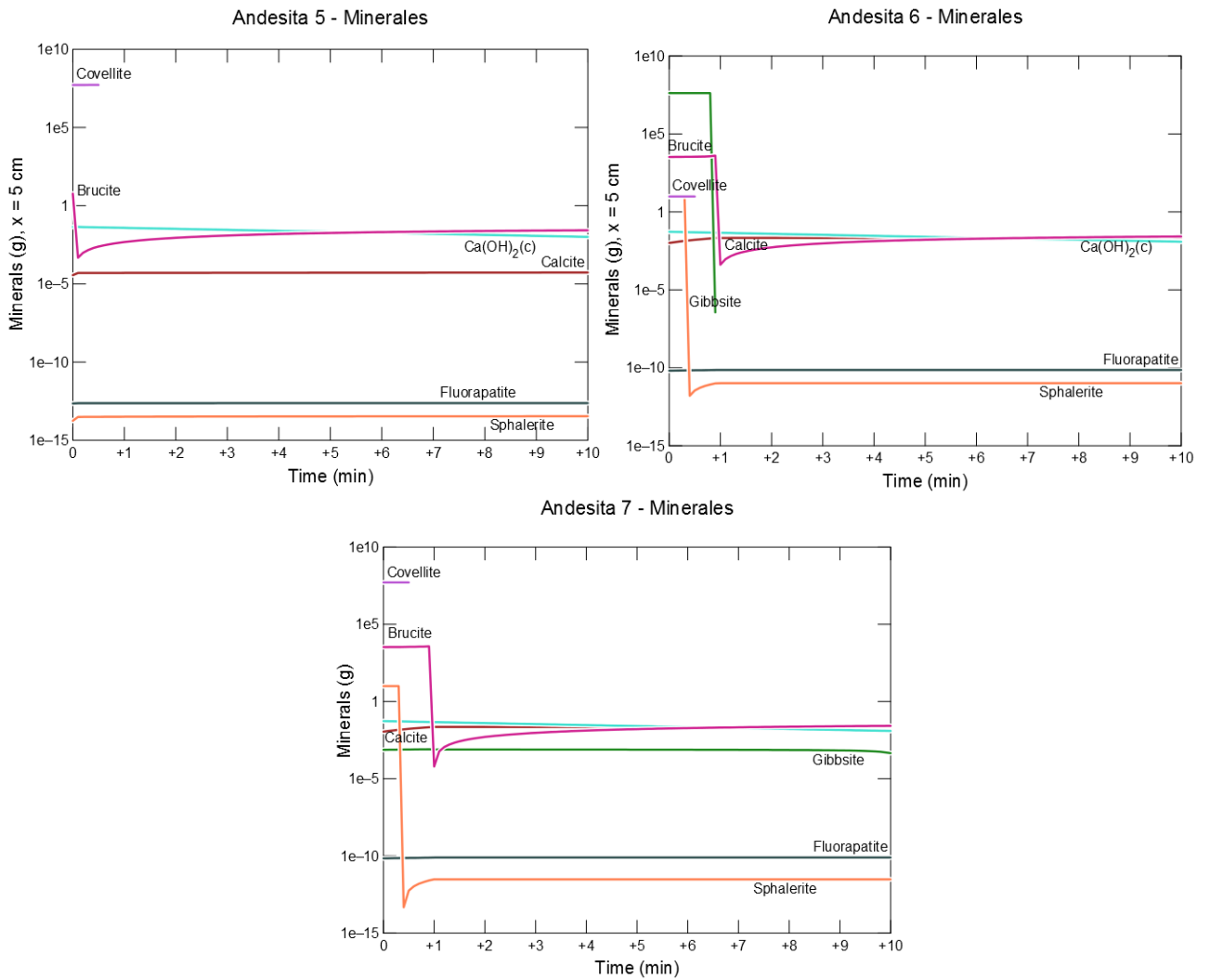


Figura An.23: Precipitado Andesita 5, 6 y 7 después de NaSH, modelo 1.

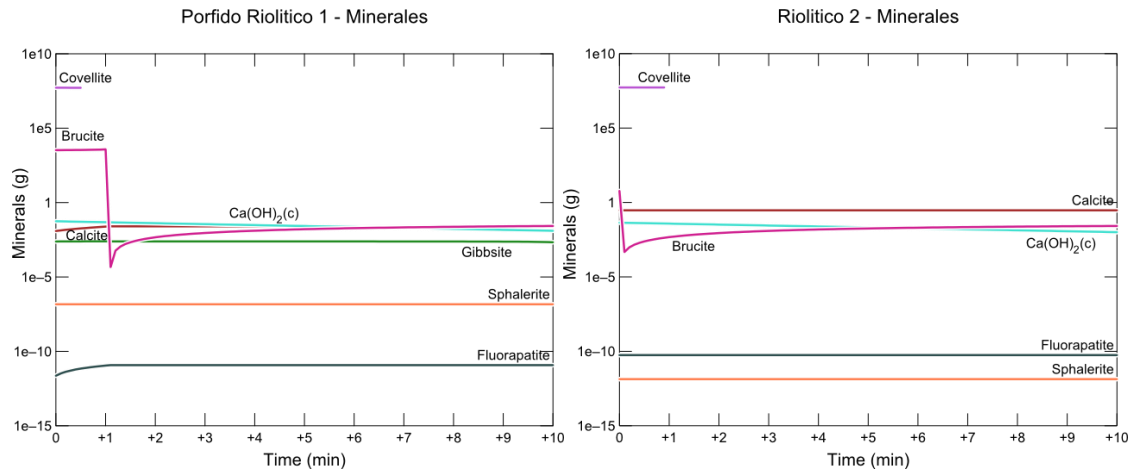


Figura An. 24: Precipitado en Pórfido Riolítico después de NaSH, modelo 1.

MODELO CON CATALIZACIÓN

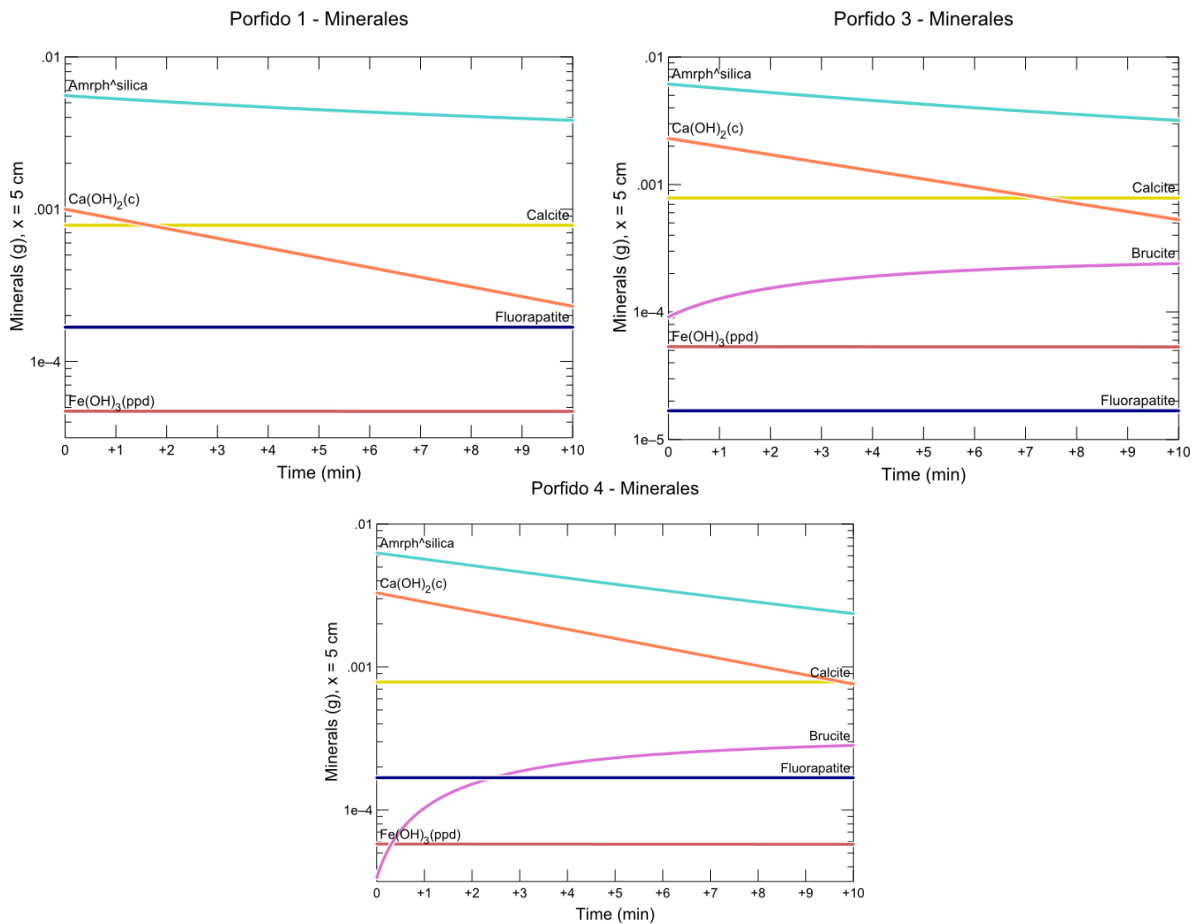


Figura An.25: Precipitado después de NaSH en Pórfido Feldespático, modelo 2.

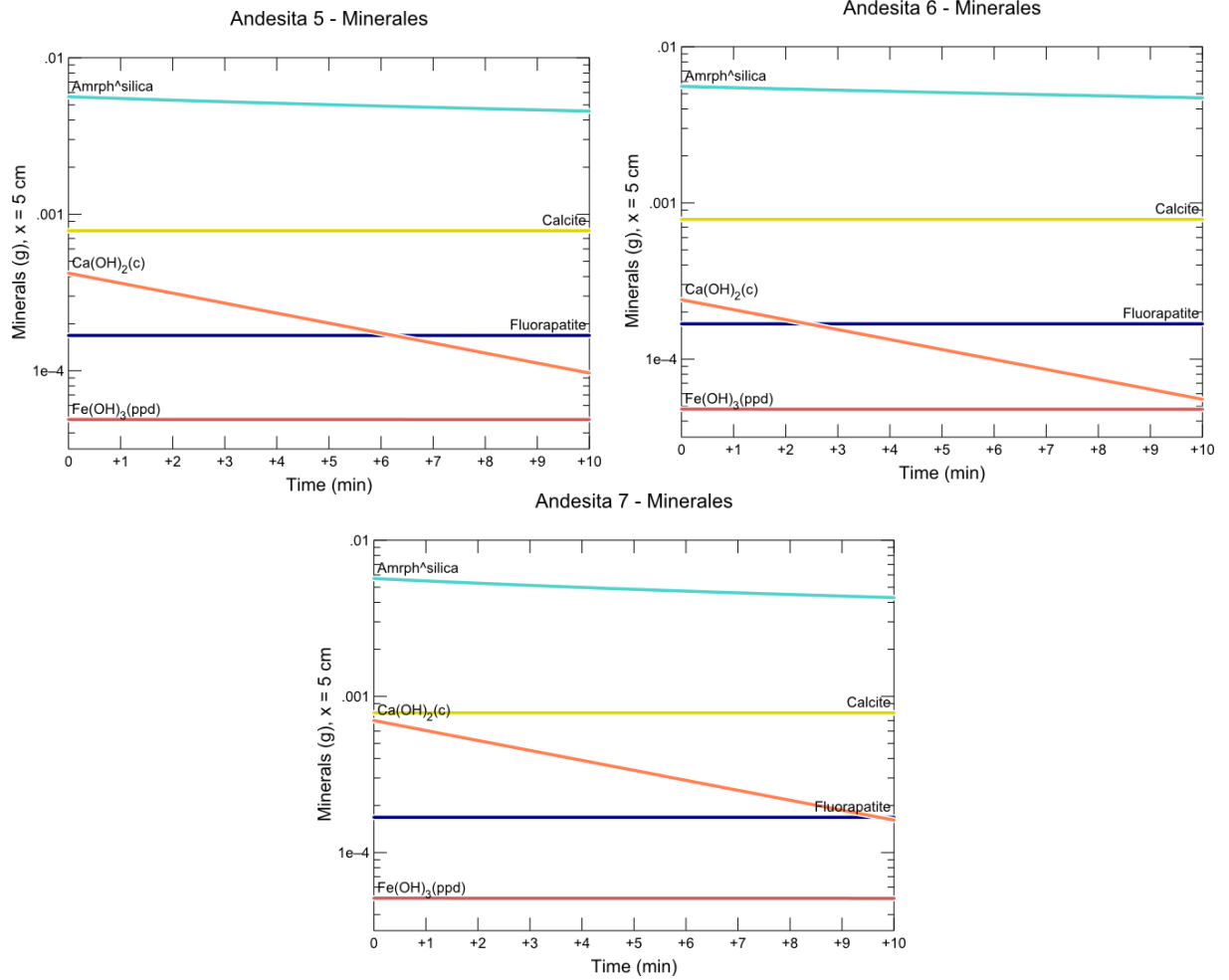


Figura An. 26: Precipitado después de NASH en Andesita, modelo 2.