



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

**ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LA GANGA NO METÁLICA EN LA
LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE Y SU INFLUENCIA SOBRE LA
CINÉTICA DE RECUPERACIÓN DE COBRE**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MENCIÓN INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA**

CARLA ISABEL MUÑOZ GONZÁLEZ

PROFESOR GUÍA:

DR. TOMÁS VARGAS VALERO

PROFESOR CO-GUÍA:

DRA. MARCIA MUÑOZ GOMEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR. RAÚL QUIJADA ABARCA

DRA. MARÍA ELENA LIENQUEO CONTRERAS

DRA. MARÍA ELISA TABOADA MENESES

SANTIAGO DE CHILE

2022

**RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL GRADO
DE: DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MENCIÓN INGENIERÍA
QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA
POR: CARLA ISABEL MUÑOZ GONZÁLEZ
FECHA: 2022
PROFESOR GUÍA: DR. TOMÁS VARGAS
PROFESOR CO-GUÍA: DRA. MARCIA MUÑOZ**

**ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE LA GANGA NO METÁLICA EN LA
LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE Y SU INFLUENCIA SOBRE LA
CINÉTICA DE RECUPERACIÓN DE COBRE**

Frente a la disminución de la ley de los minerales de cobre, la baja en los precios del metal, el aumento en los costos de producción y los impactos ambientales negativos surge la necesidad de buscar nuevas alternativas para optimizar los procesos de producción de cobre. Dado esto, se plantea aplicar al proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre un pretratamiento químico de disolución de minerales de ganga usando reactivos inorgánicos, para así disolver parcialmente la ganga no metálica asociada a los minerales de baja ley. De este modo, se pretende exponer los minerales sulfurados de cobre a la solución lixivante, obteniendo así una mayor área superficial y porosidad, lo que se traduciría en un aumento en la cinética de recuperación de cobre. El objetivo general de este trabajo es investigar las transformaciones físicas y químicas que ocurren en las diferentes especies de ganga no metálica durante la lixiviación de un mineral sulfurado de cobre, y establecer su relación e influencia con el proceso de disolución de las especies de cobre contenidas.

La lixiviación se realizó en pequeños lechos de mineral (≈ 500 g) inundados con soluciones que contenían 10 g/L de H_2SO_4 y 3 g/L de Fe^{+3} . El seguimiento del progreso de la lixiviación se realizó mediante el análisis de Cu, Fe, Si, Al, K y Mg en la solución. Las transformaciones químicas y físicas en el mineral se caracterizaron mediante XRD, SEM y QEMSCAN. Los resultados mostraron que el pretratamiento del mineral con concentraciones de HF de 0,2M y 2M dio lugar a recuperaciones de cobre del 47% y el 60%, respectivamente. Sin este pretratamiento, sólo se obtuvo un 44% de disolución de cobre. El porcentaje de disolución de elementos de la ganga no metálica con el pretratamiento fue: 18% de Si y 45% de Al, mientras que en ausencia de pretratamiento alcanzaron valores cercanos al 0,1%. El análisis de las partículas no tratadas y lixiviadas con SEM mostró transformaciones físicas y químicas de las especies de ganga causadas por el pretratamiento con HF 2M antes de la lixiviación. Los resultados mostraron que la disolución parcial de los compuestos de las especies de ganga no metálica podría ayudar a acceder a la solución lixivante en los minerales de sulfuro de cobre ocluidos dentro de la partícula de mineral. Este ataque ácido selectivo de las especies de ganga no metálica podría proporcionar una nueva porosidad que aumentaría la cinética de disolución del cobre, presumiblemente debido a la liberación de partículas de sulfuro de cobre encapsuladas en la ganga no metálica.

AGRADECIMIENTOS

Financiamiento BASAL AMTC: Proyecto Basal FBo809 de Conicyt.

Programa Nacional de Becas de Postgrado: Becas de Doctorado Nacional año 2013 de Conicyt.

Laboratorio de Hidrometalurgia y Electrometalurgia (DIQBTM) a cargo del Dr. Tomás Vargas y encargada de laboratorio Sra. Emma Fonseca.

Coordinación de postgrado (DIQBTM) a cargo del Dr. Juan Asenjo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
1 Introducción	1
2 Fundamento Teórico	3
2.1 Aspectos estructurales y químicos de los silicatos.....	3
2.2 Mecanismos de Disolución de Minerales.....	6
2.2.1 Meteorización Física:.....	6
2.2.2 Meteorización Química:	7
2.2.3 Meteorización Biológica:	9
2.3 Comportamiento cinético de los Silicatos.....	10
2.4 Lixiviación Química.....	14
2.5 Cinética de lixiviación de Sulfuros de Cobre.....	16
2.5.1 Control por difusión en capa porosa	18
2.5.2 Control por reacción química	19
3 Estado del Arte	21
3.1 Baja recuperación de cobre por encapsulamiento de las especies de cobre.....	21
3.2 Ganga disuelta o degradada por compuestos inorgánicos	24
3.3 Ganga disuelta o degradada por compuestos orgánicos.....	31
3.4 Justificación del Proyecto.....	37
3.5 Hipótesis de Trabajo.....	38
3.6 Objetivos	38
3.6.1 Objetivos Generales	38
3.6.2 Objetivos Específicos	38
4 Metodología.....	39
4.1 Obtención de la muestra de cabeza	39
4.1.1 Selección de muestra representativa.....	39
4.1.2 Tamizaje de la muestra.....	39
4.2 Técnicas de caracterización mineral	39
4.2.1 Análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica (AAS).....	39
4.2.2 Análisis mineralógico por difracción de rayos X (XRD).....	39
4.2.3 Análisis petrográfico	39

4.2.4	Análisis mineralógico de alta definición por Qemscan.....	40
4.2.5	Análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM)	42
4.2.6	Análisis BET y BHJ.....	43
4.3	Pretratamiento Químico.....	43
4.3.1	Experimentos en Matraces Agitados.....	44
4.3.2	Experimentos de “Etching” Selectivo	44
4.3.3	Experimentos en cortes petrográficos.....	45
4.4	Efecto del Pretratamiento en la Lixiviación de Cobre	45
4.4.1	Columnas diferenciales de lecho inundado.....	45
4.4.2	Pretratamiento más lixiviación ácido-férrica.....	46
4.4.3	Lixiviación Ácido-Férrica sin pretratamiento	46
4.4.4	Evaluación de la eficiencia del sistema	46
5	Resultados	47
5.1	Caracterización inicial de la muestra	47
5.2	Selección del pretratamiento químico	51
5.3	Efecto del ataque químico en la ganga (“etching”)	52
5.4	Pretratamiento químico	54
5.5	Efecto del pretratamiento en la lixiviación de cobre	56
5.6	Análisis cinético.....	61
5.7	Análisis mineralógico Qemscan	64
6	Discusión	76
7	Conclusiones.....	79
8	Bibliografía	80
	ANEXOS.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tipos de Silicatos	5
Tabla 2.2. Productos de meteorización química.....	8
Tabla 2.3. Principales minerales formadores de roca y sus reacciones	9
Tabla 2.4. Ordenes de reacción para la disolución de diferentes silicatos.....	13
Tabla 3.1. Disolución de silicatos por compuestos inorgánicos reportados en la literatura.	25
Tabla 3.2. Mecanismos “Etching” reportados en la literatura.	29
Tabla 3.3. Disolución de silicatos por compuestos orgánicos reportados en la literatura.	33
Tabla 4.1. Listado de soluciones lixiviantes	43
Tabla 5.1. Composición porcentual de la muestra de cabeza	47
Tabla 5.2. Porcentaje de especies minerales en las muestras por XRD.....	47
Tabla 5.3. Mineralogía modal por Qemscan.....	49
Tabla 5.4. Asociaciones de minerales por Qemscan.....	50
Tabla 5.5. Principales Resultados Análisis Químicos Experimento en Matraces Agitados	51
Tabla 5.6. Medición del área superficial con BET	55
Tabla 5.7. Porcentaje de disolución Ca, Mg, Na, K, Al y Si en los experimentos de lixiviación ácido-férrica	57
Tabla 5.8. Clasificación de muestras análisis por Qemscan.....	64
Tabla 5.9. Mineralogía modal resumida.	65

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2.1. Representación del Empaquetamiento compacto del tetraedro del SiO ₄ (Klein, 1996).	3
Figura 2.2. Representación del empaquetamiento compacto del grupo SiO ₇ (Klein, 1996).	3
Figura 2.3. Serie de Bowen (Depetris et al., 2014)	10
Figura 2.4. Mecanismo de disolución de cuarzo en soluciones alcalinas (Crundwell, 2014)	12
Figura 2.5. Mecanismo de disolución de cuarzo en soluciones ácidas (Crundwell, 2014)	13
Figura 2.6. Modelo en dos dimensiones de una partícula de mineral (Rossi, 1990).....	15
Figura 2.7. Representación de las etapas y de las concentraciones de los reactantes y productos en el caso de una partícula que no cambia de tamaño (Levenspiel, 1987).	17
Figura 2.8. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 1987)	18
Figura 2.9. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control por difusión en capa porosa (Levenspiel, 1987).	18
Figura 2.10. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control por reacción química (Levenspiel, 1987)	20
Figura 3.1. Análisis de una sección de un grano de mineral sulfurado de cobre por la técnica 3D XMT (X-ray microtomography) (Miller et al., 2003).	21
Figura 3.2. Relación entre tamaño de partícula y el mineral expuesto (Miller et al., 2003).	21
Figura 3.3. Minerales sulfuros de cobre de baja ley asociados a minerales de la ganga no metálica (Watling et al., 2014).....	22
Figura 3.4. Fragmentos de minerales sulfuros de cobre asociados a ganga no metálica (Batchelor et al., 2016).	23
Figura 4.1. Esquema de cortes transparentes y pulidos de roca a partir de una misma muestra (Fuentes y Muñoz, 2017)	40
Figura 4.2. Modos de Análisis Qemscan: a) BMA, b) PMA, c) SMS, d) FieldScan (Maini, 2019).	42
Figura 4.3. Matraces agitados (Laboratorio Biohidrometalurgia, 2018).....	44
Figura 4.4. Montaje experimental de una columna diferencial de lecho inundado, correspondiente a una unidad de lixiviación (Vargas et al., 2016).....	45

Figura 5.1. Análisis petrográfico de la muestra de cabeza a) escaneo sección transparente a nicoles cruzados; b) microfotografía a nicoles cruzados; c) microfotografía a nicoles paralelos (Fuentes y Muñoz, 2017).....	48
Figura 5.2. Análisis petrográfico de la muestra cabeza a) escaneo sección transparente a nicoles cruzados; b) microfotografía a nicoles cruzados; c) microfotografía a nicoles paralelos (Fuentes y Muñoz, 2017).....	49
Figura 5.3. Histograma de distribución de asociaciones mineralógicas por Qemscan (Geomin, 2017).	51
Figura 5.4. Microfotografía de cristales de cuarzo rodeados de matriz de sericita con parches de arcillas, con algunas vetillas discontinuas de minerales opacos. Al tiempo cero y posterior al ataque ácido de 70 minutos acumulados (Fuentes y Muñoz, 2018).	53
Figura 5.5. Microfotografía de minerales opacos en vetillas de cuarzo y menor sericita. Al tiempo cero y posterior al ataque ácido de 70 minutos acumulados (Fuentes y Muñoz, 2018).	53
Figura 5.6. Microfotografía de una vetilla discontinua con relleno de sulfuros marcadas con líneas discontinuas amarillas, junto con algunos cristales de cuarzo en una matriz de sericita. Al tiempo cero y posterior al ataque ácido de 10,5 minutos acumulados (Fuentes y Muñoz, 2018).	54
Figura 5.7. Curva de Concentración de Cobre en el tiempo para Experimento de pretratamiento con HF.	54
Figura 5.8. Curvas experimentales disolución de Mg, Ca, K, Na, Al y Si para experimento de pretratamiento con HF.	55
Figura 5.9. Curva recuperación de cobre en el tiempo para Experimento de Lixiviación Ácido-Férrica.	56
Figura 5.10. Curva disolución de silicio en el tiempo para Experimento de Lixiviación Ácido-Férrica (Muñoz et al, 2019).....	57
Figura 5.11. Curva disolución de aluminio en el tiempo para Experimento de Lixiviación Ácido-Férrica (Muñoz et al, 2019).....	58
Figura 5.12. Fotomicrografía de minerales pretratados con HF a nicoles cruzados, a la izquierda un área de vetilla con sericita y a la derecha una zona de cuarzos medianos sin sericita.	59

Figura 5.13. Fotomicrografía de minerales lixiviados con ion férrico a nicoles cruzados, a la izquierda una vetilla de cuarzo y sulfuros con sericita fina y a la derecha minerales opacos en el borde en una zona de sericita y cuarzo.	59
Figura 5.14. Imágenes SEM	60
Figura 5.15. Ajuste del modelo NSR a la conversión de cobre para Experimento pretratamiento con HF. I) Control Difusional, II) Control Químico.....	61
Figura 5.16. Ajuste del modelo NSR a la conversión de cobre para Experimento pretratamiento con HF sometido a Lixiviación Férrica. I) Control Difusional, II) Control Químico.	62
Figura 5.17. Lista de minerales (Maini, 2019)	66
Figura 5.18. Análisis textural de la muestra de cabeza (Maini, 2019)	67
Figura 5.19. Análisis textural de la muestra pretratada + lixiviada (Maini, 2019)	68
Figura 5.20. Análisis textural de la muestra lixiviada (Maini, 2019)	69
Figura 5.21. Análisis textural de la muestra pretratada (Maini, 2019)	70
Figura 5.22. Lista de minerales (Maini, 2019).	71
Figura 5.23. Imagen textural por FieldScan muestra de cabeza (Maini, 2019).....	72
Figura 5.24. Imagen textural por FieldScan muestra pretratada (Maini, 2019).	73
Figura 5.25. Imagen textural por FieldScan muestra Lixiviada (Maini, 2019).....	74
Figura 5.26. Imagen textural por FieldScan muestra Pretratada y Lixiviada (Maini, 2019).	75

1 INTRODUCCIÓN

Los minerales sulfurados de cobre son procesados mayoritariamente por la vía pirometalúrgica, en base a un proceso que incluye las etapas de chancado, molienda, flotación, fusión, conversión y electrorefino. Sin embargo, los minerales sulfurados pueden ser también procesados por la vía hidrometalúrgica, en base a un proceso que incluye las etapas de lixiviación, extracción por solventes y electroobtención. Existen actualmente operaciones industriales de lixiviación de minerales sulfurados en pilas que utilizan microorganismos hierro/azufre oxidante o soluciones oxidantes cloruradas, que permiten recuperar el cobre desde minerales chancados o minerales ROM (run of mine) de baja ley (Carrillo-Pedroza et al., 2012; Bahamondez, 2014; Dopson et al., 2009). El producto final en esta ruta es siempre cátodos de cobre con 99.99% de pureza.

Hoy en día, aproximadamente un 80% del cobre producido en el país es exportado como concentrado de cobre, o sea, un material intermedio no completamente procesado (Cochilco, 2019). Es importante poder aumentar la fracción de minerales de cobre sulfurados que es tratada por lixiviación en el país, ya que permitiría aumentar la fracción de cobre que se exporta como cátodos. Entonces, que la lixiviación sea más rápida y aumente la recuperación de extracción de cobre, no solo es importante por un tema económico, sino que también se hace más competitivo con el proceso pirometalúrgico.

Un aspecto muy atractivo del procesamiento hidrometalúrgico en relación con el proceso convencional de concentración-fusión-conversión, es que se puede tratar directamente el mineral chancado, evitando así el proceso de molienda, que tiene un alto consumo energético. Otro aspecto muy relevante es que se elimina la producción de relaves, cuyo almacenamiento en tranques o lagunas esta cada día bajo más severos cuestionamientos, ya que constituyen un serio peligro ambiental (Dreisinger, 2006; Islam y Murakami, 2021). En el caso extremo de la lixiviación in situ, tecnología aún en proceso de desarrollo en que se minimiza el impacto de la minería sobre el paisaje y el ambiente, el costo del cobre producido se reduce aún más drásticamente al minimizarse el costo de minería asociado a la extracción del mineral (Liberona, 2013; Sinclair y Thompson, 2015; Vargas et al, 2020).

Un aspecto clave para aumentar la competitividad de la vía hidrometalurgia es optimizar la etapa de lixiviación, mejorando la cinética de la disolución del cobre y la recuperación final del metal (Casas, 1996). La recuperación de cobre en la lixiviación en pilas varía en el rango de un 50 a un 80%, según si es de material ROM o chancado, y necesita ser mejorada (Bahamondez, 2014). Estas bajas recuperaciones se deben en gran medida a que una fracción importante de las especies sulfuradas de cobre están en el interior de las partículas de mineral, encapsuladas en una matriz formada por diversas especies de ganga y no pueden ser alcanzadas por la solución lixiviante (Watling, 2013). Por lo tanto, se necesita un mayor conocimiento de los procesos químicos y físicos que ocurren con las diferentes especies de ganga presentes en un mineral, de modo de poder dilucidar con exactitud cuál es el factor que limita la eficiencia de la lixiviación en cada mineral en particular. Con este conocimiento será posible evaluar pretratamientos químicos dirigidos a desencapsular las especies de cobre y mejorar su lixiviableidad.

La presente tesis doctoral tiene como objetivo principal investigar las transformaciones físicas y químicas que ocurren en las diferentes especies de ganga durante la lixiviación de un mineral de cobre, y establecer su relación e influencia con el proceso de disolución de las especies de cobre contenidas. No existe actualmente publicaciones que hayan investigado en detalle estos aspectos, y la presente investigación implica visitar el estudio de la lixiviación de minerales de cobre con un enfoque metodológico y conceptual diferente al usado en los estudios de lixiviación previos, en que los estudios cinéticos se basan principalmente en el monitoreo de la concentración de iones en solución en experimentos en columnas. En este proyecto, los experimentos de lixiviación se efectuarán en un lecho de mineral diferencial inundado con partículas de mineral de iso-tamaño en soluciones de iso-pH e iso-Eh, lo que permite una modelación matemática precisa de la cinética de lixiviación del cobre y de los elementos constitutivos de la ganga (Al, Ca, Mg, Na, Si, etc.). Además, las transformaciones químicas y físicas sufridas por la ganga durante el proceso se caracterizarán mediante rayos X con refinamiento de rietveld, SEM/EDAX, Quemsan, porosimetría BET y análisis petrográficos conducidos sobre las partículas de mineral en diferentes etapas del proceso.

2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Aspectos estructurales y químicos de los silicatos

Los minerales de ganga de los yacimientos porfíricos de cobre están en más de un 95% constituidos por sílice o diversos silicatos. Además, la sílice constituye una parte esencial de la corteza terrestre en más de un 98% de su composición sólida.

Los silicatos más importantes son feldespatos, micas, olivinos, piroxenos, anfíbolos, cuarzo y minerales de arcilla. Algunos minerales no silicatados importantes son la calcita, dolomita, yeso y halita.

Son silicatos todos los minerales en los cuales el silicio (Si^{4+} : círculo pequeño) y el oxígeno (O^{2-} : círculos grandes) se coordinan en una estructura tetraédrica, formando tetraedros (SiO_4) (Figura 2.1). La formación de dos tetraedros que comparten un oxígeno en el vértice común corresponde al grupo SiO_7 (Figura 2.2).

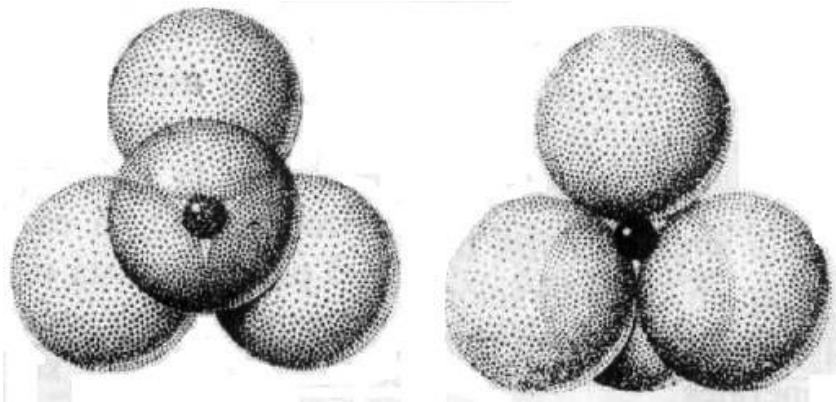


Figura 2.1. Representación del Empaquetamiento compacto del tetraedro del SiO_4 (Klein, 1996).

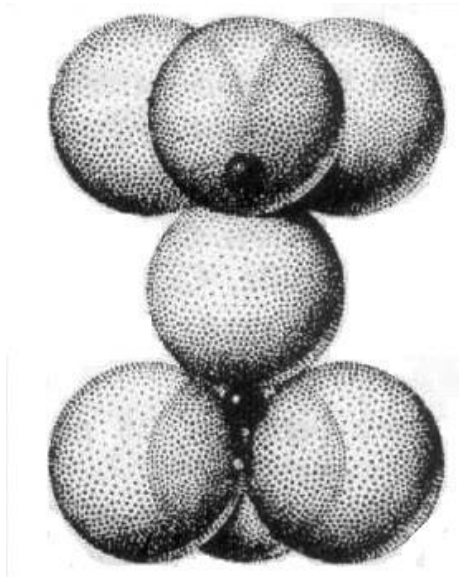
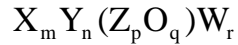


Figura 2.2. Representación del empaquetamiento compacto del grupo SiO_7 (Klein, 1996).

Cada ion oxígeno puede unirse a otro ion silicio y entrar en otra agrupación tetraédrica, en la que los grupos tetraédricos están unidos por los oxígenos compartidos a través de puentes de oxígeno. A esta unión de tetraedros mediante la compartición de oxígenos se le llama polimerización, lo que da origen a la gran variedad de estructuras de silicatos.

La estructura de los silicatos se puede escribir en una fórmula general para todos ellos:



Las letras representan:

X: cationes grandes, con carga débil, en coordinación 8 o 6 con el oxígeno (K, Na, Ca).

Y: iones medianos, divalentes a tetravalentes, en coordinación 6 (Fe, Mg, Mn, Ti, Al).

Z: iones pequeños, con carga fuerte, en coordinación tetraédrica 4 (Si, Al).

O: oxígeno.

W: grupos aniónicos adicionales tales como OH⁻ o aniones como Cl⁻, F⁻, etc.

La relación p:q depende del grado de polimerización del armazón del silicato, dependen de la clase del silicato.

m, n y r: dependen de la condición de neutralidad eléctrica.

Los distintos tipos de silicatos derivan de la habilidad del tetraedro de silicio para unirse compartiendo los oxígenos de las esquinas para formar estructuras complejas. El número de coordinación corresponde a la máxima cantidad de aniones alrededor de un catión. En los silicatos, corresponde al número de oxígenos alrededor de un catión.

Las combinaciones entre las distintas clases de uniones (compartir oxígenos o enlazarse mediante cationes) y los diferentes cationes -monovalentes, divalentes, trivalentes o tetravalentes- determinarán el tipo de silicato y sus características. Los silicatos se clasifican en 6 subclases descritos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tipos de Silicatos

Subclase	Descripción	Si:O	Tipos/ Formula Química
Neosilicatos	Estructura cristalina formada por tetraedros aislados o independientes unidos por puentes de cationes metálicos	1:4 (SiO ₄)	Fenaquita Be ₂ (SiO ₄) Olivino Fe ₂ (SiO ₄) Circón Zr(SiO ₄)
Sorosilicatos	Estructura cristalina formada por dos tetraedros de silicato que comparten uno de los oxígenos de un vértice	2:7 (Si ₂ O ₇)	Epidota Ca ₂ (Al,Fe)Al ₂ O(SiO ₄)(Si ₂ O ₇)(OH)
Ciclosilicatos	Estructura cristalina formada por la unión de tetraedros en anillos triples (Si ₃ O ₉), cuádruples (Si ₄ O ₁₂) o séxtuples (Si ₆ O ₁₈)	1:3 (Si _n O _{3n})	Turmalina (Na, Ca)(Li, Mg, Al)- (Al, Fe,Mn) ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄
Inosilicatos	Estructura cristalina formada por grupos de tetraedros unidos entre sí, dando lugar a cadenas simples (piroxenos) o dobles (anfíboles), de estructura abierta o cerrada	1:3 (Si ₂ O ₆) 4:11 (Si ₄ O ₁₁)	Enstatia MgSiO ₃ -(Mg, Fe)SiO ₃ Diópsido CaMgSi ₂ O ₆ Tremolita Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Actinolita Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Hornblenda (Ca, Na)(Mg, Fe, Al) ₅ Si ₆ (Si, Al) ₂ O ₂₂ (OH) ₂
Filosilicatos	Estructura cristalina formada por tetraedros unidos que dan lugar a anillos hexagonales formando capas reflejándose la estructura en el mineral. La estructura común de los filosilicatos esta derivado por dos diferentes tipos de hojas: T (hoja tetraedral) y O (hoja octaedral). Las	4:10 (Si ₄ O ₁₀)	Serpentina Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (Monoclínico) Caolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Talco Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (Triclínico) Moscovita KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ (Monoclínico) Flogopita KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂

Subclase	Descripción	Si:O	Tipos/ Formula Química
	hojas T y O se unen juntas para formar capas que se apilan una encima de la otra para formar una estructura repetida del mineral.		Biotita $K_2(Mg,Fe)_6(AlSi_3O_{10})_2(OH, F)_4$ (Monoclínico) Clorita $(Mg,Al,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Al,Fe)_3(O)_6$ (Monoclínico y Triclínico) Cuarzo SiO_2 (Hexagonal)
Tectosilicatos	Son los silicatos de estructura más compleja. Estructura cristalina formada por tetraedros que configuran una red tridimensional en la que cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio.	1:2 $(Si_{n-x}Al_xO_{2n})$	Anortita $CaAl_2Si_2O_8$ (Triclínico) Ortosa u Ortoclasa $(K,Na)AlSi_3O_8$ (Monoclínico) Albita $NaAlSi_3O_8$ (Triclínico) Microclina $(K,Na)AlSi_3O_8$ (Triclínico)

Fuente: Klein, 1996.

2.2 Mecanismos de Disolución de Minerales

El proceso de meteorización (“Mineral Weathering”) modifica un cuerpo rocoso, descomponiéndolo gradualmente en fragmentos cada vez más pequeños y menores cambiando su composición mineralógica al estar expuesto a diferentes condiciones fisicoquímicas como presión, temperatura, agua, oxígeno. Este proceso se puede clasificar en tres grupos: físico, químico y biológico (Gorshkov y Yakushova, 1970).

2.2.1 *Meteorización Física:*

Corresponde a la fragmentación mecánica de las rocas (desintegración). La roca se quiebra en fragmentos menores por procesos físicos sin producirse cambios en la composición química. No se adicionan ni sustraen de la roca elementos químicos. Ejemplos de ello son: acción del hielo, remoción por erosión, expansión y contracción diferenciales, cristalización de sales en fracturas. La importancia de las fallas (son fracturas en las rocas en las cuales ha habido un movimiento o desplazamiento) y diaclasas (son fracturas en las rocas sin desplazamiento) está en que ellas efectivamente cortan grandes bloques de roca en fragmentos menores e incrementan así el área de superficie donde pueden ocurrir las reacciones químicas. El quiebre de la roca a partir de un sistema de planos de fractura se conoce como separación de bloque-fractura. La geología de los

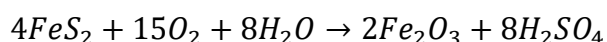
fragmentos de roca meteorizada es producto del modelo de diaclasas, estratificación, clivaje y otros planos estructurales de debilidad existentes en el material rocoso original.

2.2.2 Meteorización Química:

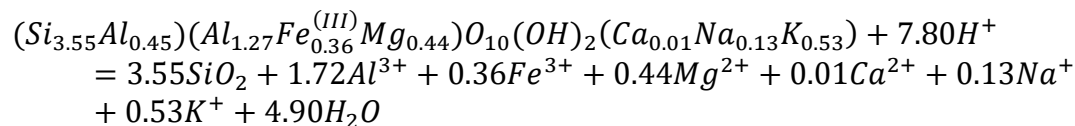
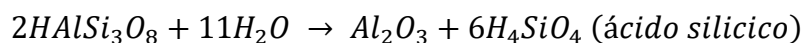
Corresponde a las reacciones químicas de los minerales que progresivamente descomponen la roca sólida (descomposición). La roca se descompone y la estructura interna del mineral se destruye apareciendo nuevos minerales. En los minerales de las rocas pueden ocurrir reacciones de interacción agua-roca, donde el agua es de importancia puesto que toma directamente parte en las reacciones químicas y actúa como un medio para transportar O_2 y CO_2 en la atmósfera. Además, es importante porque remueve el producto de la meteorización, para exponer nueva roca fresca que, a su turno, puede ser meteorizada.

Las reacciones químicas más importantes son:

- Oxidación: combinación química del oxígeno en la atmósfera o disuelto en agua, con un mineral para formar otro diferente, en el que uno o más de los elementos tienen una condición de oxidación alto (carga iónica mayor). Ejemplo:

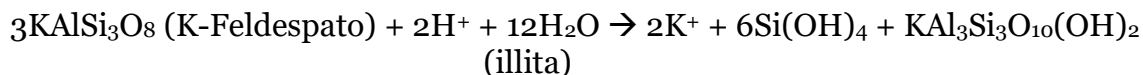


- Hidrólisis: unión química del agua con un mineral. Los minerales reaccionan con los iones H^+ u OH^- del agua para producir un mineral distinto. El ion H^+ es adicionado a la composición del mineral por reemplazo de otro átomo. Ejemplos:



- Disolución: prácticamente todos los minerales son solubles en agua en alguna medida. Algunos pueden ser completamente disueltos y lixiviados o llevados a otro lugar, por el agua. Ejemplos:

Silicatos primarios + H^+ \rightarrow Minerales Arcillosos + H_4SiO_4 + Cationes disueltos



En la Tabla 2.2, se enumeran los productos de meteorización química de algunos de los silicatos más comunes. Cuando son meteorizados químicamente, los silicatos suministran iones de sodio, calcio, potasio y magnesio que forman productos solubles que quedan en la solución. En la mayoría de los casos el aluminio, la sílice y el oxígeno se unen con el agua para producir minerales de arcillas residuales (Tarbuck y Lutgens, 2005).

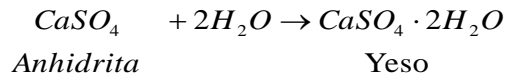
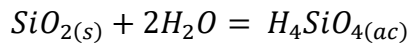
Tabla 2.2. Productos de meteorización química

Mineral	Productos residuales	Material en solución
Cuarzo	Granos de cuarzo	Sílice
Feldespato	Minerales de arcilla	Sílice, K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺
Hornblenda	Minerales de arcilla Limonita, Hematites	Sílice, Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Olivino	Limonita, Hematites	Sílice, Mg ²⁺

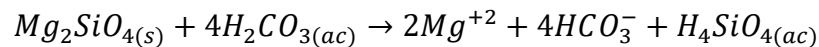
Fuente: Tarbuck y Lutgens (2005)

El proceso de disolución puede ocurrir como una reacción congruente o incongruente.

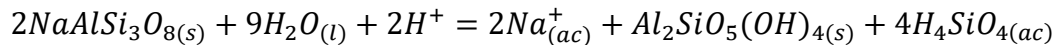
La disolución congruente corresponde a la simple disolución de un mineral en sus iones constituyentes, como es el caso de la meteorización de cuarzo y anhidrita.



La disolución congruente por ácidos ocurre cuando un mineral es disuelto por ataque ácido. Los minerales silicatos como el olivino, piroxeno y anfíboles normalmente se disuelven congruentemente. A excepción de valores de pH alto, todos los ácidos silícicos existen a la forma de no disociados.



La disolución incongruente por ácidos corresponde a la disolución con formación de minerales secundarios más la adición de especies disueltas. La mayoría de los silicatos se someten a este tipo de disolución, como es el caso de la descomposición química de los feldespatos.



En la Tabla 2.3, aparece un listado de los minerales formadores de roca más comunes y sus procesos químicos más usuales.

Tabla 2.3. Principales minerales formadores de roca y sus reacciones

Mineral	Tipo de Roca	Reacción
Olivino	Ígnea	Oxidación de Fe Disolución congruente por ácidos
Piroxenos	Ígnea	
Anfíboles	Ígnea Metamórfica	
Plagioclasa	Ígnea	Disolución incongruente por ácidos
K-feldespato	Ígnea Metamórfica Sedimentaria	
Biotita	Metamórfica	
Moscovita	Metamórfica	
Cuarzo	Ígnea Metamórfica	Resistente a la disolución

Fuente: Eby, 2004.

2.2.3 Meteorización Biológica:

Corresponde al proceso en que participan plantas y microorganismos, al penetrar en las grietas y poros de las rocas, destruyéndolas mecánica y químicamente, corroyéndolas con los ácidos orgánicos que secretan. Además, a partir de las rocas asimilan los elementos minerales necesarios para su nutrición.

La tasa o velocidad a la cual los procesos de meteorización se descomponen y fragmentan un cuerpo de una roca sólida, depende de tres factores importantes:

- Susceptibilidad de los minerales constituyentes a meteorizarse (composición mineralógica de la roca)
- Clima
- Cantidad de superficie expuesta a la atmosfera (textura y estructura de la roca)

De acuerdo con los silicatos de ganga presentes en la roca, a medida que ésta se torna más alterada, aumenta su reactividad al ácido, lo que se ve reflejado en el cuadro de reactividades relativas a la alteración o serie de Bowen (Figura 2.3). El orden en el cual los silicatos se meteorizan químicamente es básicamente el mismo que el orden de su cristalización. Esto puede ser usado para entender la meteorización de varios silicatos, porque los minerales que cristalizan tempranamente a altas temperaturas desde el magma, como es el caso de los olivinos, las plagioclasas ricas en calcio son más susceptibles a los procesos de meteorización que los que se formaron después a más bajas temperaturas como es el caso de la moscovita y el cuarzo (Depetris et al., 2014). A menor temperatura de cristalización, mayor estabilidad frente a la meteorización presenta el mineral en cuestión.

Los minerales que son especialmente resistentes a la meteorización mecánica y química se recogen como material granular. El más común es el cuarzo, y el producto es arena de cuarzo mostrando un marcado enriquecimiento en silicio con respecto al material inicial. La acumulación de los productos de la meteorización química de los aluminosilicatos da un barro (“mud”) consiste esencialmente en minerales arcillosos. Esto es resultado de la concentración de aluminio y de potasio por adsorción.

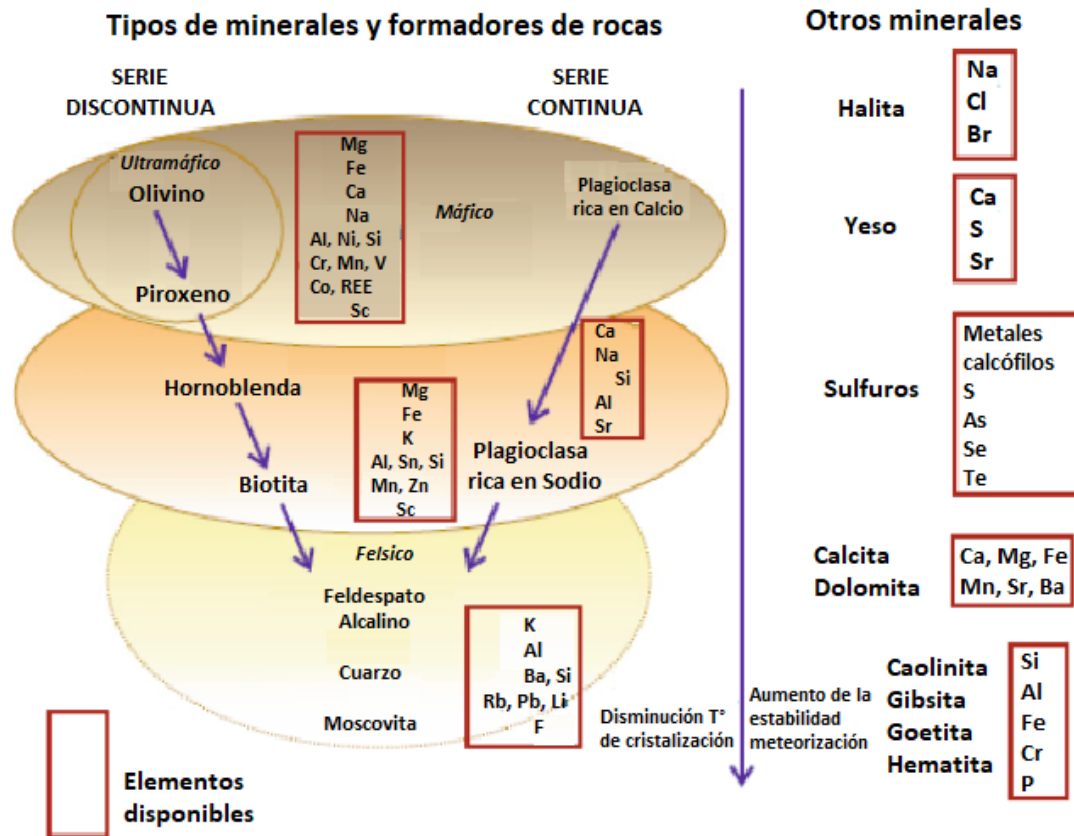


Figura 2.3. Serie de Bowen (Depetris et al., 2014)

2.3 Comportamiento cinético de los Silicatos

Las reacciones de disolución mineral generalmente incluyen transporte de reactantes hacia la superficie, adsorción de reactantes, difusión en la superficie del adsorbante, reacción de complejación en la superficie y liberación en la solución y transporte de los productos de las especies fuera de la superficie. Las reacciones de complejación y liberación en la solución ocurren simultáneamente en varios sitios de la superficie y en cada sitio pueden actuar a diferentes velocidades dependiendo de su energía libre (Terry, 1983; Brantley, 2008).

Terry (1983) planteó que la descomposición parcial de las cadenas, capas y/o estructuras de los silicatos es producto del ataque ácido que lleva a la disolución de los cationes y liberación de residuos silíceos. La complejación con los iones metálicos es capaz de potenciar la velocidad de disolución de los silicatos en ácidos.

La acción del ácido en los silicatos puede generar los siguientes resultados:

- Rompimiento completo de la estructura de los silicatos con la disolución de los cationes y la sílice. Se forma una sílice gel producto de la rápida polimerización de la sílice en soluciones acuosas, correspondiente a una disolución estequiométrica (“gelatinising silicates”)
- Descomposición parcial de la estructura de los silicatos llevando a la disolución de los cationes y liberando residuos silíceos, correspondiente a una disolución incongruente.
- Dificultad para descomponerse, por lo que requiere un pretratamiento para recuperar los metales de interés.

Estos procesos por los cuales los silicatos se disuelven para dar cationes y sílice en solución ocurren a la misma velocidad con la que ocurren en la naturaleza, refiriéndose a menudo a reacciones del tipo disoluciones congruentes.

Por otro lado, la disolución incongruente aplica a una disolución preferencial (del catión sobre la sílice). La formación de sílice gel puede tener serias consecuencias en el tratamiento posterior de la solución lixiviante. La filtrabilidad de la solución se reduce considerablemente. Grandes cantidades de agua de lavado se requieren para lograr valores de recuperación satisfactorios desde el filtrado. En la lixiviación en pilas o botaderos, un precipitado gelatinoso puede bloquear las partículas de mineral y resultar en una menor cinética de lixiviación. La formación del gel puede también dificultar las etapas de extracción por solvente, intercambio iónico y electrólisis. Es importante conocer o predecir, cuando es probable que ocurra una disolución de sílice para tomar las precauciones para reducir la probabilidad de gelatinización.

Generalmente en cualquier silicato, los enlaces catión-oxígeno son más débiles que los enlaces silicio-oxígeno y son por tanto más susceptibles al ataque ácido.

La disolución de silicatos por acción del ácido fluorhídrico (HF) ocurre a razón de órdenes de magnitud más rápido que la disolución con ácidos fuertes. La velocidad de ataque por HF puede ser catalizada por la presencia de ácidos fuertes o sales como NH_4Cl , NaCl y LiCl . La catálisis se atribuye a la protonación de la superficie de los silicatos por adsorción de iones H^+ o cationes a la superficie. La presencia de iones fluoruro aumenta considerablemente la solubilidad de la sílice monomérica, a todos los valores de pH, debido a la formación de complejos de fluorosilicatos. Los iones fluoruro pueden mejorar la velocidad de la reacción de polimerización a pH bajo.

En condiciones ácidas, altas concentraciones de sílice se pueden presentar como:

- Una solución coloidal estable a pH alrededor de 2.
- Agregarse para formar una estructura de red cristalina abierta infinita (un gel) a pH alto.
- En forma finita, pueden formar clusters compacto y cerrado de partículas coloidales del tipo precipitado amorfo bajo condiciones de rápida agregación como a temperatura alta, alto pH y alta fuerza iónica.

Hay factores que influyen en la velocidad de reacción de los minerales, tales como: la cristalinidad, la presencia de inclusiones e impurezas disueltas, tamaño de grano,

dislocaciones y porosidad, que son importantes de considerar en los procesos de disolución.

En general, Crundwell (2014) describió que el mecanismo de disolución que siguen los silicatos se basa:

- En soluciones ácidas: los átomos del metal el cual reacciona con el agua formando un catión solvatado y los grupos de silicio son atacados por el H^+ para formar aniones hidratados.
- En soluciones alcalinas: los átomos del metal el cual reacciona con los iones hidroxilo formando cationes hidrolizados y los grupos de silicio reaccionan con el agua para formar aniones hidratados.
- El sitio de la ruptura del enlace es doble: primero, entre el grupo de silicato y la red sólida y segundo, entre el átomo del metal y la red sólida.

En específico propuso un mecanismo de disolución para el cuarzo en soluciones ácidas y alcalinas. En soluciones alcalinas, los átomos individuales de silicio en la superficie reaccionan con los iones hidroxilo a través de la capa Helmholtz, los tetraedros de silicio en la superficie salen intactos de ella y los productos de los dos pasos anteriores reaccionan con las especies en solución para formar el producto final. Los pasos 1 y 2 son determinantes en la velocidad de disolución (Figura 2.4). En soluciones ácidas, los tetraedros de silicio en la superficie reaccionan con los iones H^+ a través de la capa de Helmholtz, los átomos individuales de silicio en la superficie reaccionan con el agua a través de la capa de Helmholtz y los productos de los dos pasos anteriores reaccionan con las especies en solución para formar el producto final. Los pasos 1 y 2 son determinantes en la velocidad (Figura 2.5).

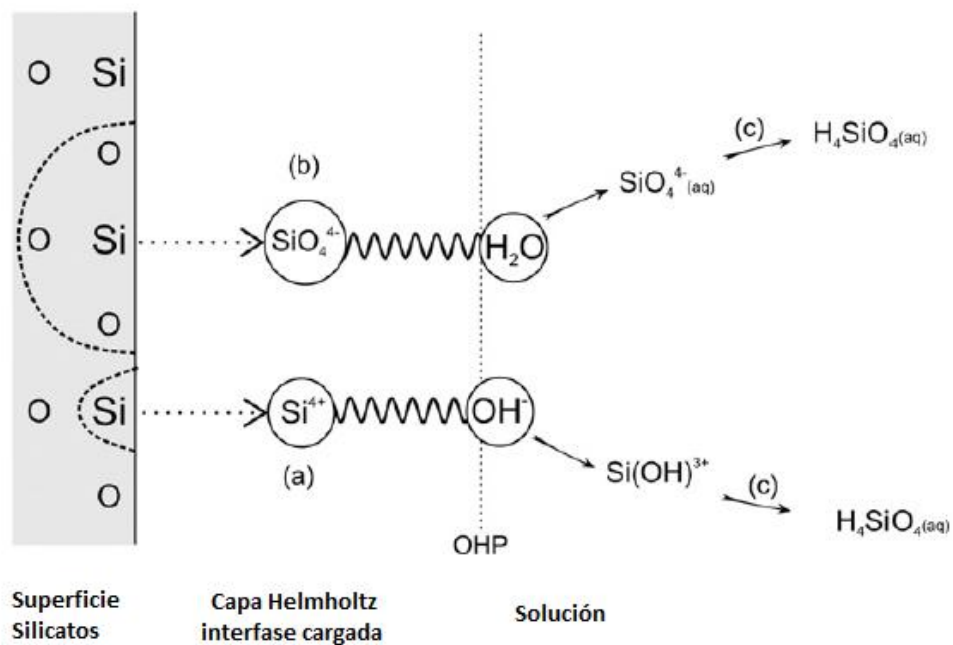


Figura 2.4. Mecanismo de disolución de cuarzo en soluciones alcalinas (Crundwell, 2014)

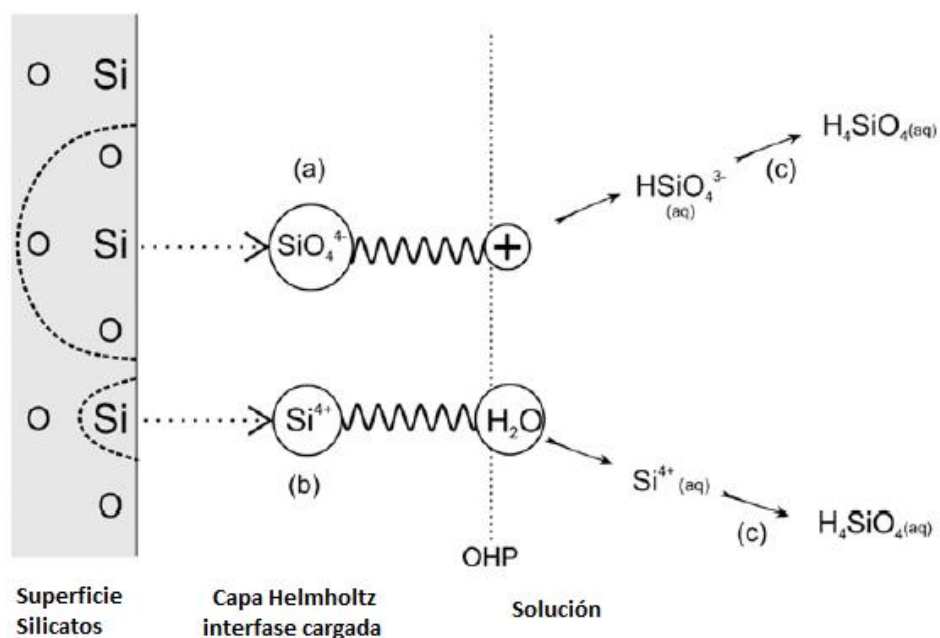


Figura 2.5. Mecanismo de disolución de cuarzo en soluciones ácidas (Crundwell, 2014)

Las tasas de disolución de los silicatos son determinadas frecuentemente midiendo la concentración de silicio en solución, lo que implica la medición de la ruptura completa de la estructura de los silicatos. Desde el punto de vista cinético, el orden de reacción para la mayoría de los silicatos es cercano a 0,5 (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Ordenes de reacción para la disolución de diferentes silicatos

Mineral	n orden de reacción c/r H ⁺	m Orden de reacción c/r OH ⁻
Cuarzo	0,31	0,41
Feldespatopotásico	0,5	0,82
Albita	0,40-0,46	0,38-0,57
Oligoclasa	0,46	-
Flogopita	0,4	-
Moscovita	0,14	-
Biotita	0,36	-
Caolinita	0,13	1,02

Mineral	n orden de reacción c/r H⁺	m Orden de reacción c/r OH⁻
Clorita	0,5	-
Hornblenda	0,37	-
Epidota	0,34	-

Fuente: Crundwell, 2014

2.4 Lixiviación Química

La lixiviación es un proceso complejo de disolución, lo cual requiere que los reactantes, usualmente en solución acuosa, tomen contacto con las partículas de las especies minerales de cobre para poder ser disueltas. Este contacto puede ser logrado por disolución completa de la fase sólida entera o por penetración de las moléculas reactantes a través de la ganga parcialmente reaccionada o no reaccionada en las partículas de mineral. La primera es inviable, sería muy lento y costoso y la segunda es solo posible si el agente lixivante puede penetrar la estructura porosa de la roca (Rossi, 1990).

La química asociada a los minerales sulfurados de cobre es más compleja que la de los óxidos, ya que se trata de reacciones de óxido-reducción que requieren la presencia de agentes oxidantes para que la reacción ocurra. Sin embargo, la problemática más grave es la cinética o velocidad de reacción, que es extremadamente lenta. En cualquier sistema de lixiviación es inevitable la co-disolución de otros elementos e impurezas, generándose soluciones poli-iónicas que deben ser purificadas antes de recuperar el cobre desde las soluciones.

En la Figura 2.6, se muestra un modelo de dos dimensiones de una partícula de mineral, en la cual los granos negros corresponden a los componentes reactivos menores, la zona blanca corresponde a la matriz inerte y las líneas corresponden a poros o fracturas. Los granos de mineral pueden ser clasificados de acuerdo con su accesibilidad a la solución lixivante, describiéndose cinco clases:

1. Granos expuestos a la solución lixivante en la superficie externa de la partícula (N°1, 2 y 4).
2. Granos expuestos a la solución lixivante vía poros o fracturas (N°9, 10 y 11).
3. Granos expuestos a la solución lixivante sólo después que otros granos han reaccionado (N°14).
4. Granos conectados a poros que no se extienden hacia la superficie (N°18 y 19).
5. Granos localizados dentro de la partícula y no conectados a poros o fisuras (N°21 y 24).

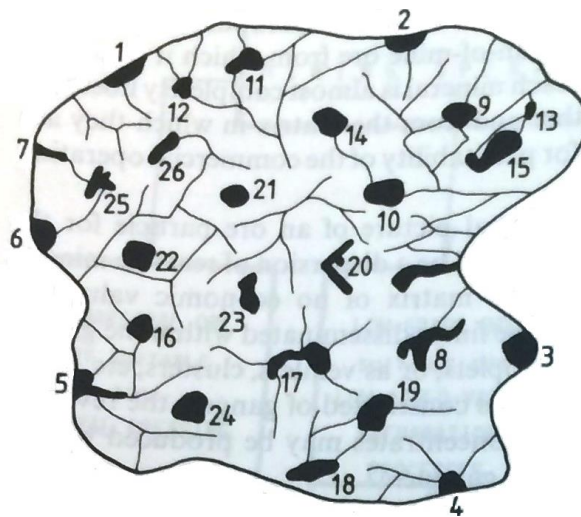


Figura 2.6. Modelo en dos dimensiones de una partícula de mineral (Rossi, 1990).

La clase 4 y 5 contribuyen en la velocidad de recuperación, al menos en las etapas tempranas de la lixiviación, pero pueden llegar a estar involucradas en el proceso en sí como resultado del contacto prolongado con la solución lixivante, si nuevas fracturas y fisuras generadas en la ganga las hacen accesibles.

Además, Rossi (1990) refiere a partir de la clasificación de las posibles clases de granos dispuestos en una partícula, que es posible identificar 4 cinéticas que tienen relación con el tamaño. Estas cinéticas se describen a continuación:

1. El tamaño de partícula es comparable con el tamaño del grano mineral, este es el caso de “high grade ROM ore” o concentrados. En este caso, la velocidad de reacción es cercana para los granos completamente liberados y la matriz inerte juega un rol menor. La lixiviación es controlada por reacción química-superficie, manifestado por “shrinking of the particle”.
2. El tamaño de partícula es mayor que los granos de mineral, aunque estos últimos son todos accesibles a la solución lixivante desde el inicio de la reacción. La mayor parte de la superficie de los granos de mineral están rodeados por una ganga inerte impermeable y la solución lixivante solo puede acceder a través de poros y/o fracturas. La lixiviación es todavía controlada por reacción química-superficie, pero la ganga reduce la velocidad por bloqueo en el acceso de la solución lixivante para la mayor parte de la superficie. Aquí juega un papel importante el control difusional.
3. La razón entre el radio de partícula y el radio del grano embebido es incluso más grande que en los dos casos anteriores. El rasgo característico de esta situación es que no todos los granos están accesibles al inicio de la lixiviación, a pesar de que la velocidad global es todavía controlada por la reacción química-superficie. Accesibilidad a los granos internos se ve obstaculizada por los granos externos del mineral y la ganga inerte. La velocidad exhibe una reducción adicional.
4. Este régimen es observado en los tamaños de partículas más grandes: la cinética es mixta, controlada por la difusión y la reacción química-superficie. El efecto de la ganga es aumentar la longitud del camino de difusión, reduciendo de este modo la velocidad global aún más.

Tempranamente se había identificado la importancia de conocer el comportamiento de la partícula de mineral en el proceso de lixiviación. Rossi (1990) logró identificar los distintos tipos de granos presentes en una partícula. Es sabido que los granos expuestos a la superficie contribuyen en la recuperación del cobre, pero esto no es suficiente, por lo que se quiere llegar a los granos internos, que se encuentran encapsulados al interior de la partícula. En esto se han focalizado los estudios últimamente con el objeto de aumentar el valor de recuperación en el proceso de lixiviación.

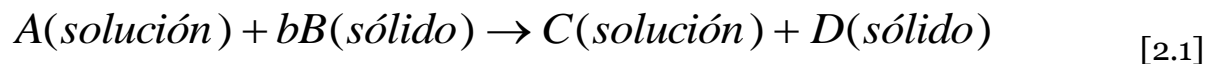
2.5 Cinética de lixiviación de Sulfuros de Cobre

Es de vital importancia conocer la velocidad o cinética de los procesos, pues la idea es lograr un rendimiento óptimo en el menor tiempo posible. La información que entrega la cinética permite conocer mecanismos de reacción y, diseñar equipos y procesos. En la hidrometalurgia el estudio cinético es imprescindible, pues generalmente los procesos aplicados son lentos ya que se trabaja a temperatura ambiente o algo poco superior, y las reacciones son de carácter heterogéneo.

Es por esto por lo que los modelos son de gran importancia para cuantificar y entender la interacción entre las principales variables de un proceso. Se han desarrollado diversos modelos de lixiviación para cuantificar y predecir la recuperación del cobre en lechos del mineral. Uno de ellos, son los modelos cinéticos. Estos han sido desarrollados utilizando el modelo de núcleo sin reaccionar (NSR) para reacciones heterogéneas en sólido-líquido representa mejor al comportamiento de las partículas en el medio de lixiviación. Se plantean balances microscópicos de mineral, cobre y oxidante para simular la lixiviación en diversas condiciones de temperatura, concentración, mineralogía y tamaño de partícula del mineral.

La cinética de lixiviación de minerales se describe usualmente en base al modelo del núcleo sin reaccionar. En este modelo, la reacción ocurre primero en la superficie externa de las partículas. Luego, la zona de reacción se mueve hacia dentro del sólido, dejando material residual que forma una zona reaccionada. Así en cualquier instante existe una zona interna de material no reaccionado, la cual se reduce en tamaño durante la lixiviación del mineral (Guiachetti, 2011).

La reacción general para describir el comportamiento de un proceso bajo el modelo del núcleo sin reaccionar es la ecuación 2.1. Donde, b son el número de moles de B consumidos por mol de A reaccionado (Levenspiel, 1987).



Como se observa en la Figura 2.7, las etapas del proceso son:

1. Reactivo lixivante (ácido) difunde a través de capa límite hacia la superficie de la partícula.
2. Reactivo lixivante difunde en el interior de la partícula hacia la zona de reacción.
3. Ocorre la reacción química, se forman productos de la reacción.
4. Productos solubles de la reacción difunden en el interior de la partícula hacia la superficie de ésta.
5. Productos solubles difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

Dentro del modelo del núcleo sin reaccionar, se ha desarrollado ecuaciones cinéticas para tres posibles regímenes de control que pueden ser aplicados en los procesos de lixiviación. El primero es el control por difusión en capa porosa, el segundo es el control por reacción química y el restante es por un control mixto que incluye los dos anteriores (Levenspiel, 1987).

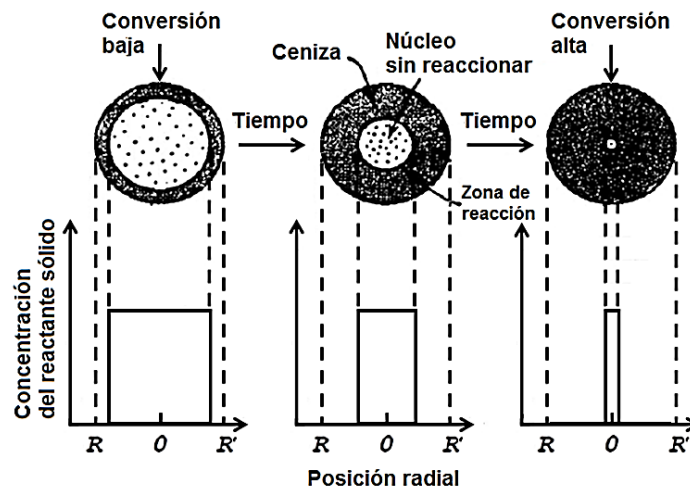


Figura 2.7. Representación de las etapas y de las concentraciones de los reactantes y productos en el caso de una partícula que no cambia de tamaño (Levenspiel, 1987).

Normalmente la velocidad de lixiviación es inicialmente alta ya que el reactivo ataca directamente a las especies presentes en la superficie de la partícula. Con el tiempo la velocidad de lixiviación decae debido a que la superficie de reacción está cada vez más alejada de la superficie de la partícula y entonces los reactivos toman más tiempo en desplazarse al interior de la partícula (Figura 2.8).

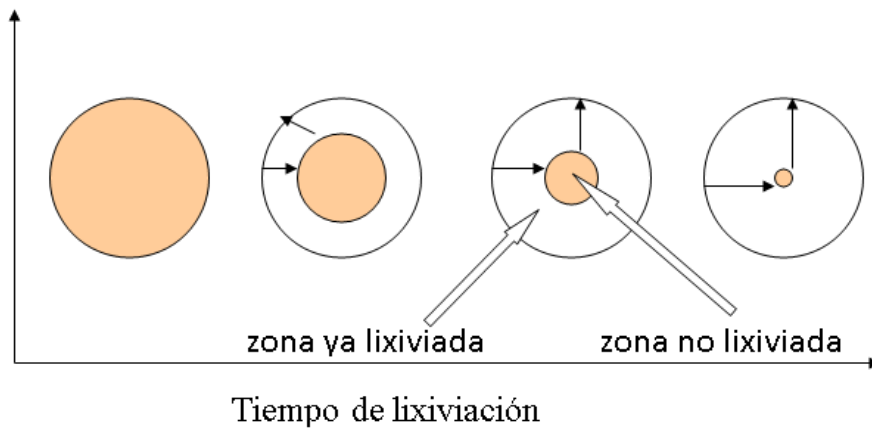


Figura 2.8. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 1987)

2.5.1 Control por difusión en capa porosa

El control por difusión en la capa porosa del modelo del núcleo sin reaccionar se describe con la ecuación 2.2, donde la partícula B y el perfil de concentración del reactivo A en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R (Figura 2.9).

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = k_D t \quad [2.2]$$

Donde:

X_B : Fracción de B que reacciona.

k_D : Inversa del tiempo necesario para que $X_B = 1$ (1/s).

t : Tiempo de lixiviación (s).

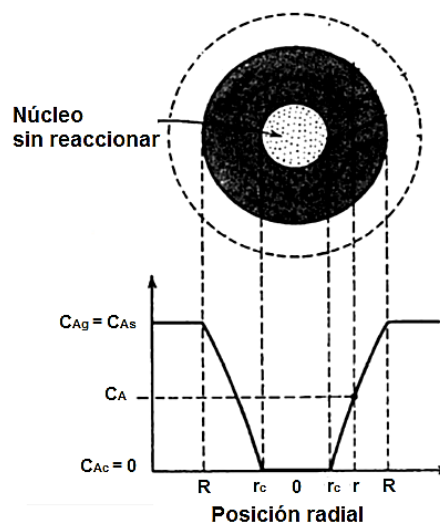


Figura 2.9. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control por difusión en capa porosa (Levenspiel, 1987).

A su vez la inversa del tiempo necesario para lixiviar todo B presente (k_D) esta descrito por la siguiente expresión (Ecuación 2.3):

$$k_D = \frac{6bD_eC_{ab}}{\rho R^2} \quad [2.3]$$

Donde:

b : Moles de B consumidos por mol de A reaccionado.

D_e : Coeficiente de difusión efectivo de A a través de la capa de producto (m²/s).

C_{ab} : Concentración de A en la mayor parte del fluido (mol/m³).

ρ : Densidad molar de B (mol/m³).

R : Radio de la partícula sólida (m).

2.5.2 Control por reacción química

El esquema del control por reacción química se muestra en la Figura 2.10 donde se detalla la configuración con la que se torna la partícula B y el perfil de concentración de reactivo A. En este tipo de régimen de control la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo sin reaccionar. El control por reacción química del modelo del núcleo sin reaccionar se describe con la Ecuación 2.4 (Levenspiel, 1987).

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = k_R t \quad [2.4]$$

Donde:

X_B : Fracción de B que reacciona.

k_R : Inversa del tiempo necesario para que $X_B = 1$ (1/s).

t : Tiempo de lixiviación (s).

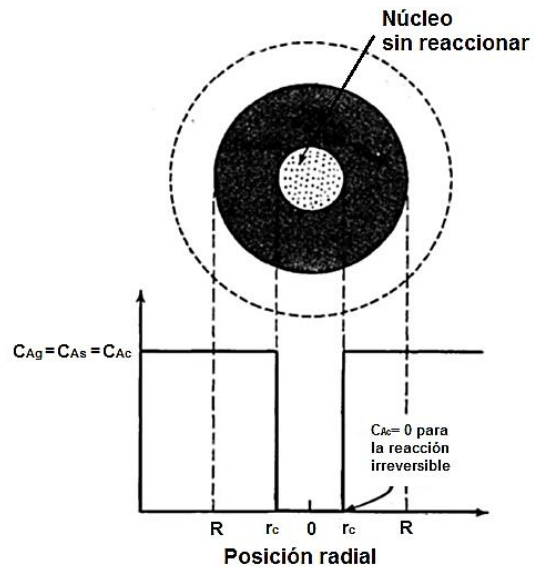


Figura 2.10. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control por reacción química (Levenspiel, 1987)

A su vez la inversa del tiempo necesario para lixiviar todo B presente (k_R); es decir, cuando el radio de la partícula sea cero ($R = 0$), esta descrito por la siguiente expresión (Ecuación 2.5):

$$k_R = \frac{bkC_{ab}}{\rho R} \quad [2.5]$$

Donde:

- b : Moles de B consumidos por mol de A reaccionado.
- k : Constante cinética de primer orden para la reacción superficial (m/s)
- C_{ab} : Concentración de A en la mayor parte del fluido (mol/m³).
- ρ : Densidad molar de B (mol/m³).
- R : Radio de la partícula sólida (m)

3 ESTADO DEL ARTE

3.1 Baja recuperación de cobre por encapsulamiento de las especies de cobre

Miller et al., 2003 a partir de la técnica XMT (Microtomografía de rayos X) pudo analizar la exposición y liberación de un grano de mineral, en el cual muestra los granos internos, no expuestos y expuestos de la partícula (Figura 3.1). Además, relaciona el nivel de exposición del mineral con el tamaño de partícula, en el cual muestra que más de un 98% de los granos de minerales sulfurados de cobre aparecen expuestos para tamaños de partículas menores a 0,425 mm. Mientras que en el caso de las partículas de radio mayor un mayor porcentaje de los granos de mineral no estaban expuestos (Figura 3.2).

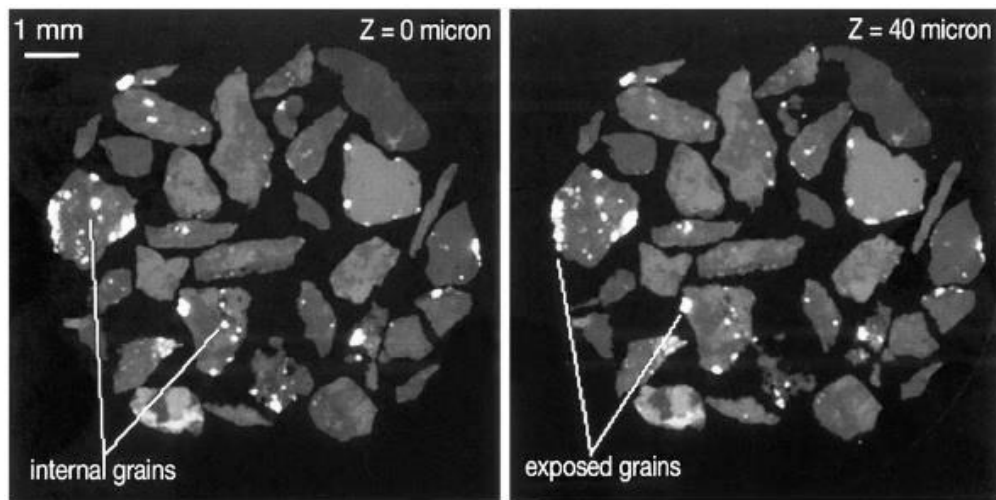


Figura 3.1. Análisis de una sección de un grano de mineral sulfurado de cobre por la técnica 3D XMT (X-ray microtomography) (Miller et al., 2003).

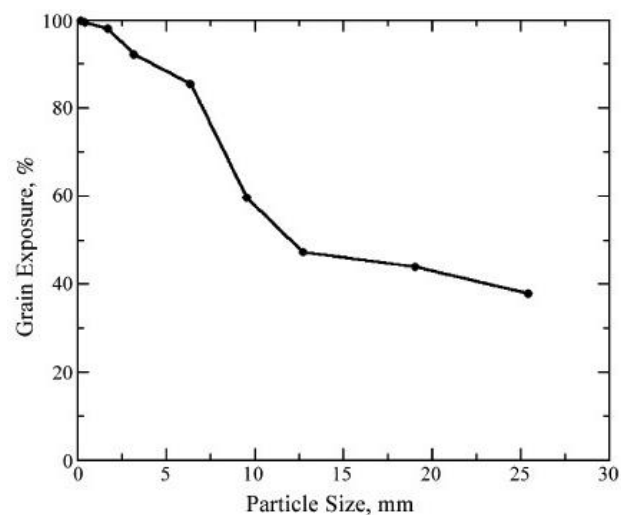


Figura 3.2. Relación entre tamaño de partícula y el mineral expuesto (Miller et al., 2003).

Watling et al. (2014) llevaron a cabo el análisis de las muestras de roca por la técnica Qemscan que ilustra un mapa selectivo de las asociaciones minerales (Figura 3.3). En este mapa observaron que el mineral de calcopirita esta principalmente asociado con cuarzo, feldespato y moscovita. Se nota en la figura que gran parte de los sulfuros de cobre se encuentran encapsulados dentro de las partículas de mineral con solo un número pequeño de granos expuestos para ser lixiviados y liberados a la solución, lo cual se postula como posible causa de la baja recuperación.

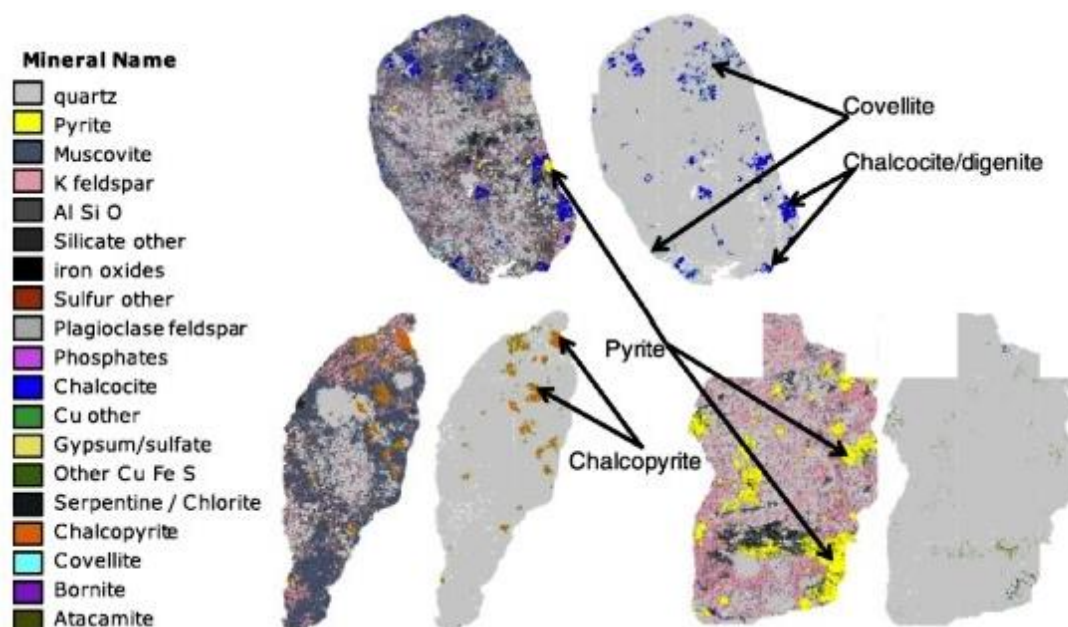


Figura 3.3. Minerales sulfuros de cobre de baja ley asociados a minerales de la ganga no metálica (Watling et al., 2014).

También, Batchelor et al. (2016) identificaron asociaciones de sulfuros de cobre con una alta proporción de una matriz mineral de ganga no metálica principalmente silicatos (micas y otros filosilicatos). En la Figura 3.4, se observa como los minerales sulfurados de cobre (color amarillo) se encuentran encapsulados en una matriz de ganga.

La influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación de minerales de cobre puede manifestarse principalmente a través:

- Grado de consumo de ácido
- Cinética de disolución
- Grado de penetración de las partículas

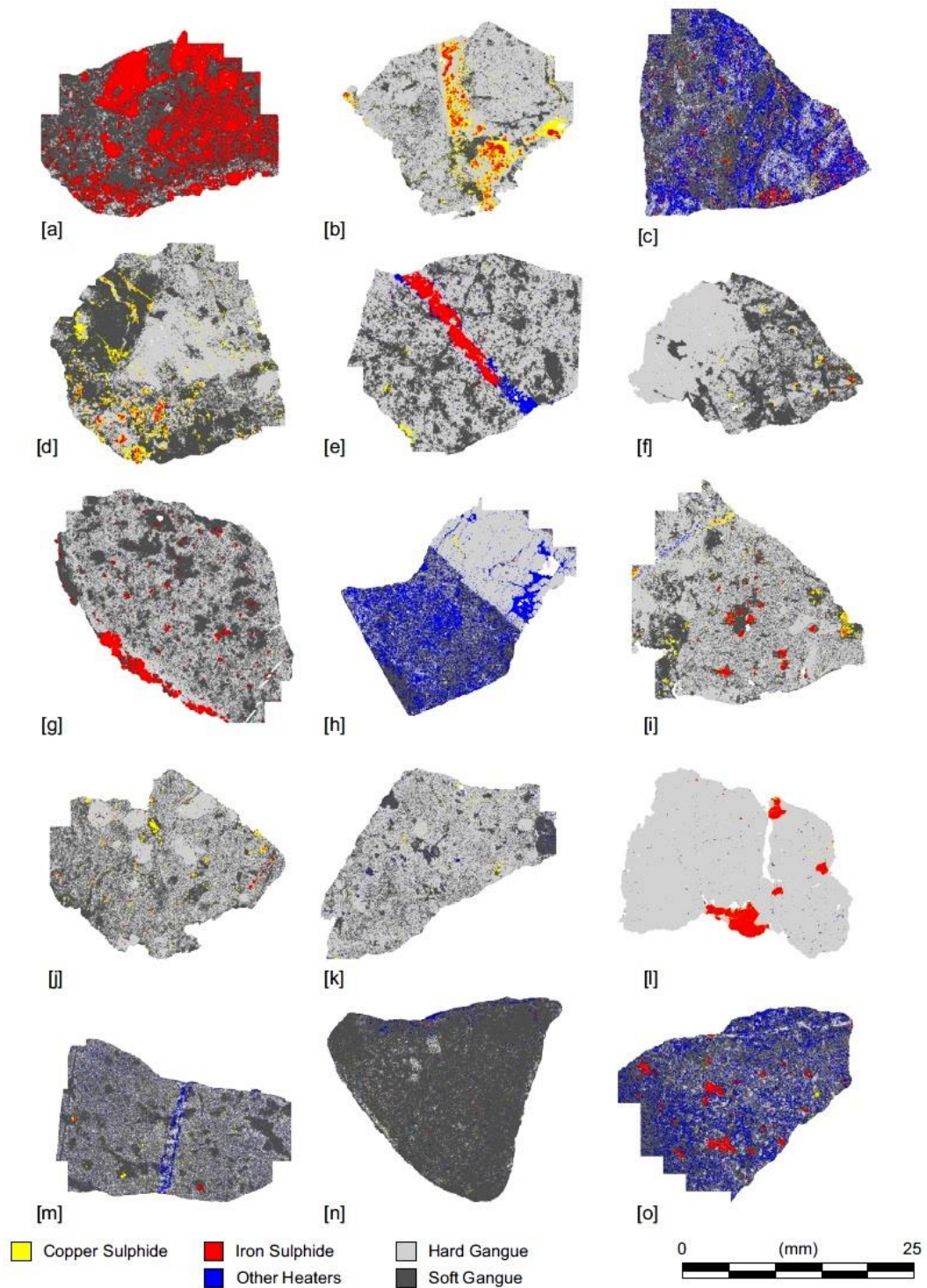


Figura 3.4. Fragmentos de minerales sulfuros de cobre asociados a ganga no metálica (Batchelor et al., 2016).

Por lo tanto, la lixiviación en el lecho de mineral consiste en un conjunto de reacciones heterogéneas, las cuales ocurren en la interfase sólido-líquido involucrando varias etapas. Las principales etapas son:

- Resistencia del lecho del mineral: difusión del agente oxidante a través de la porosidad de la matriz rocosa.
- Resistencia de la partícula de mineral: difusión de reactivos en el interior del mineral.
- Resistencia del mineral sulfurado: reacción férrica de reactivo lixivante con sulfuro.

Además, el acoplamiento de distintos fenómenos durante la lixiviación de un mineral dificulta la comprensión y evaluación de esta operación. Por esta razón se distinguen micro-ambientes que ocurren en el interior de la roca, con el paso de la solución a través de una ganga porosa para alcanzar un grano mineralizado ocluido. A medida que avanza la solución, ésta puede ver totalmente alteradas sus condiciones originales e incluso inhibirse y/o detenerse totalmente su capacidad química lixivadora. A su vez están los macro-ambientes correspondientes a la reacción con la ganga en áreas extensas, que incluyen numerosos trozos de roca, a los que la solución no puede acceder. Ambos fenómenos pueden ocurrir independientemente o en conjunto, en todos los casos son causados por la ganga y son determinantes en un proceso de lixiviación (Domic, 2001).

3.2 Ganga disuelta o degradada por compuestos inorgánicos

Una serie de estudios reportados han tratado la disolución de los silicatos, en especial del cuarzo, en diferentes ámbitos de aplicación como es el caso de la interacción agua-roca, la migración de contaminantes en los acuíferos, transporte de nutrientes en los suelos, influencia en los ciclos geoquímicos y en la industria del petróleo para mejorar su extracción, entre otros.

Estos autores han estudiado el efecto de ciertos compuestos inorgánicos en la disolución de los silicatos. Los compuestos inorgánicos descritos por ellos fueron HCl, NaOH, agua destilada, agua de mar, HNO₃, NaCl y HF, entre otros (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Disolución de silicatos por compuestos inorgánicos reportados en la literatura.

Compuesto inorgánico	Mineral	Tiempo operación	T °C	Área BET (m ² /g)	Constante cinética (mol/m ² s)	Referencias
<i>HCl</i> 4 mol/dm ³ pH 4	Muestra con ≥ 99.6% cuarzo, tamaño: 0.2-2.6 μm	1 hora 3 min	25	2.09-2.67	-	House y Orr, 1992
<i>NaOH</i> 0.5 mol/dm ³ , pH 10.5 Fuerza iónica 0.01 mol/dm ³	Sílice amorfa (vidrio volcánico)	500 días	20	-	-	Kato y Kitano, 1968
<i>Agua destilada</i> pH 5.6	Tamaño: 325 malla Cuarzo	50 días	70	-	Cond ácidas: 10 ^{-15.3} mol/cm ² s Cond básicas: 10 ^{-17.8} mol/cm ² s	Knauss y Wolery, 1987
<i>Agua de mar</i> pH 7.5 <i>Buffers</i> 0.05m pH 1.4 a 11.8	Anortita Tamaño: 20-50 μm	12 días	25	0.5	-	Amrhein y Suarez, 1988
<i>Fluoruro</i> 0.05, 0.2, 0.5, 0.9 mM pH 3, 3.5, 5.5 <i>Oxalato</i> 0.1mM pH 4	Cuarzo Tamaño: 50 μm	1500 horas	25-30	0.31	1.1*10 ⁻³ -3.5*10 ⁻³	Berger et al., 1994
<i>Agua desionizada</i> pH 5.5						
<i>NaNO₃</i> 0.001M-1M pH 6.5						

Compuesto inorgánico	Mineral	Tiempo operación	T °C	Área BET (m ² /g)	Constante cinética (mol/m ² s)	Referencias
<i>Buffers:</i> <i>Acetato de amonio</i> 0.5mM pH5 2,4- <i>dinitrofenol</i> 0.1nM pH4.5 <i>Bicarbonato de K</i> 0.15mM pH 6.5 <i>HNO₃</i> 0.1 N pH 1.08	Plagioclasa: andesina, bitownita y oligolasa Tamaño: 150-75µm	340 horas y luego a 1800 horas	22	0.2	-	Oxburgh et al., 1994
<i>NaCl</i> 0.05-0.3m pH 2-12 <i>HCl</i> 30% pH 2-5 <i>NaClO₄</i> 0.1M <i>HCl</i> 0.01M	Cuarzo Tamaño: 1-0.15 mm Clorita Tamaño: 63-200µm Illita	8-36 horas 200 horas 2 semanas	25- 300 25 5-50	- - 0.12 130	10 ^{-12.8} - 2.5*10 ⁻⁹ -	Turpault y Trotignon, 1994 Dove, 1994 Brandt et al., 2002 Kohler et al., 2003
<i>NaOH</i> 0.01M pH 1.4-12.4 <i>NaF</i> 0.005m pH 2	Cuarzo K- feldespato Albita Tamaño: 50-100µm	300 horas 60 horas	50 y 100 25	0.945 0.955 0.846	-	Harouiya, Oelkers, 2004
<i>NaCl + H₂O desionizada</i> 0.05m pH 3-10 <i>HCl</i> 2M	Clorita	-	100- 275	5	1-7*10 ⁻¹²	Smith y Carroll, 2016
	Clinocloro	30 horas	25 30 40 50 60	-	-	Ross, 1967

Compuesto inorgánico	Mineral	Tiempo operación	T °C	Área BET (m ² /g)	Constante cinética (mol/m ² s)	Referencias
pH 2, I=0.25M NaCl	Illita Tamaño: 200- 500nm	1500-2200 horas	25	-	-	Bibi et al., 2011
H ₂ O desionizada	Cuarzo	-	80	-	1*10 ⁻¹¹	Blum, 1994

Uno de los minerales más resistentes a la disolución ha sido el cuarzo, es por esto por lo que se han realizado estudios de su cinética. Berger et al. (1994) estudiaron la cinética de disolución de los minerales de silicatos, los cuales dependen de la formación de complejos ácido-base en la superficie y de la interacción de solutos reactantes con estos complejos. El proceso de alteración en los sistemas naturales involucra reacciones mineral-fluido cerca del equilibrio químico. Al estudiar la velocidad de disolución de cuarzo a 25°C en agua pura y en soluciones que contienen sodio (Na) o plomo (Pb) a diferentes concentraciones de fuerza iónica y pH, el sodio fue encontrado absorbido en la superficie del cuarzo como un complejo externo. Con esto se logró que la velocidad de disolución aumentara, lo que fue explicado por un aumento en la fuerza iónica. Concluyeron que los electrolitos influyen en la velocidad de disolución de cuarzo. No reportaron los órdenes de magnitud de la velocidad de reacción.

Por otro lado, Dove (1994) sugirió que el mecanismo de disolución de cuarzo en soluciones de NaCl fue independiente de la temperatura y que la composición de la solución afecta la velocidad de disolución por cambios en las propiedades e interacciones del agua con las estructuras de la superficie del mineral.

Además, Kalinowski y Schweda (1995) estudiaron la cinética de reacción de minerales de silicatos en solución acuosa de NaOH y HCl a pH 1-4 y temperatura ambiente. La ecuación descrita por ellos fue: $R = k_{H^+} \cdot a_{H^+}^n$, a partir de la cual fueron determinadas las constantes cinéticas de velocidad (ver Tabla a continuación).

Mineral	k_{H^+} (mol · m ⁻² · s ⁻¹)	N	BET (m ² /g)
Moscovita	$1.7 \cdot 10^{-12}$	0.14	1.10
Flogopita	$3.4 \cdot 10^{-11}$	0.40	-
Biotita	$3.2 \cdot 10^{-10}$	0.61	-

Más tarde, Zhang y Luttge (2009) constataron que la disolución de los feldespatos ricos en calcio fue más rápida que en los feldespatos ricos en sodio y potasio. Esto se atribuyó al aluminio contenido en el interior de la estructura de los feldespatos. Realizaron un microanálisis en la superficie, en la cual mostraron una disolución preferencial del aluminio que se encontró confinado en las capas superiores de la estructura de los feldespatos y una capa amorfa en la superficie que resultó ser más por precipitación que por disolución.

En otro caso, Buss et al. (2008) describieron el proceso de meteorización ocurrido en el lecho de una roca de cuarzo-diorita en la localidad de Puerto Rico donde acoplaron los procesos de meteorización de minerales con la formación de fracturas y porosidad. En este caso, observaron que la oxidación de biotita indujo una fractura esferoidal, facilitando el flujo de fluidos que reaccionan con otros minerales, disolviendo plagioclasa y clorita, creando una porosidad adicional y eventualmente disolviendo hornblenda y gatillando la posterior precipitación secundaria de minerales.

Recientemente, Crundwell (2014) propuso un mecanismo de disolución de los silicatos. Clasificó al proceso de meteorización (“weathering”) como congruente o incongruente, lo que concuerda con lo expuesto por Terry (1983). Agregó que en la disolución congruente no hay formación de nuevas fases, mientras que en la disolución incongruente se formarían nuevas fases sólidas producto de la disolución, lo que implicaría la formación de una zona parcialmente lixiviada o una capa alterada. Uno de los primeros modelos propuestos para explicar la disolución de silicatos fue que la velocidad de disolución está controlada por la difusión de los iones a través de una capa de alteración. Estas capas alteradas fueron de varios Angstroms de grosor, observado en la superficie por XPS y otros estudios de caracterización, los cuales soportaron la observación de una cinética parabólica.

Otros estudios que se han realizado en el cuarzo han sido como la disolución es afectada en la superficie del mineral, a partir de la observación de diferentes estructuras formadas en la superficie del tipo “etching” (Tabla 3.2). Brantley et al. (1986) realizaron ensayos de “etching” en muestras de cuarzo para entender la naturaleza de la superficie del mineral y su influencia en las reacciones de disolución. Investigaron sitios activos consistentes en dislocaciones, “edges”, microfracturas, puntos de defectos, “kinks”, etc, o sea, la formación de “etch pits” en dislocaciones que afloran en la superficie del cuarzo. También, Knauss y Wolery (1987) determinaron la cinética de disolución de cuarzo a 70°C en función del pH y el tiempo. Lo que llevo a la aparición de “etch pits” desarrollados en los experimentos en soluciones alcalinas a pH > 8, en el cual la velocidad fue más alta.

House y Orr (1992) realizaron experimentos de disolución de una muestra de cuarzo con un contenido $\geq 99,6$ para investigar la dependencia del pH en la cinética. La dependencia observada se atribuyó a los cambios de especiación que ocurren en la superficie del cuarzo como resultado de las reacciones rápidas de ácido-base en los enlaces que cambian la distribución electrónica de la carga y dejan el enlace susceptible de ser atacado o “cleavage”.

Turpault y Trotignon (1994) determinaron que la velocidad de disolución de los minerales depende fuertemente del área superficial reactiva en contacto con el agua. En el caso de los filosilicatos como la biotita, la fuerte anisotropía estructural tiene que ser considerada en la interpretación de la velocidad de disolución v/s el área superficial total. La disolución de biotita en 0.1M HNO₃, a 24°C, en un tiempo de 1 a 5700 horas, fue selectiva, a partir de la observación directa por SEM de la superficie externa de las muestras alteradas. El SEM mostró que el proceso de alteración comenzó con una exfoliación del tipo “sheet edges”, generó una capa residual alterada con una zona externa compuesta por sílice amorfa. El Silicio fue liberado a bajas velocidades. La capa de alteración actuó como barrera de difusión que controla la lixiviación de los cationes móviles como K, Mg, Fe, Al. Esto causó que las velocidades de lixiviación de todos los elementos queden bajo el control del silicio liberado en la solución. Además, relacionaron la disolución de los iones componentes de los silicatos con las capas alteradas como “etch pits”, “cleavage”, “sheet edges”, en la superficie del mineral.

Gautier et al. (2000) estudiaron la relación entre el área superficial BET y la velocidad de disolución de cuarzo. Las reacciones de solución cambian significativamente la morfología de la superficie mineral, por lo que midieron la evolución de la morfología de los granos de superficie durante la disolución usando mediciones BET y observaciones SEM. Las mediciones BET aumentaron linealmente con la masa de cuarzo disuelto en un valor 5,6 veces más grande que la muestra inicial durante el curso de los experimentos. La mayor parte del aumento observado en las áreas superficiales BET durante la disolución consistió esencialmente en paredes de “etch pit” no reactivo, lo cual contribuye de manera despreciable a la disolución mineral. El desarrollo de “etch pit” es común en sistemas naturales, por lo que propusieron realizar análisis del área superficial geométrica para estimar la velocidad de disolución, ya que la formación y crecimiento de “etch pit” representan un mecanismo dominante en la disolución mineral.

Tabla 3.2. Mecanismos “Etching” reportados en la literatura.

Etchants	Minerales	Tiempo Etching	Defectos estructurales	Referencias
<i>HF, HCl, H₂O</i> 1:3:8	Plagioclasa pulida Albita Ortoclasa Sanidina	45 seg - 2 min 10 min 30 seg – 2 min 5-10 min	Exsolución, twins, dislocación, etch pits	Wegner et al., 1978
<i>HF, HNO₃, H₂O</i> 1:1:8	Ortoclasa	1 min	Pertitas con twinning, dislocación, etch pits	Wegner et al., 1978
<i>HF, HCl, conc. ácido cítrico</i> 1:1:1	Plagioclasa Ortoclasa Olivino Piroxeno Cuarzo mica	10 seg 2-5 seg 1-2 min 5-15 min 1-3 horas 24 horas	Tracks Perthites, dislocación, etch pits	Grossman et al., 1970 Wegner et al., 1978 Wegner y Christie, 1985

Etchants	Minerales	Tiempo Etching	Defectos estructurales	Referencias
			Dislocación, etch pits, canales, twins	
<i>HF</i> , <i>HNO₃</i> , <i>ácido acético</i> 1:1:1	Forestita piroxenos	15 seg – 5 min 5-15 min	Dislocación, etch pits Exsolución, dislocación, etch pits	Wegner y Christie, 1976 Wegner y Christie, 1985

Se ha visto que el HF es un ácido débil, pero que tiene la capacidad de atacar el cuarzo y así favorecer su disolución. Es así como, Hoshino y Nishioka (1999) revelaron que el mecanismo de reacción “etching” de óxido de silicio por moléculas de HF ocurre por la inserción de una molécula de HF en un enlace Si-O conducente a la disociación de la conexión Si-O.

Más tarde, Mitra y Rimstidt (2009) sugirieron que la disolución de sílice juega un rol importante en diferentes procesos tecnológicos. El HF es usado para grabar (“etching”) en cristales o vidrios de sílice y silicatos en la industria del vidrio, en la industria del sílex, en miromecanizado de superficies, en la creación de superficies congeladas para aplicaciones decorativas. “Frosted glass” está hecho por la técnica de “etching” en la superficie del vidrio en presencia de un catión como el amonio o potasio, el cual forma un precipitado fluorosilicato en la superficie y controla los patrones de etching.

Por otra parte, se ha usado la mezcla de HF-HCl desde hace mucho tiempo en la industria del petróleo, en la cual se usa una matriz acídica en la arenisca donde está este reservorio de petróleo para aumentar la velocidad de producción de este aceite por mejoramiento de la permeabilidad. Esto se consigue bombeando esta mezcla de ácidos dentro de la formación de la matriz rocosa y de modo de disolver la formación produciendo daño y así poder realizar las actividades de perforación. La mezcla de ácidos (“mud acid”) disuelve las partículas finas que están bloqueando los poros en la formación y con esto conseguir aumentar el diámetro de poro.

Asimismo, tiene aplicación en la industria de los semiconductores para la fabricación de los circuitos integrados. En este estudio usaron como fuente de fluoruro al HF (0.03M-3M) y NaF (0.01M-1M), para estos experimentos. Monitorearon el efecto del fluoruro, del pH y la temperatura en la velocidad de disolución del cuarzo. El pH fue ajustado con HNO₃. Estos experimentos batch se llevaron a cabo a 25°C. El mecanismo de reacción involucra un ataque coordinado de HF y H⁺ en el enlace Si-O donde el ion H⁺, actúa como ácido de Lewis, atacando el puente del átomo de O, mientras el F⁻ de la molécula de HF, actúa como base de Lewis, atacando el átomo de Si. Esto permite una redistribución de los electrones desde el enlace Si-O a la forma final de O-H y el enlace Si-FH, rompiendo el enlace Si-O. Entre pH 3.5 y 7, la velocidad de disolución de la sílice fue independiente del pH, pero aumentó significativamente bajo un pH 3.5, entonces la velocidad de disolución de cuarzo y sílice amorfa a pH 0 es más que un orden de magnitud,

más rápido que la velocidad de disolución a pH 3.5. El mecanismo de reacción que involucra un ataque coordinado de H_3O^+ , actúa como un ácido de Lewis, en un puente entre el átomo O y O final del agua actúa como una base de Lewis, en el átomo de Si. Esto resulta en una redistribución de electrones desde el puente de Si-O para formar dos especies de superficies de Si-OH (Mitra y Rimstidt, 2009).

Recientemente, Benedová y Leichmann (2016) estudiaron experimentalmente la anisotropía en la disolución de cuarzo y su rol en el flujo de migración en las rocas. Llevaron a cabo experimentos de disolución hidrotermal (cuarzo + agua destilada, a altas temperaturas, por 30 minutos) y disolución química (cuarzo + 40% HF, a temperatura ambiente, por 3 horas). La anisotropía de la disolución del cuarzo puede tener un efecto fuerte en la orientación de los granos de mineral y rocas que están sujetos a deformación frágil. Este tipo de disolución puede ayudar a la migración de fluidos a través del paso de fluidos a lo largo de grietas, “cleavage” y “twinning planes” en los granos de mineral.

Por lo tanto, estos estudios muestran que el HF afecta los enlaces de Si en la estructura de los silicatos, lo que lleva a que la disolución del cuarzo sea favorecida.

3.3 Ganga disuelta o degradada por compuestos orgánicos

Así como se han visto efectos en la disolución de los silicatos por compuestos inorgánicos, también se han reportado resultados por compuestos orgánicos (Lazo et al., 2017; Bennett, 1988). Varios autores han estudiado el efecto de ciertos compuestos orgánicos en la disolución de los silicatos. Los compuestos orgánicos descritos por ellos fueron ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido salicílico, ácido aspártico y sus sales, entre otros (Tabla 3.3).

Huang y Keller (1972) reportaron que los ácidos débiles mostraron ser cerca de 0.5 a 5 veces más rápido en la disolución de sílice que en agua, pero los ácidos fuertes aumentaron la disolución de silicio en cerca de un factor de 50. En el caso de la disolución de aluminio y hierro por acción de ácidos débiles fue 10 veces más que en agua, mientras que por ácidos fuertes fue más de 1000 veces que lo que se disuelve en agua. En presencia de ácidos orgánicos, la concentración de aluminio y hierro fue alta, esto se produjo debido a la formación de un complejo estable Al-orgánicos o quelatos en la solución. Además, la extracción de aluminio desde los sitios tetrahedrales producto de la disolución por ácidos orgánicos implicó la ruptura del tetraedro de silicio de los minerales y esto aceleró la aparición de silicio en solución. Aclaran que el silicio no se compleja. Por otro lado, el potasio y el sodio fueron altamente solubles en agua, por lo que no se complejaron en presencia de estos ácidos. Mientras que, la disolución de Calcio y Magnesio con respecto al Si fue mejor en presencia de ácido aspártico debido a la formación del complejo Ca-aspartato. En el proceso de meteorización natural de los aluminio-silicatos, el sodio, potasio y también el calcio y el magnesio son móviles y liberados fácilmente a la solución, mientras que el aluminio y el silicio son comparativamente menos solubles y móviles, por lo que la razón de Al/Si solubilizado es uno de los parámetros característicos para medir los procesos de meteorización. En agua la razón molar de Al/Si es 1/10, esto confirma la relativa inmovilidad del aluminio en agua de lluvia. En los sistemas con ácidos orgánicos, el comportamiento de la disolución depende de la propiedad de complejación de estos ácidos con los elementos catiónicos presentes en los silicatos.

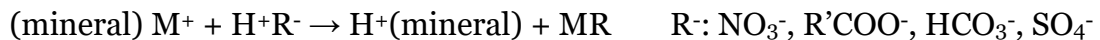
En otro caso, Drever y Stillings (1997) propusieron que los ácidos orgánicos y sus aniones pueden afectar la velocidad de meteorización de minerales por al menos tres mecanismos:

- Cambiando la velocidad de disolución lejos del equilibrio a través de la disminución del pH de la solución o formando complejos con los cationes en la superficie del mineral.
- Afectando el estado de saturación de la solución con respecto al mineral.
- Afectando la especiación de los iones en solución como el Al^{+3} y que ellos mismos afecten la velocidad de disolución.

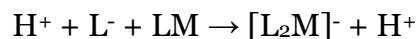
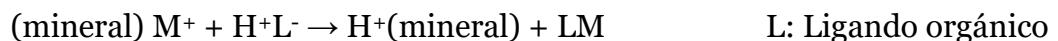
En la naturaleza el proceso de meteorización ocurre a $25^{\circ}C$ y en un rango de pH de 4-7.

Por lo tanto, se pueden distinguir dos mecanismos de disolución: químico o inorgánico y los orgánicos y/o por microorganismos generadores de ácidos orgánicos.

Uno de ellos, es la degradación química de las rocas que puede ocurrir por los procesos de acidólisis o complejólisis. La acidólisis de minerales involucra la solubilización de los constituyentes de la roca en forma ionizada y la actividad más importante es la ejecutada por el protón.



Mientras que la complejólisis corresponde al proceso de formación de complejos metal soluble-orgánico o metal-quelante orgánico donde el complejo o agente quelante son producidos por los microorganismos y el metal es removido desde la roca o mineral. Los compuestos quelantes producidos por los microorganismos son ácidos orgánicos, fenoles, sideróforos, entre otros.



El otro corresponde a la disolución de la ganga no metálica producto de dos tipos de microorganismos: los que solubilizan los minerales por el ataque directo enzimático y los que promueven la disolución de minerales a través de la secreción de sus metabolitos (Mattey, 1992; Horiuchi et al., 2002; Okino et al., 2005; Sauer et al., 2008).

Tabla 3.3. Disolución de silicatos por compuestos orgánicos reportados en la literatura.

Compuesto orgánico	Mineral	Tiempo de operación	Área BET (m ² /g)	Constante cinética (mol/m ² s)	T °C	Referencias
<i>Acetato de Na</i> 0.15m pH 7.64 <i>Oxalato de Na</i> 0.075m pH 6.87 <i>Propionato de Na</i> 0.15 y 0.075m pH 7.74 y 7.14 <i>Malonato de Na</i> 0.075m pH 8.25 <i>Ácido Acético</i> 0.15m pH 2.77 <i>Ácido Oxálico</i> 0.075m pH 1.48	Feldespató potásico	340 horas (14 días)	-	-	25	Stoessell y Pittman, 1990
Concentración de 0.01M de: <i>Ácido Acético</i> <i>Ácido Aspártico</i> <i>Ácido Salicílico</i> <i>Ácido Tartárico</i>	Olivino Augita Muscovita Labradorita Microclina Tamaño: 297-149µm	21 días	-	-	25	Huang y Keller, 1970
<i>Ácido Oxálico</i> 0.5M <i>Ácido Cítrico</i> 0.5M <i>Glicina</i> 0.5M	Olivino, epidota, turmalina, hornoblenda, biotita, microclina Tamaño: 0.2-0.1mm	30 días	-	-	27	Varadachari et al., 1994

Compuesto orgánico	Mineral	Tiempo de operación	Área BET (m ² /g)	Constante cinética (mol/m ² s)	T °C	Referencias
<i>Ácido Salicílico</i> 0.01M						
<i>Ácido Oxálico</i> 0.5M pH 5 <i>Ácido Cítrico</i> 0.5M pH 1 <i>Glicina</i> 0.5M pH 2.3 <i>Ácido Salicílico</i> 0.01M pH 5.6	Olivino, epidota, turmalina, hornoblenda, biotita, microclina Tamaño: 0.2-0.1mm	30 días	-	-	27	Barman et al., 1992
<i>Oxalato de Na</i> 0.05 y 1 mM pH 4, 5, 7 y 9	Oligoclasa	1600 horas	-	-	22	Mast y Drever, 1987
Concentración de 0.01M de: <i>Ácido Acético</i> <i>Ácido Aspártico</i> <i>Ácido Salicílico</i> <i>Ácido Cítrico</i>	Plagioclasa	24 días	-	-	25	Huang y Kiang, 1972
Concentración de 0.01M de: <i>Ácido Tartárico</i> <i>Ácido Aspártico</i> <i>Ácido Salicílico</i> <i>Ácido Cítrico</i>	Arcillas Caolinita Illita	102 días	-	-	25	Huang y Keller, 1971

Compuesto orgánico	Mineral	Tiempo de operación	Área BET (m²/g)	Constante cinética (mol/m²s)	T °C	Referencias
<i>Ácidos Tánicos</i>						
<i>Ácido Oxálico y Catecol</i> 100mM	Bitownita, labradorita, albita, cuarzo Tamaño: 125-250 μm	10 días	0.051- 0.077	10 ^{-6.16} 10 ^{-8.18} 10 ^{-9.30} 10 ^{-9.48}	22	Welch y Ullman, 1996
<i>Ácido fúlvico</i> 0.1%, 0.2%, 0.025% wt/vol pH 2.8, 3.3, 2.5	Clorita <45μm Biotita <2-45μm	312 horas	-	-	25	Kodama et al., 1983
0-0.5 M de: <i>Ácido Oxálico</i> <i>Ácido Cítrico</i>	Minerales de Arcilla	15 días	-	-	25	Kong et al., 2014
<i>Ácido Oxálico</i> 0.2M	Biotita Flogopita Muscovita Microclina	24 horas	-	-	25	Tu et al., 2007
Concentraciones 0.4, 0.8, 1, 5, 10, 20 mM de: <i>Ácido Cítrico</i> <i>Ácido Oxálico</i> <i>Ácido Málico</i>	Caolinita	1600 horas	-	-	25	Wang et al., 2005

Compuesto orgánico	Mineral	Tiempo de operación	Área BET (m²/g)	Constante cinética (mol/m²s)	T °C	Referencias
<i>Acido Oxálico</i> 0-8 mM pH 3-7	Microclina Albita Oligoclasa Andesina Bitownita Tamaño: 75-100µm	230-800 horas	0.2-0.16	Cond ácidas: 1.5*10 ⁻¹⁵ Cond básicas: 9*10 ⁻¹⁶	25	Stillings et al., 1996
Concentración 100µM, 1mM de: <i>Acetato, propionato, oxalato, piruvato, citrato, 2-ketoglutarato, succinato</i>	Plagioclasa: bitownita y labradorita Tamaño: 125-250µm	160-450 horas	0.071-0.077	Cond ácidas: 1.3*10 ⁻⁸ Cond neutras: 1*10 ⁻¹¹	22	Welch y Ullman, 1993

3.4 Justificación del Proyecto

A partir de los antecedentes bibliográficos anteriores se ha podido notar que en los últimos años la industria minera ha tenido mayor interés en buscar mejoras en las tecnologías hidrometalúrgicas para los minerales de cobre de baja ley, debido principalmente a que la mineralogía de los minerales se vuelve cada vez más complejas, por lo cual, es más difícil recuperar las especies mineralógicas de interés (Watling, 2013).

Varios autores están interesados en mejorar la recuperación de cobre a partir la lixiviación con ácido sulfúrico, pero probando otros oxidantes distintos al ion férrico (Shiers et al., 2017). Sin embargo, no existen estudios que hagan referencia al comportamiento de la ganga no metálica con los minerales sulfurados de cobre.

En el caso de depósitos con minerales de baja ley (ROM) o en pilas de lixiviación, los minerales sulfurados de cobre, que son los de interés, se encuentran asociados a la matriz de ganga no metálica, compuesta principalmente por silicatos y/o carbonatos. Esta asociación hace que los minerales sulfurados de cobre como la calcopirita, no estén accesibles y expuestos a la solución lixivante, lo que afecta el porcentaje de recuperación de cobre (Watling et al., 2014; Deng et al., 2013; Batchelor et al., 2016).

Se plantea estudiar como las transformaciones físicas y químicas que sufre la ganga durante la lixiviación de un mineral, afectan la velocidad de disolución del cobre. Este conocimiento permitirá desarrollar estrategias de pretratamiento químico con miras a mejorar la lixivabilidad del cobre.

3.5 Hipótesis de Trabajo

La cinética de disolución del cobre durante la lixiviación de minerales sulfurados es influenciada favorablemente por las transformaciones físicas y químicas que ocurren en la ganga no metálica.

3.6 Objetivos

3.6.1 *Objetivos Generales*

Estudiar las transformaciones físicas y químicas que sufre la ganga no metálica durante la lixiviación de un mineral sulfurado de cobre y como afectan la cinética de disolución del cobre, a través de un pretratamiento químico inorgánico.

3.6.2 *Objetivos Específicos*

- Desarrollar una metodología para caracterizar las transformaciones físicas y químicas que ocurren en las especies de ganga durante la lixiviación química.
- Definir métodos de pretratamiento químico.
- Evaluar el efecto de diferentes métodos de pretratamiento del mineral sobre la lixiviabilidad.
- Comparar la eficiencia y cinética en la recuperación de cobre en los experimentos de lixiviación con y sin pretratamiento.

4 METODOLOGÍA

De acuerdo con los objetivos planteados, se propone la siguiente metodología:

4.1 Obtención de la muestra de cabeza

4.1.1 *Selección de muestra representativa*

A partir de una muestra de mineral de 20Kg de cobre se realizará un muestreo representativo y homogéneo por el método de roleo y cuarteo. Este método consistirá en depositar sobre una manta las submuestras, se mezclarán y se irán cuarteando en forma de X, seleccionando 2 secciones opuestas que nuevamente serán mezcladas y cuarteadas, hasta obtener una cantidad aproximadamente de 500 g y que corresponderá a la muestra problema.

4.1.2 *Tamizaje de la muestra*

Se realizará un tamizaje manual a partir de la serie de mallas ASTM (malla N°4 a N°200) para obtener una granulometría correspondiente a -9,5mm +4,75mm de partículas de roca.

4.2 Técnicas de caracterización mineral

Las muestras de mineral, tanto de cabeza como tratadas, serán analizadas para determinar su mineralogía de mena y ganga, las texturas de la superficie y el contenido de los elementos químicos de interés por las técnicas de caracterización definidas (Chardon et al., 2006).

4.2.1 *Análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica (AAS)*

Determina la concentración en mg/L de los elementos químicos contenidos. Las muestras fueron analizadas por Geomet Santiago.

4.2.2 *Análisis mineralógico por difracción de rayos X (XRD)*

Identifica la composición mineralógica de una muestra cristalina. Los resultados de la muestra de cabeza fueron reportados por el Departamento de Física (FCFM, UChile), según su abundancia mineral (determinada en porcentaje en peso) y calculados, a través de un refinamiento matemático Rietveld. Mientras que las muestras tratadas fueron analizadas por el Laboratorio de Análisis de Sólidos (LAS) de la Universidad Andrés Bello.

4.2.3 *Análisis petrográfico*

Consiste en la descripción de cortes de roca por análisis a partir de la observación microscópica. Se usará luz reflejada para el estudio de minerales opacos a través de cortes pulidos, y luz transmitida para el análisis de minerales traslúcidos a partir de cortes transparentes. Para la obtención de dichos cortes, pulidos y transparentes, las muestras fueron cortadas siguiendo el procedimiento del esquema de la Figura 4.1. De acuerdo con esto, se confeccionaron 4 cortes transparentes correspondientes a imágenes especulares de 4 cortes pulidos.

Los cortes petrográficos fueron analizados por el departamento de Geología de la Universidad de Chile.

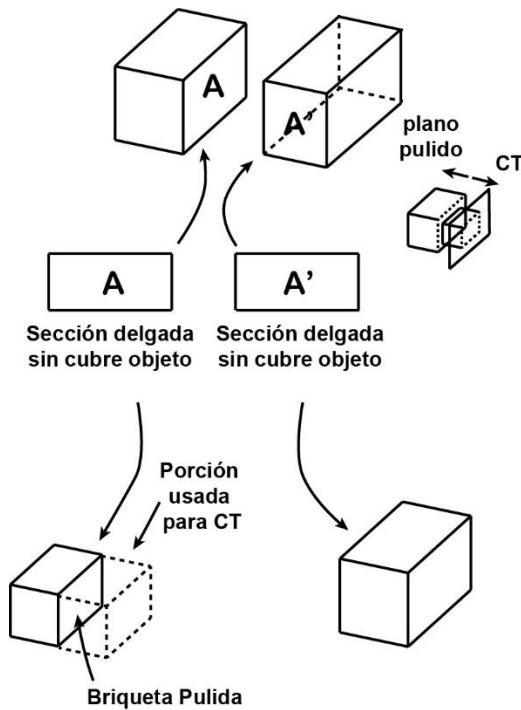


Figura 4.1. Esquema de cortes transparentes y pulidos de roca a partir de una misma muestra (Fuentes y Muñoz, 2017)

4.2.4 Análisis mineralógico de alta definición por Qemscan

Entrega información textural detallada de las fases minerales presentes, y es particularmente útil, para conducir el análisis de liberación, permitiendo cuantificar los granos expuestos a la superficie, y los que son lixiviables. Además, permite identificar las asociaciones y encapsulamiento de los minerales de cobre en la matriz de ganga. El modo de lectura es a partir del recorrido de un haz de electrones por toda la muestra, en forma rápida, para ubicar cada partícula en un mapa coordinado bidimensional. La superficie completa de cada partícula es recorrida en una grilla regular de espaciamiento pequeño.

Esta técnica permite cuatro modos de análisis:

Bulk Mineralogical Analysis (BMA): consiste en el barrido lineal de la superficie de una briqueta pulida con un haz de electrones, cuyo objetivo es generar Rayos-X característicos de cada mineral para ser identificados y clasificados dentro de la lista de especies minerales QEMSCAN (SIP File). Es un análisis cuantitativo de mineralogía modal ó de “roca total” muy robusto, debido al gran número de espectros de Rayos-X que se analizan y al hecho que se cubre toda la superficie de la briqueta con el análisis. El resultado del procesamiento de los datos de este análisis es el porcentaje en peso de los minerales identificados en la muestra. Dependiendo del estándar de preparación y análisis de muestra, el BMA puede permitir determinar contenidos de cobre por especie y distribución del aporte de cobre por especie. Estos datos con contrastados con resultados

de ensayos químico que se obtienen del análisis de submuestras tomadas durante el proceso de rifleo para la preparación de la briqueta pulida. La reconciliación con análisis químico incluye Cu Total y Fe Total y, en los casos que el protocolo de preparación lo permita, y que la concentración del elemento de interés sea suficiente, se incluye el Azufre Total y/o el Mo (ver Figura 4.2.a).

Particle Mineral Analysis (PMA): es un mapa de partículas que se obtiene del barrido mediante un haz de electrones según área sobre la superficie de la briqueta pulida. Generalmente se analiza una parte de la superficie de la briqueta. El objetivo es identificar y/o cuantificar la mineralogía presente en las partículas, las asociaciones entre distintas especies mineralógicas, además de la posibilidad de obtener información sobre liberación de cualquier especie mineralógica presente en la muestra, tamaños, distribución de tamaños u otro de carácter textural. La reconciliación con análisis químico incluye Cu Total y Fe Total y, sólo en los casos que sea pertinente, se incluye análisis de Mo (ver Figura 4.2.b).

Specific Mineral Search, SMS: Consiste en el barrido de toda o una parte de la superficie de la briqueta pulida, para obtener el mapa mineralógico de las partículas que contienen minerales específicos definidos previamente en la búsqueda, por ejemplo, sulfuros. Se analizan únicamente los fragmentos que contienen determinados minerales, con el objetivo de obtener información confiable respecto de grado de liberación, asociaciones de minerales, tamaños, distribución de tamaños u otro de carácter textural. La distinción que se efectúa en los parámetros de medición está dada por el brillo de electrones retroproyectados (BSE), que permite distinguir las especies de mena de las de ganga, recogiendo únicamente la información de las partículas que contienen los minerales de interés (ver Figura 4.2.c).

Field Scan: Es un barrido mediante un haz de electrones para obtener imágenes de falso color que evidencien información acerca de la composición mineralógica, textura y asociaciones entre diferentes especies (ver Figura 4.2.d).

Para el análisis Qemscan se requiere el montaje de las muestras en briquetas pulidas (block). La preparación requiere una masa entre 50 a 100 gramos de muestra pasando por procesos de rifleo, adición de grafito, desaglomerado, montaje, backfill, desbaste, pulido, QA/QC y baño de carbón. Con esto se obtiene una briqueta pulida cuya superficie es representativa de los 50 a 100 gramos de muestra a analizar.

Las muestras para análisis corresponden a la inicial de cabeza, las obtenidas por el pretratamiento químico y las procedentes del proceso de lixiviación ácido-férrica. Este trabajo fue realizado por la Unidad de Equipamiento Científico (Maini) perteneciente a la Universidad Católica del Norte.

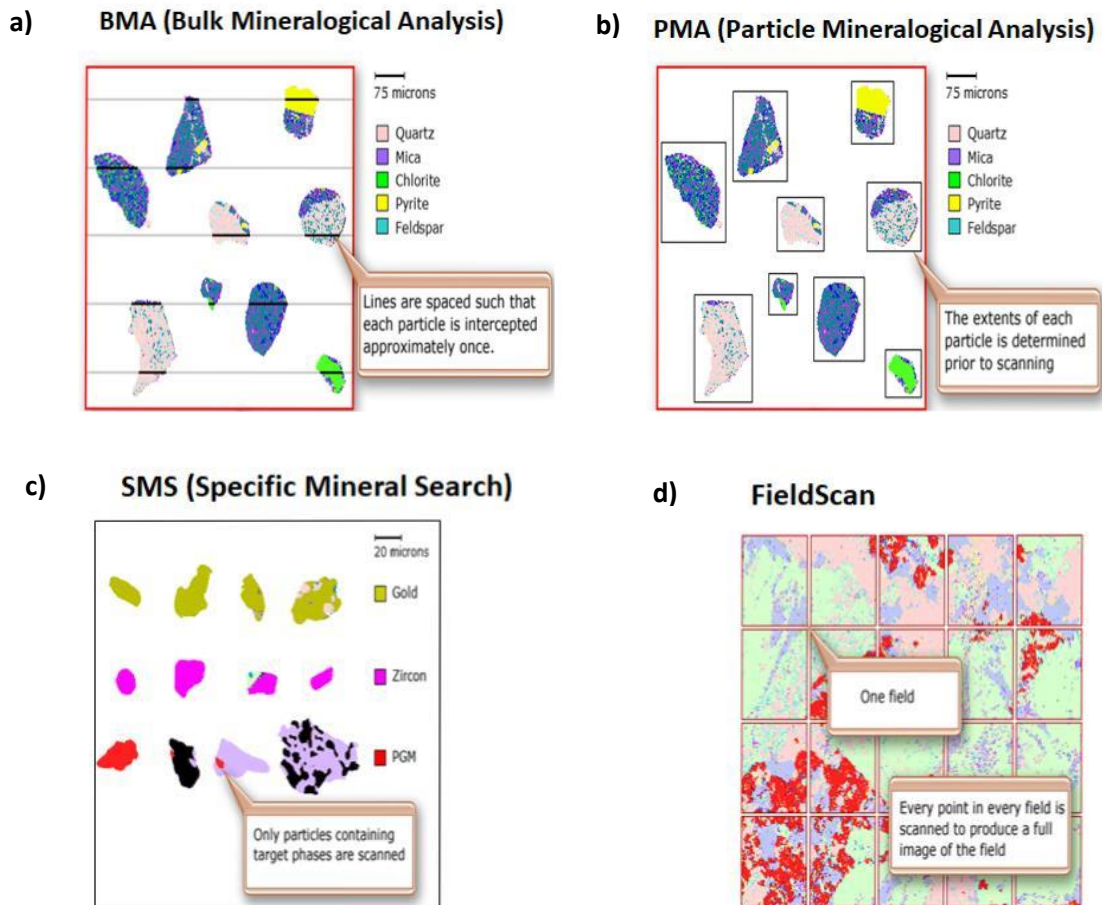


Figura 4.2. Modos de Análisis Qemscan: a) BMA, b) PMA, c) SMS, d) FieldScan (Maini, 2019).

4.2.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Permite la caracterización morfológica, estructural y de composición de la superficie mediante imágenes con distinto grado de resolución. Las imágenes de la superficie de una muestra son adquiridas mediante la interacción con un haz de electrones. Es posible analizar las emisiones de electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE), fotones con energía en el rango de los rayos X (EDX) y fotones con energías en el rango visible del espectro. Entrega información sobre la morfología superficial de la muestra mientras que BSE permite conocer la distribución de elementos químicos en la muestra. Las muestras de cabeza, pretratadas y lixiviadas fueron analizadas por el laboratorio de microscopía Electrónica de Barrido perteneciente a la Facultad de Odontología de la Universidad de Chile.

4.2.6 Análisis BET y BJH

Registra los cambios en el área específica y volumen total de poro producto de los experimentos de pretratamiento y lixiviación. BET comprende el área externa y área de poro para determinar el área superficial específica total en m²/g. Por otro lado, el análisis BJH de tamaño de poro determina el área de poros y volumen de poro específico por medio de técnicas de adsorción y desorción, caracterizando la distribución del tamaño de poros independiente del área externa a través del tamaño de partícula de la muestra. Las muestras de cabeza, pretratadas y lixiviadas fueron analizadas por el laboratorio de Catálisis perteneciente al departamento de IQBM de la Universidad de Chile.

4.3 Pretratamiento Químico

Esta etapa consiste en seleccionar un agente lixivante a utilizar para el proceso de pretratamiento químico de las muestras de mineral.

En el capítulo Estado del Arte se mostraron varios estudios (Tabla 3.1, 3.2 y 3.3) en que se empleaban ácidos inorgánicos y orgánicos para tratar los silicatos para distintos usos. En base a esto, se seleccionaron los compuestos descritos en la Tabla 4.1, para ser probados como posibles agentes lixiviantes para la etapa de pretratamiento de las muestras.

Tabla 4.1. Listado de soluciones lixiviantes

Compuestos Inorgánicos	Concentraciones Preparadas
Ácido Sulfúrico	0.1M
Disulfato de Amonio	de 10 g/L
Hidróxido de Sodio	de 1mM, 10 g/L
Ácido Fluorhídrico	0.1M, 1M
Fluoruro de Sodio	0.005M, 0.1M, 1M
Fluoruro de Amonio	de 0,1M
Compuestos Orgánicos	Concentraciones Preparadas
Ácido Oxálico	
Ácido Cítrico	
Ácido Tartárico	0.1M, 1M
Ácido Acético	

Fuente: Sanna et al., 2014; Kohler et al., 2003; Mitra y Rimstidt, 2009; Harouiya y Oelkers, 2004; Lazo et al., 2017.

Con el objeto de seleccionar el agente lixivante más idóneo a utilizar durante la etapa del pretratamiento se realizarán ensayos preliminares con las tres metodologías descritas a continuación.

4.3.1 Experimentos en Matraces Agitados

Para probar la relación S/L se realizarán ensayos en matraces agitados. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se agregarán 0,5 g y 5 g de mineral en polvo más 200 ml de los diferentes agentes lixiviantes listados en la Tabla 4.1 a diferentes concentraciones. Los matraces se taparán con parafilm y se incubarán en un *shaker* a temperatura ambiente con una velocidad de agitación de 200 rpm, en operación *batch* por un período de 25 días (Figura 4.3). Al término de cada experimento, la pulpa de cada matraz se filtrará, separando la fase sólida y líquida. Luego se tomarán 50ml de solución clarificada de cada matraz para analizar los elementos de interés por absorción atómica (AAS): Cu, Fe, Ca, Mg, Na, K, Si, Al.



Figura 4.3. Matraces agitados (Laboratorio Biohidrometalurgia, 2018).

4.3.2 Experimentos de “Etching” Selectivo

A partir de briquetas de una sección pulida de partículas de mineral sólido se realizará un ataque químico por frotamiento (empleando un algodón impregnado con el ácido que se pasará sucesivamente por la superficie pulida) y por contacto con gotas de solución a diferentes concentraciones (15M, 10M, 6M, 1M, 12M, 8.5M, 3M y 0.5M) y diferentes tiempos (5', 15', 25', 1 hora). Luego de un tiempo de exposición al ataque la briqueta deberá ser lavada con agua y secada con un chorro de alcohol y aire caliente. Finalmente, se registrará el antes y después del ataque con imágenes del mineral sólido. Las imágenes serán tomadas en un microscopio estereoscópico y procesadas en un software de adquisición de imágenes Leica LAS EZ. Esto permitiría revelar microestructuras en la muestra como grietas, inclusiones, fases, poros, límites de grano, zonas deformadas, entre otras que se logren identificar.

4.3.3 Experimentos en cortes petrográficos

Posterior a la caracterización petrográfica de las muestras de cortes transparentes y pulidos descritos anteriormente, cada corte se someterá al ataque ácido a distintas concentraciones (0.005M, 0.1M, 0.2M, 0.5M, 1M) y diferentes tiempos (1', 5', 15', 25', 45', 1 hora) para observar cómo este afecta la morfología de la superficie y las fases minerales mediante un microscopio de luz polarizada con modalidad de luz transmitida y reflejada. Esto servirá para comparar las características mineralógicas posteriores al ataque ácido con las del estado inicial de las muestras, y así identificar posibles cambios en los minerales de mena y ganga.

4.4 Efecto del Pretratamiento en la Lixiviación de Cobre

4.4.1 Columnas diferenciales de lecho inundado

Tanto los experimentos de pretratamiento y lixiviación ácido-férrica se llevarán a cabo en columnas diferenciales de lecho inundado con agitación mecánica uniforme (Figura 4.4). Este método permitirá asegurar que todos los fragmentos de mineral se encuentren en contacto con la solución lixiviante y sin la presencia de gradientes de concentración, a una temperatura de 30°C, manteniendo el Eh en un valor superior a 500 mV v/s Ag/AgCl. Para ello, se adicionará peróxido de hidrogeno al 30% para regenerar el Fe(III) presente en la solución lixiviante de cada unidad. Durante el experimento se agregará ácido para mantener las condiciones de iso-pH deseadas (Vargas et al, 2016). Cada unidad de lixiviación contendrá 500 g aproximados de mineral sulfurados de cobre de baja ley, el cual se encuentra en forma de granos, con tamaño de partícula entre -9,5mm +4,75mm y sumergidos en 3 litros de solución lixiviante.

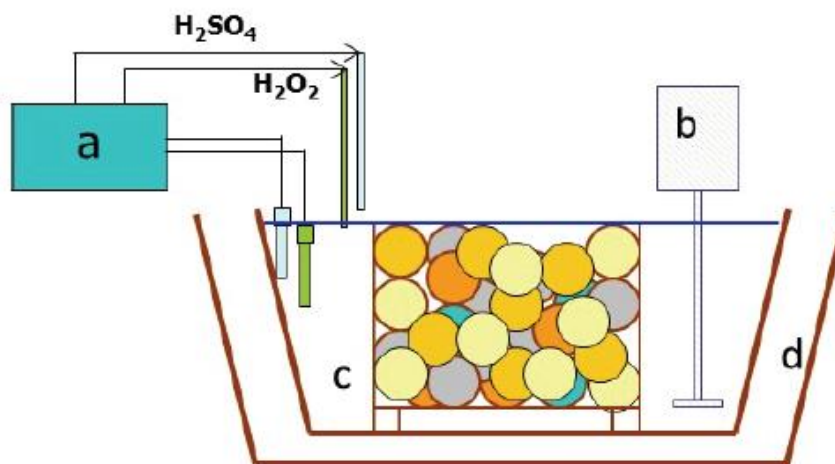


Figura 4.4. Montaje experimental de una columna diferencial de lecho inundado, correspondiente a una unidad de lixiviación (Vargas et al., 2016).

4.4.2 Pretratamiento más lixiviación ácido-férrica

Como pretratamiento, la muestra mineral se lixiviará en una solución de 4g/L de HF equivalente a una concentración de 0,2M por un periodo de 15 días (360 horas). Luego, se lavarán las partículas de mineral de cada unidad de lixiviación y serán secadas por 24 horas. Estas mismas muestras de mineral se dispondrán nuevamente para seguir experimentos de lixiviación con agente oxidante, con 3g/L de Fe^{3+} y 10g/L de ácido sulfúrico equivalente a una concentración de 0,2M durante 10 días (240 horas). Tomando ambos experimentos, tanto pretratamiento con HF más la lixiviación ácido-férrica, un tiempo operación total de 25 días.

4.4.3 Lixiviación Ácido-Férrica sin pretratamiento

Para los experimentos de lixiviación se utilizará una muestra de mineral sumergidas en 3g/L de Fe^{3+} como agente oxidante y 10g/L de H_2SO_4 equivalente a una concentración de 0,2M durante 10 días (240 horas), al mineral inicial sin pretratamiento con HF.

4.4.4 Evaluación de la eficiencia del sistema

Para poder evaluar el efecto del pretratamiento en la lixiviación del cobre se analizarán las muestras sólidas y líquidas al término de la lixiviación. En las muestras solubles y filtradas obtenidas del post-lixiviado con y sin pretratamiento se medirán las concentraciones de los iones presentes en solución, tales como Cu, Fe, Al, Ca, Mg y Si. Esto permitirá estimar el porcentaje de disolución de la ganga no metálica y el porcentaje de extracción de cobre. A partir del ripio post-lixiviado con y sin pretratamiento se realizarán observaciones a través de imágenes SEM para determinar el efecto del pretratamiento sobre la superficie del mineral. Además, estas partículas post-lixiviadas serán montadas en cortes pulidos y transparentes para estudiar petrográficamente el efecto que tuvo el pretratamiento en los minerales opacos y transparentes sobre su mineralogía y texturas.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterización inicial de la muestra

Para conocer la mineralogía, textura y fases minerales, es necesario analizar inicialmente una muestra representativa del mineral en estudio. Esto se lleva a cabo mediante diferentes técnicas de caracterización mineral para complementar y validar los resultados obtenidos por cada una de ellas. Se presenta a continuación la caracterización química y mineralógica realizada a la muestra sólida de mineral antes de ser sometida a pretratamiento y lixiviación.

Se realizó análisis químico por AAS a una muestra representativa del mineral a lixiviar. La caracterización de la muestra de cabeza se reporta en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición porcentual de la muestra de cabeza

Muestra sólida	Cu T (%)	Fe (%)	Ca (%)	Al (%)	Mg (%)	K (%)	Na (%)	S (%)	Si (%)	SiO₂ (%)
Cabeza										
-9,5mm	0,92	1,92	0,57	4,47	0,04	1,93	0,43	2,91	36,6	78,3
+4,75mm										

Fuente: Geomet (2017)

También en la Tabla 5.1, se observa que los elementos analizados corresponden a un 49,79% del total de la muestra. El resto de los elementos pueden ser deducidos de la composición de especies mineralógicas y del análisis elemental por XRD, presentada en la Tabla 5.2. Estos elementos corresponden principalmente a: oxígeno (O) alrededor de un 40% (debido a la presencia de silicatos), hidrogeno (H) 0,1% y aproximadamente un 10% amorfo.

La composición mineralógica de la muestra por difracción de rayos X determinó la presencia de 4 minerales predominantes: cuarzo, anhidrita, illita y muscovita (ver Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Porcentaje de especies minerales en las muestras por XRD

Nombre Compuesto	Formula	Análisis Cuantitativo - Rietveld
Cuarzo, syn	SiO ₂	0,88%
Anhidrita, syn	CaSO ₄	9,71%
Illita-2M1 [NR]	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	22,21%
Moscovita-2M1, V-rich	K(Al,V) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	67,20%

Fuente: Departamento de Física, FCFM, UChile (2017)

Además, se realizó una descripción microscópica de cortes pulidos y transparentes del mineral de cabeza y se observó que los principales minerales de ganga de alteración corresponden a cuarzo, sericita y, de manera subordinada, arcillas. La mineralización compone hasta un 7% del total de la roca y está formada por pirita, calcosina, covelina y bornita. Se distinguieron al menos 3 tipos de vetillas en los cortes: 1) vetillas continuas e irregulares rellenas principalmente de cuarzo de distinta granulometría, con pequeños porcentajes de sericita, mineralización de pirita y en menor medida, calcosina y covelina; 2) vetillas discontinuas e irregulares rellenas de cuarzo y pirita, y, en menor medida, calcosina y covelina; 3) vetillas discontinuas e irregulares rellenas por mineralización, la que corresponde principalmente a pirita, y en menor medida, a calcosina, covelina y bornita.

Específicamente se visualizaron en la Figura 5.1(b y c) y 5.2(b y c). En la Figura 5.1(b) se observa una vetilla con relleno de cuarzo y algo de sericita, mientras que en 5.1(c) una vetilla con mineralización de pirita, calcosina y covelina. En tanto en la Figura 5.2(b) se muestra una vetilla discontinua con relleno de sulfuros principalmente y en 5.2(c) una mineralización de pirita y calcosina.

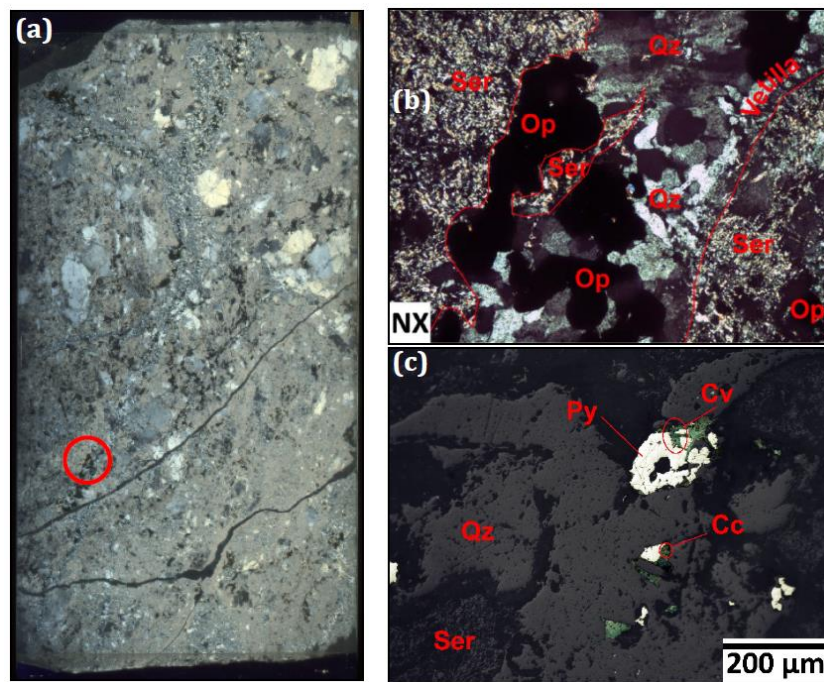


Figura 5.1. Análisis petrográfico de la muestra de cabeza a) escaneo sección transparente a nicoles cruzados; b) microfotografía a nicoles cruzados; c) microfotografía a nicoles paralelos (Fuentes y Muñoz, 2017).

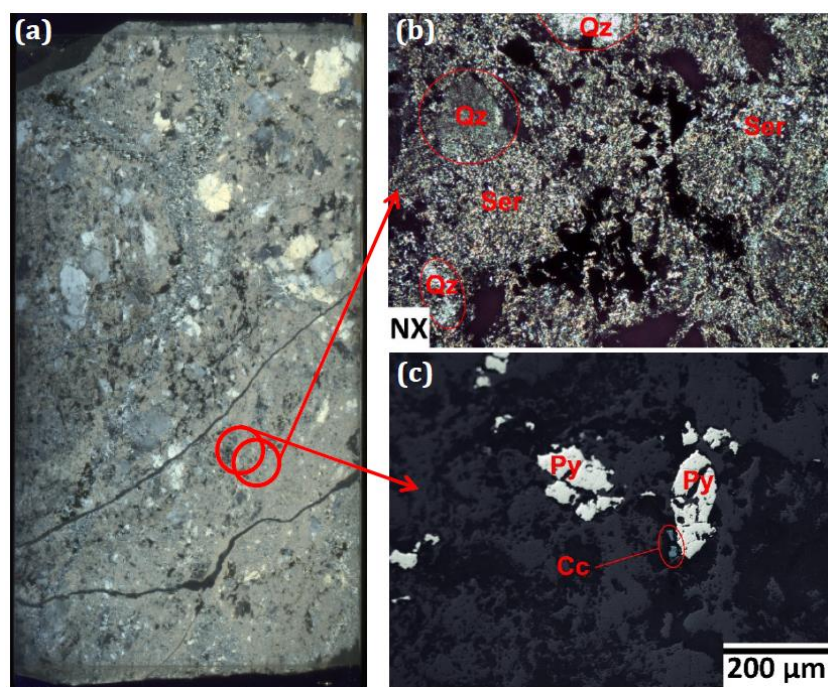


Figura 5.2. Análisis petrográfico de la muestra cabeza a) escaneo sección transparente a nicols cruzados; b) microfotografía a nicols cruzados; c) microfotografía a nicols paralelos (Fuentes y Muñoz, 2017).

Para complementar estos resultados se realizó un análisis QEMSCAN-PMA y se observó que las especies identificadas fueron calcopirita, bornita, covelina, calcosina, digenita, cuarzo (incluyendo la fase cuarzo-calcopirita), albita, moscovita (incluyendo la fase moscovita-calcopirita) y otros (incluye todas las fases no incluidas anteriormente y/o que ocurren en concentraciones trazas). Dentro de esto las especies de cobre presentes son las mostradas en la Tabla 5.3. De acuerdo con el análisis del grado de liberación agrupándose en 5 clases, las muestras se encontraron en el 20%, lo que representa que el 99,1% de las partículas tienen un menor grado de liberación (Tabla 5.4 y Figura 5.3).

Tabla 5.3. Mineralogía modal por Qemscan

Minerales de Cu	% Masa de Cu
Calcopirita	0,006
Bornita	0,021
Covelina	0,116
Calcosina	0,372
Digenita	0,046
Otros	0,016

Fuente: Geomin (2017)

Tabla 5.4. Asociaciones de minerales por Qemscan

Transición		Minerales								
Minerales	Fondo	Calcopirita	Bornita	Covelita	Calcosina	Digenita	Cuarzo	Albita	Moscovita	Otros
Fondo	0	107	35	37	118	5	120429	1367	10916	15444
Calcopirita	107	0	95	0	0	0	105	0	0	209
Bornita	35	95	0	118	104	7	21	0	0	366
Covelita	37	0	118	0	3581	509	10	0	0	715
Calcosina	118	0	104	3581	0	1155	2	0	0	1382
Digenita	5	0	7	509	1155	0	0	0	0	112
Cuarzo	120429	105	21	10	2	0	0	42321	26957	44609
Albita	1367	0	0	0	0	0	42321	0	16472	5482
Moscovita	10916	0	0	0	0	0	26957	16472	0	18909
Otros	15444	209	366	715	1382	112	44609	5482	18909	0

Fuente: Geomin (2017)

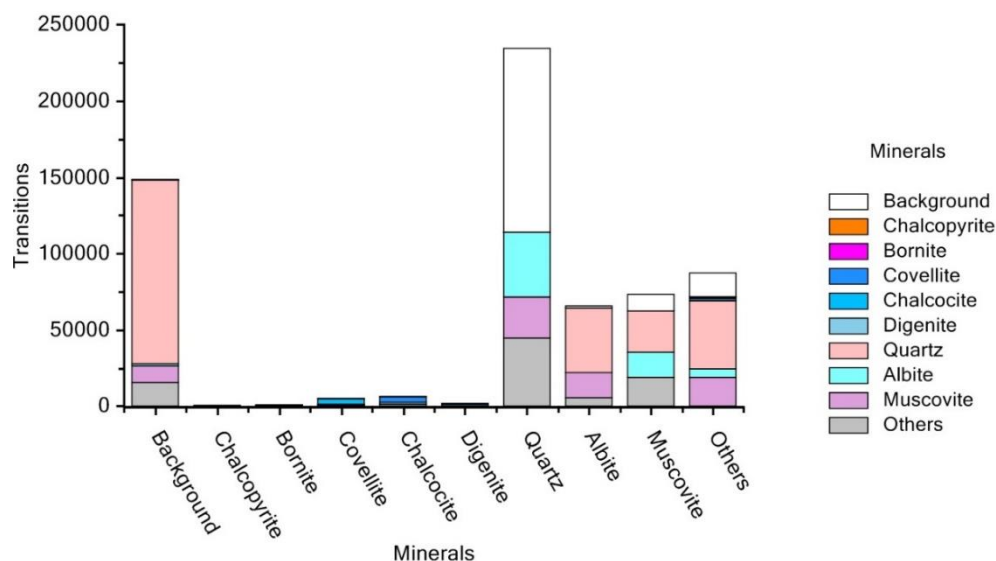


Figura 5.3. Histograma de distribución de asociaciones mineralógicas por Qemscan (Geomin, 2017).

5.2 Selección del pretratamiento químico

Para definir el pretratamiento químico más adecuado y evaluar su posterior efecto en las muestras de mineral se realizaron ensayos en matraces agitados.

En la Tabla 5.5 se presenta un resumen con los principales resultados obtenidos en los ensayos con matraces agitados con respecto a los compuestos que presentaron mayor porcentaje de disolución de los elementos de interés, los cuales fueron cobre, hierro, aluminio, potasio y silicio. La recuperación de cobre fue de aproximadamente 50% para los experimentos con compuestos inorgánicos (ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico) y de un 30% aproximadamente para compuestos orgánicos (ácido cítrico, ácido oxálico y ácido tartárico). A partir de este screening, se seleccionó el HF como agente lixivante a una concentración bajo 1M.

Tabla 5.5. Principales Resultados Análisis Químicos Experimento en Matraces Agitados

Muestra soluciones	Cu T %	Fe %	Al %	K %	Si %	Ca %	Mg %	Na %
Ácido Sulfúrico 0.1M	48.07	8.21	1.99	5.05	0.38	162	25.22	4.08
Ácido Cítrico 0.1M	33.05	9.47	1.66	3.58	0.26	154	23.72	4.57
Acido Oxálico 0.1M	28.59	10.34	2.48	4.93	0.48	2.84	8.35	4.49
Acido Tartárico 0.1M	27.11	8.65	1.54	3.50	0.27	132	22.29	3.07

Muestra soluciones	Cu T %	Fe %	Al %	K %	Si %	Ca %	Mg %	Na %
HF 0.1M	52.75	9.45	20.71	29.67	4.61	97.98	N.D.	27.99
Fluoruro de Amonio 0,1M	8,97	-	-	-	0,48	-	-	-

Fuente: Geomet, 2018

5.3 Efecto del ataque químico en la ganga (“etching”)

El análisis en cortes petrográficos mostró que los principales minerales de ganga (cuarzo y sericita) reaccionaron de manera distinta frente al ataque ácido, reacción que al microscopio se observó como manchas negruzcas o de aspecto sucio producto de la disolución parcial de los minerales en las áreas afectadas por el ácido. En la Figura 5.4 se muestra el efecto del ataque ácido en la ganga, observándose que la reacción del ácido se concentra en las zonas de arcillas, marcadas con líneas discontinuas azules y en los bordes de los cristales de cuarzo a partir de la disolución de sericita principalmente. En el caso de los minerales de mena no se observó cambios discernibles con el ácido tanto en los minerales opacos que se encuentran en vetillas discontinuas de sulfuros como en vetillas de cuarzo, mientras que la ganga se observa levemente afectada (Figura 5.5). Sin embargo, en la Figura 5.6 se muestra el efecto del ataque ácido en los espacios vacíos y/o porosidades de la roca, observándose que la reacción del ácido se concentra en estos espacios vacíos ubicados entremedio de sericita, marcados con líneas discontinuas rojas. Estos espacios vacíos constituirían un importante canal para concentrar las soluciones y así proveer de una mayor área de contacto de la roca con el ácido.

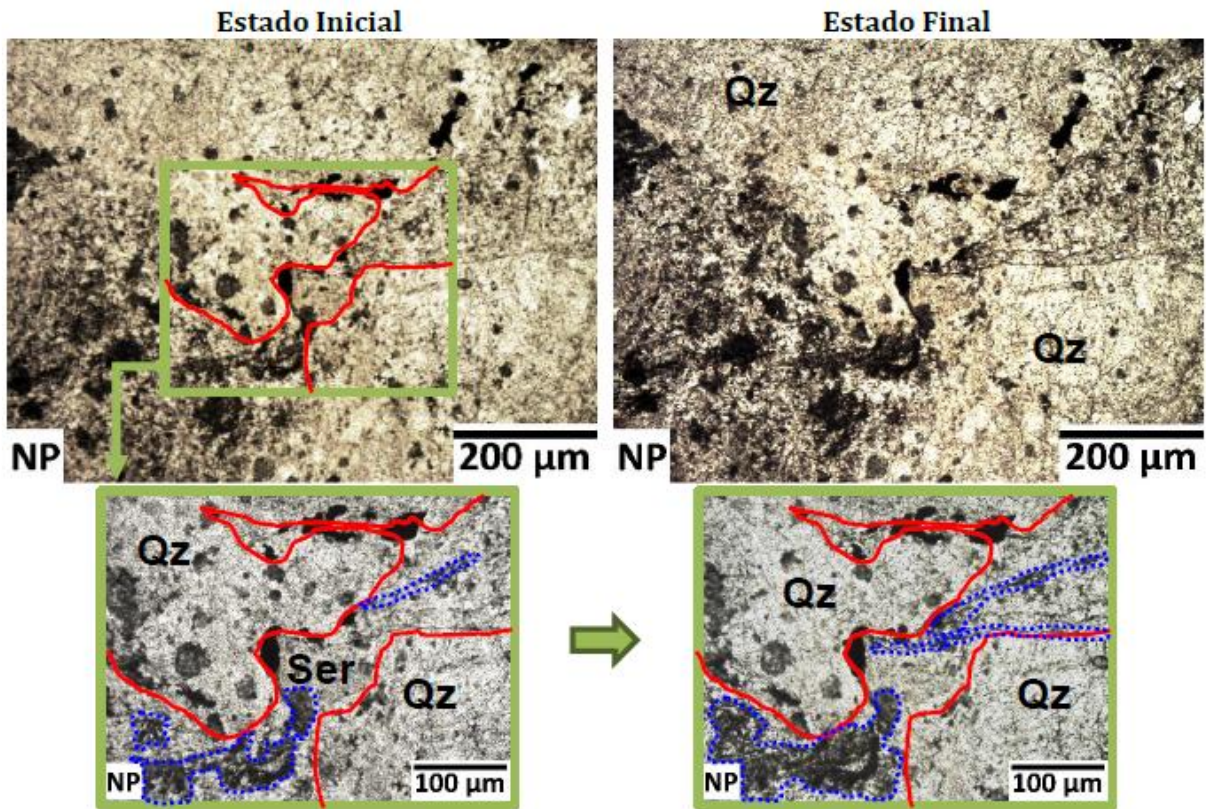


Figura 5.4. Microfotografía de cristales de cuarzo rodeados de matriz de sericita con parches de arcillas, con algunas vetillas discontinuas de minerales opacos. Al tiempo cero y posterior al ataque ácido de 70 minutos acumulados (Fuentes y Muñoz, 2018).

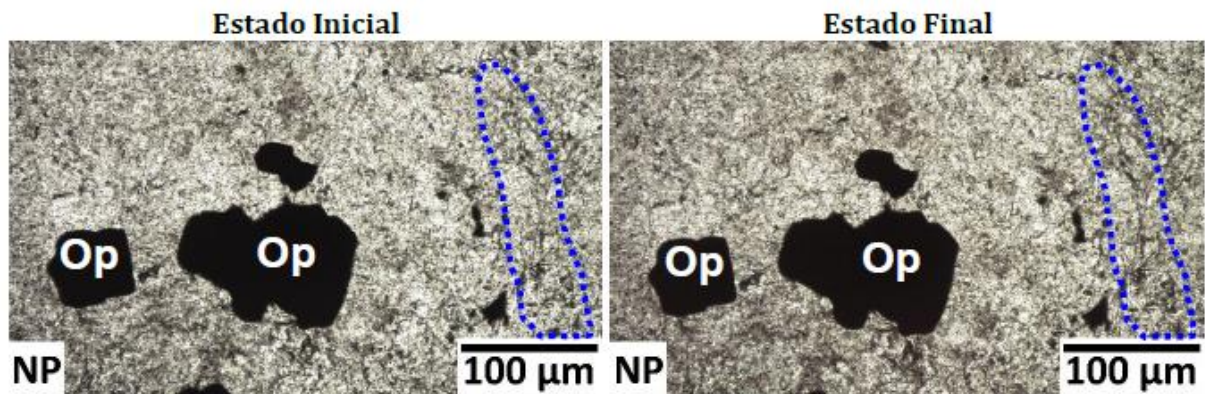


Figura 5.5. Microfotografía de minerales opacos en vetillas de cuarzo y menor sericita. Al tiempo cero y posterior al ataque ácido de 70 minutos acumulados (Fuentes y Muñoz, 2018).

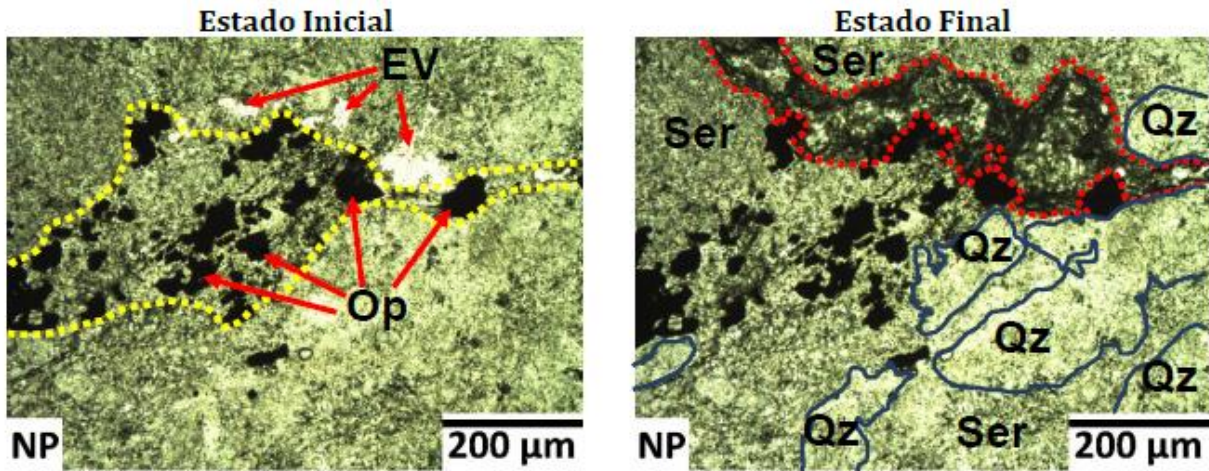


Figura 5.6. Microfotografía de una vetilla discontinua con relleno de sulfuros marcadas con líneas discontinuas amarillas, junto con algunos cristales de cuarzo en una matriz de sericita. Al tiempo cero y posterior al ataque ácido de 10,5 minutos acumulados (Fuentes y Muñoz, 2018).

5.4 Pretratamiento químico

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran los resultados del experimento de pretratamiento químico con HF a una concentración de 0,2M de las partículas de mineral a estudiar en duplicado. El cobre alcanza una concentración máxima promedio de 0,01 g/L la cual corresponde a una conversión de cobre de 0,07 (Figura 5.7), mientras que las disoluciones de los elementos de la ganga fueron: 0,22 g/L Ca (20,88% disolución), 0,54 g/L Al (6,54% disolución), 0,061 g/L Na (7,59% disolución), 0,39 g/L K (11,01% disolución), 0,011 g/L Mg (14,15 % disolución) y 0,78 g/L Si (1,15% disolución) (Figura 5.8).

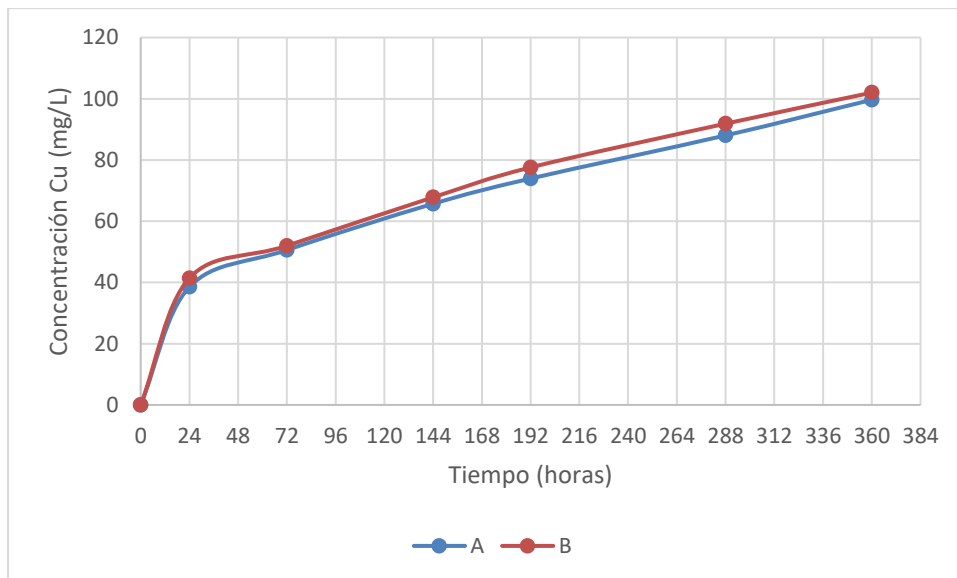


Figura 5.7. Curva de Concentración de Cobre en el tiempo para Experimento de pretratamiento con HF.

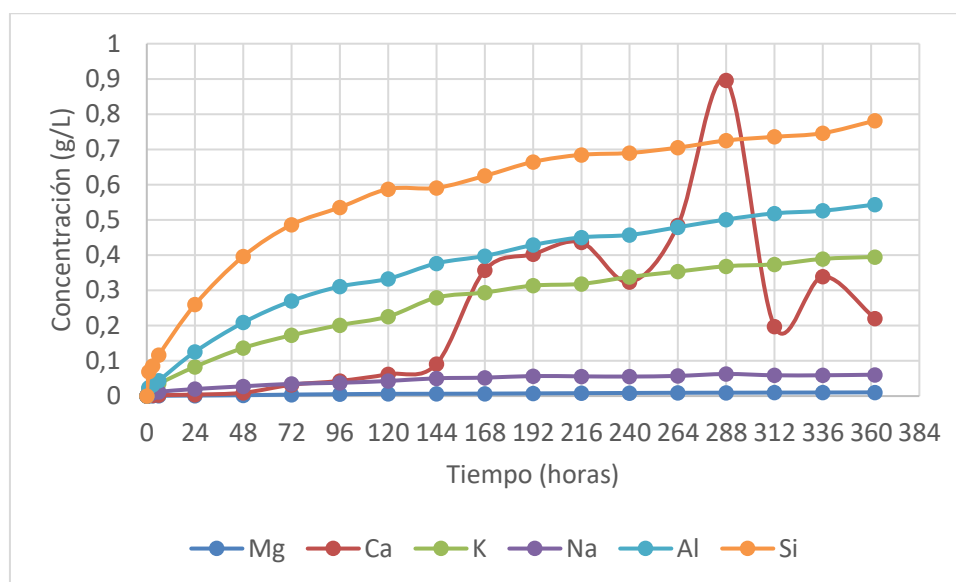


Figura 5.8. Curvas experimentales disolución de Mg, Ca, K, Na, Al y Si para experimento de pretratamiento con HF.

La Tabla 5.6 muestra los resultados de medición de porosidad en el mineral antes y después de ser pretratado con HF 0.2M durante 15 días. La aplicación del pretratamiento con HF a la muestra de mineral logra un aumento del área superficial, el cual varía desde 0,571 a 0,656 m²/g, lo cual representa un aumento de cerca de 1,15 veces. Esto indica que se ha creado una porosidad consistente con la nueva área superficial y con las concentraciones de elementos de la ganga encontradas en solución.

Tabla 5.6. Medición del área superficial con BET

Muestra	Concentración HF	Tiempo Operación (días)	Área Superficial (m ² /g)	Descripción
CMG-1	0	0	0,571	Muestra inicial peso 4,9257 g
CMG-1'	0,2 M	10	0,656	Muestra tratada con HF 0,2M, peso 4,6733g
CMG-2'	1 M	10	0,456	Muestra tratada con HF 1M, peso 4,2334g

Fuente: Departamento de IQBM, UChile (2017)

5.5 Efecto del pretratamiento en la lixiviación de cobre

Los datos de la Figura 5.9 muestran los resultados de concentración en los experimentos de lixiviación ácido-férrica, comparando las curvas pretratadas con HF y las sin pretratar lixiviadas directamente. En el caso del cobre se obtuvieron concentraciones de: 0,472 g/L de Cu en el mineral tratado y 0,610 g/L de Cu en el mineral sin tratar. Las conversiones en ambos casos son equivalentes a 0,34 y 0,40, respectivamente.

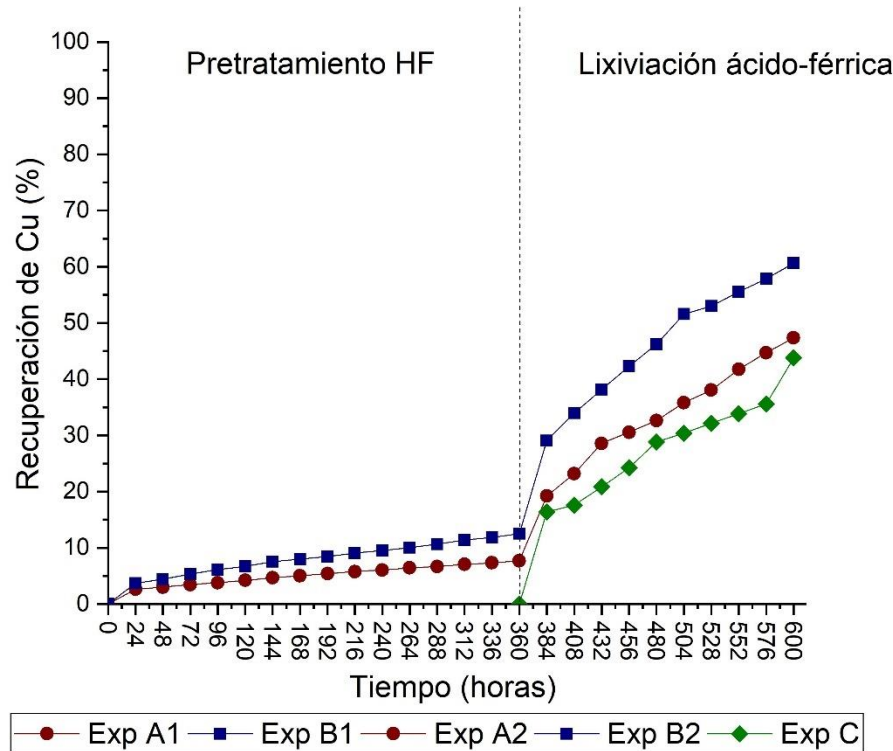


Figura 5.9. Curva recuperación de cobre en el tiempo para Experimento de Lixiviación Ácido-Férrica.

En la Tabla 5.7 se muestran los porcentajes de disolución de los elementos presentes en la ganga. Las concentraciones disueltas de los componentes de la ganga no metálica fueron: 0,33 g/L Ca y 0,353 g/L Ca; 0,00089 g/L Mg y 0,0024 g/L Mg; 0,03 g/L Al y 0,0063 g/L Al; 0,00328 g/L Na y 0,0081 g/L Na; 0,0163 g/L K y 0,0099 g/L K; 0,017 g/L Si y 0,0024 g/L Si, para mineral pretratado y sin tratar, respectivamente.

Tabla 5.7. Porcentaje de disolución Ca, Mg, Na, K, Al y Si en los experimentos de lixiviación ácido-férrica

<i>Elemento de la ganga</i>	<i>Pretto HF+Lix Férrica</i>	<i>Lix Férrica</i>
Magnesio	1,4	3,24
Calcio	39,3	33,3
Potasio	0,51	0,28
Sodio	0,44	1,01
Aluminio	0,39	0,08
Silicio	0,03	0,004

En la Figura 5.10 y 5.11 se observa el efecto del pretratamiento en la disolución de elementos químicos principales de la ganga no metálica como silicio y aluminio.

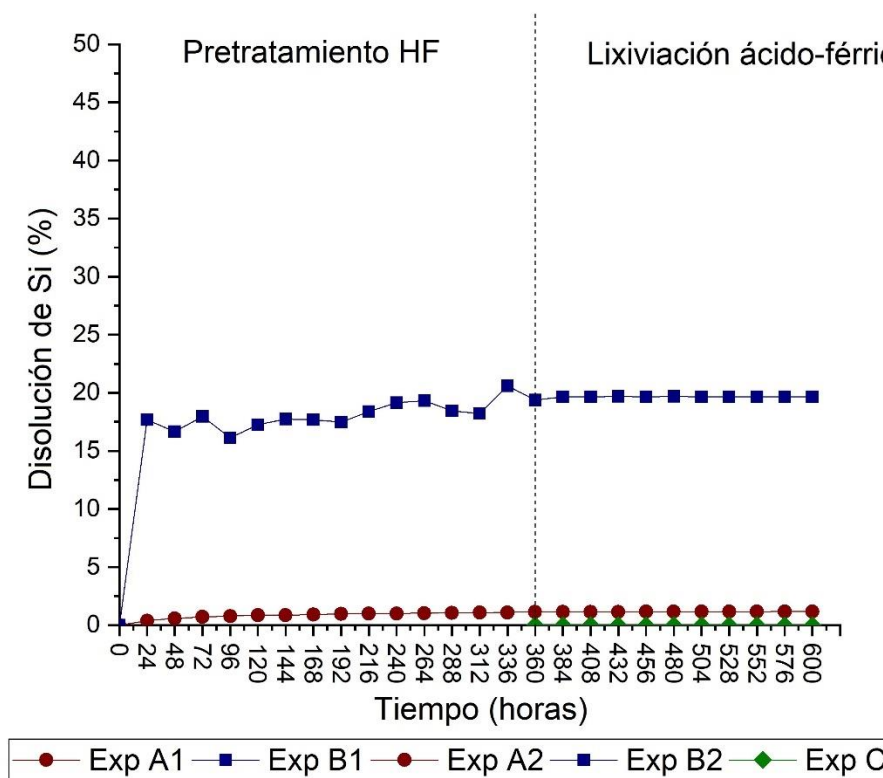


Figura 5.10. Curva disolución de silicio en el tiempo para Experimento de Lixiviación Ácido-Férrica (Muñoz et al, 2019).

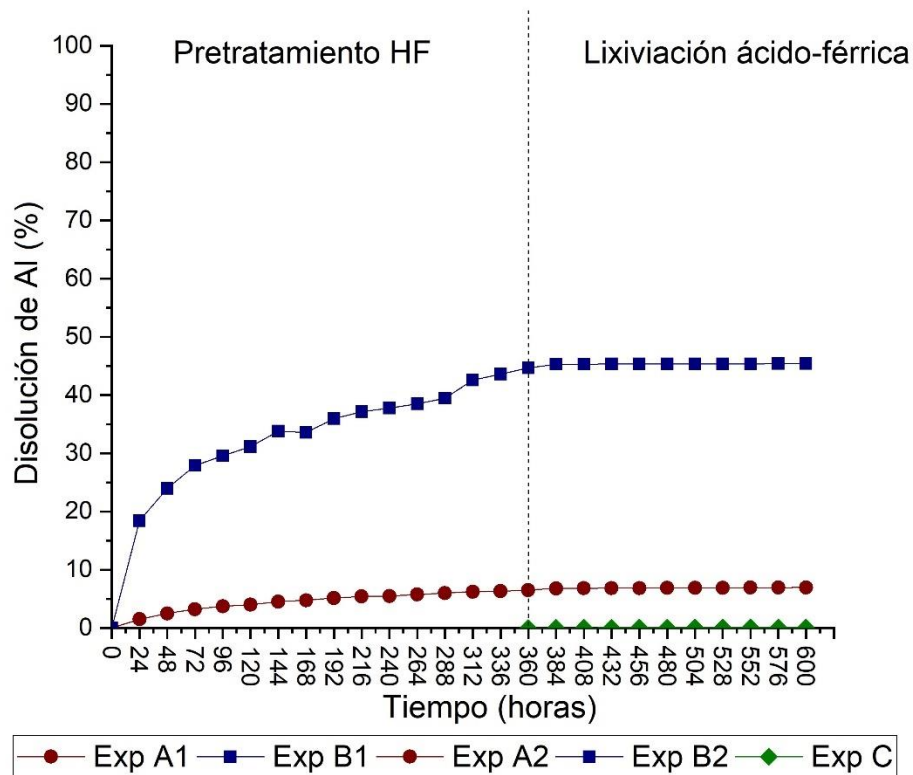


Figura 5.11. Curva disolución de aluminio en el tiempo para Experimento de Lixiviación Ácido-Férrica (Muñoz et al, 2019).

En las Figuras 5.12 y 5.13 se observan el efecto del pretratamiento en las muestras de mineral por análisis petrográficos. En las muestras pretratadas, se observa menos sericita que en las muestras iniciales, aunque se observan sulfuros en los bordes del mineral que no fueron lixiviados. Mientras que, en el mineral sin pretratar se observan zonas con sericita fina entre las vetillas de cuarzo y cercano a cuarzos grandes, además hay minerales opacos en los bordes que no fueron lixiviados.

En la Figura 5.14 se muestra la comparación entre la superficie del mineral pretratado y lixiviadas por ion férrico por SEM a distintos tamaños. En la muestra blanco sin experimentar, el cobre se observa más diseminado que en la superficie de la roca. Al comparar la muestra pretratada con la lixiviada solamente se observan diferencias en los tipos de grietas asociadas a la superficie. En la muestra pretratada se observan grietas donde hay presencia de agujeros, similar a lo presentado por otros autores como “etching”. Mientras que, en la muestra lixiviada solamente se observan algunas grietas, pero pareciesen ser parte de la superficie de la roca, como si estuviesen sobrepuestas una de la otra.

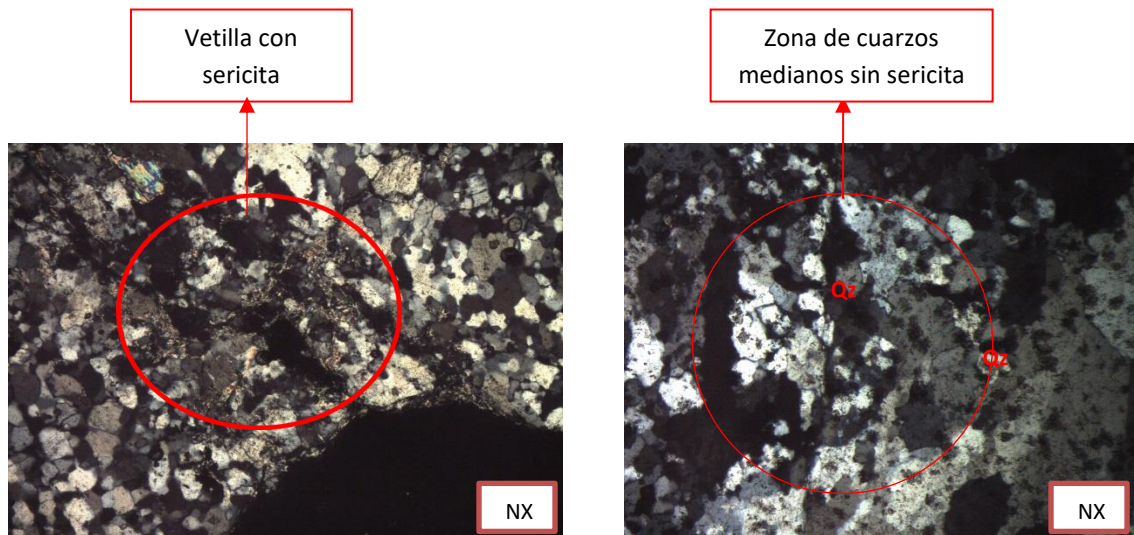


Figura 5.12. Fotomicrografía de minerales pretratados con HF a nicoles cruzados, a la izquierda un área de vetilla con sericita y a la derecha una zona de cuarzos medianos sin sericita.

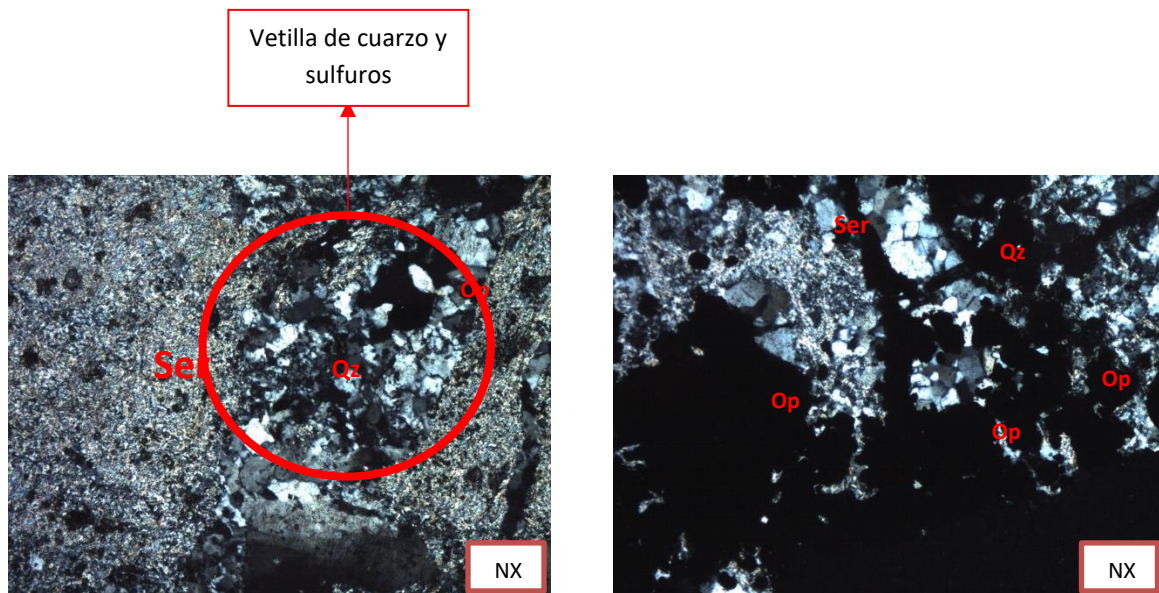


Figura 5.13. Fotomicrografía de minerales lixiviados con ion férrico a nicoles cruzados, a la izquierda una vetilla de cuarzo y sulfuros con sericita fina y a la derecha minerales opacos en el borde en una zona de sericita y cuarzo.

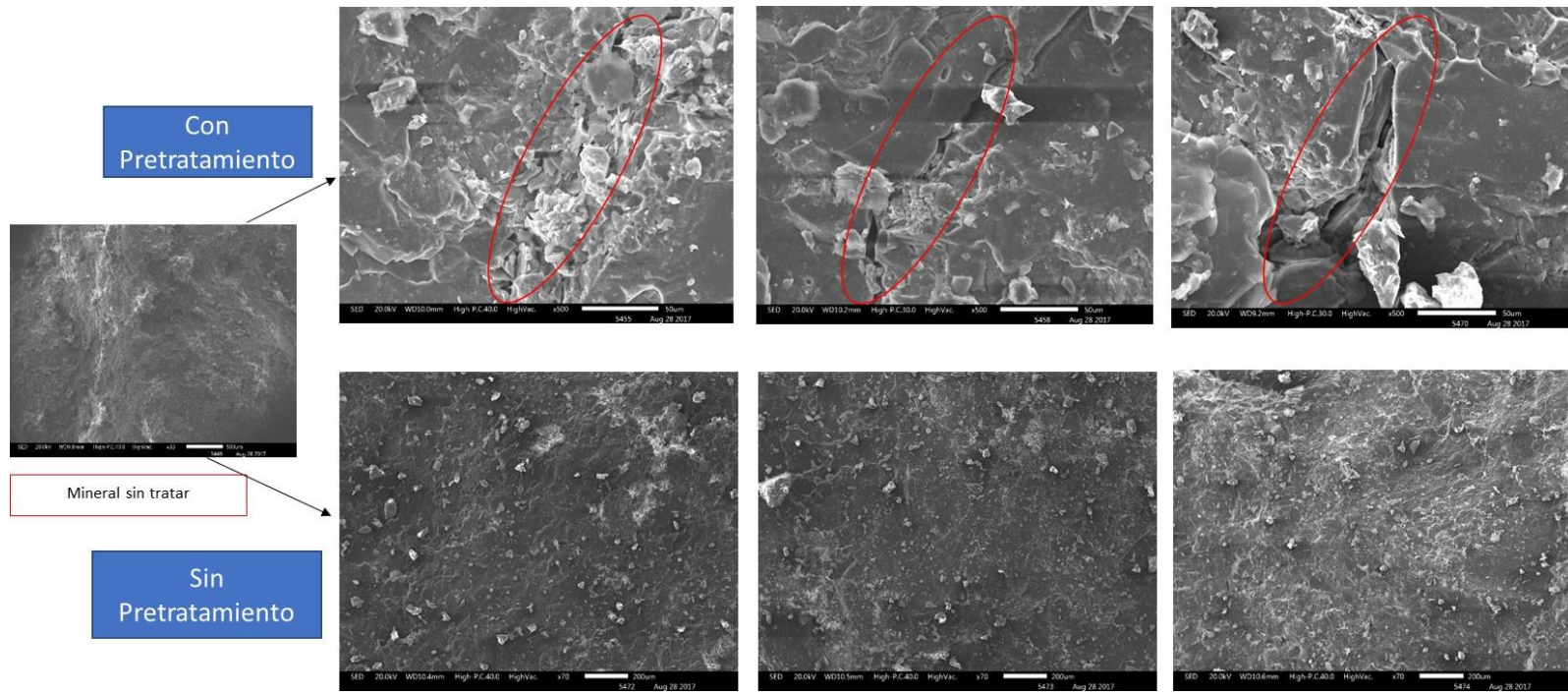


Figura 5.14. Imágenes SEM

5.6 Análisis cinético

En la Figura 5.15, 5.16 y 5.17 se presentan los datos de conversión de cobre suponiendo control difusional y reacción química para los experimentos de pretratamiento con HF, lixiviación férrica para el mineral tratado con HF y sin tratamiento, respectivamente.

A cada grupo de datos se les ajustó una recta (lineal) a partir de su correlación (R^2) con los datos de conversión graficados se determina si el mecanismo de reacción es controlado por la reacción química o por difusión de iones (ver ecuaciones en capítulo revisión bibliográfica).

Sobre los datos se traza la mejor recta que pasa por los puntos, para los tres experimentos, se obtiene una mejor correlación para el modelo por control difusional. Por lo tanto, se puede concluir que la conversión de cobre del proceso de lixiviación férrica con y sin pretratamiento está controlada por la difusión de los iones desde la interfaz mineral-solución lixivante hacia la superficie de reacción de la partícula.

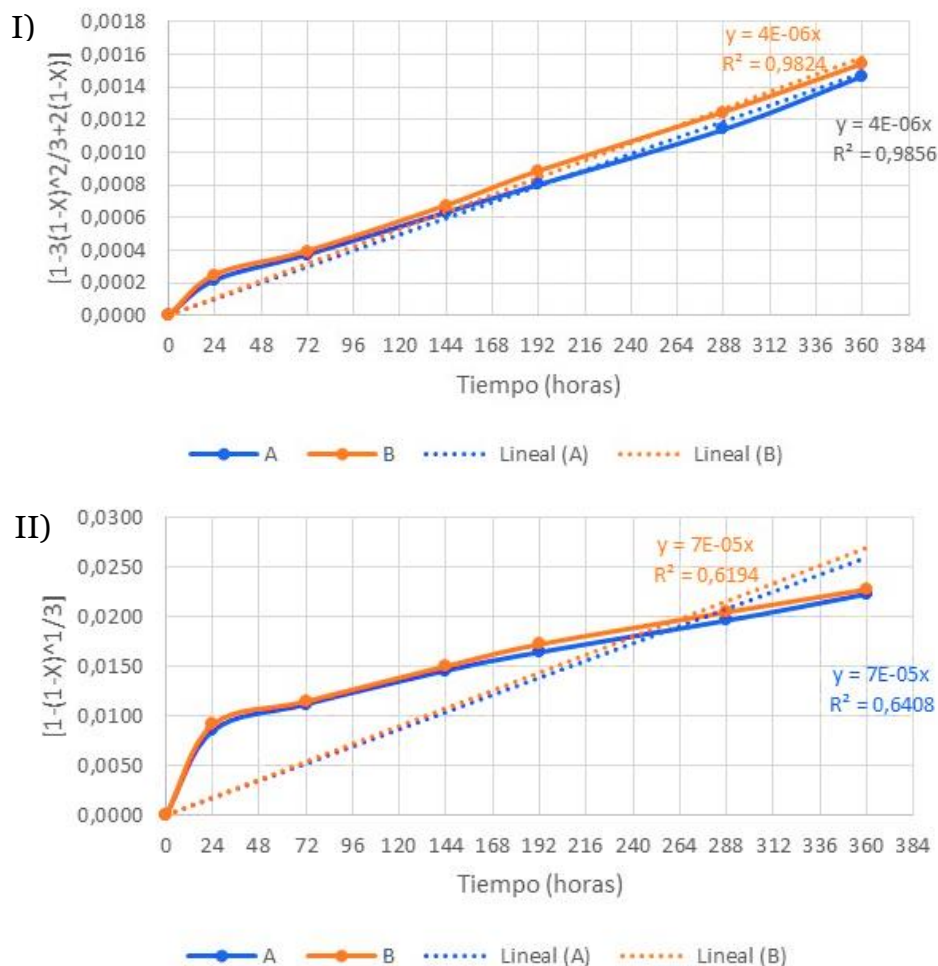


Figura 5.15. Ajuste del modelo NSR a la conversión de cobre para Experimento pretratamiento con HF. I) Control Difusional, II) Control Químico.

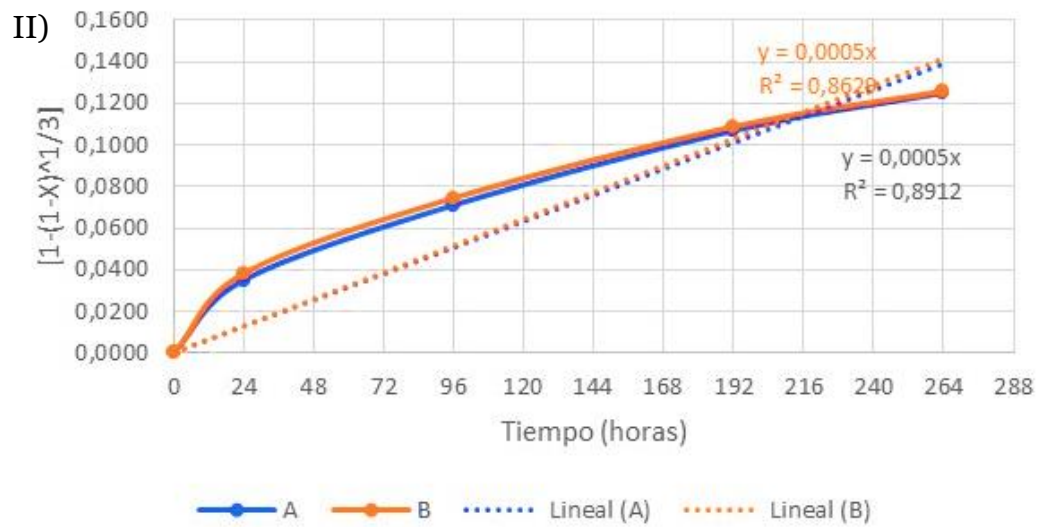
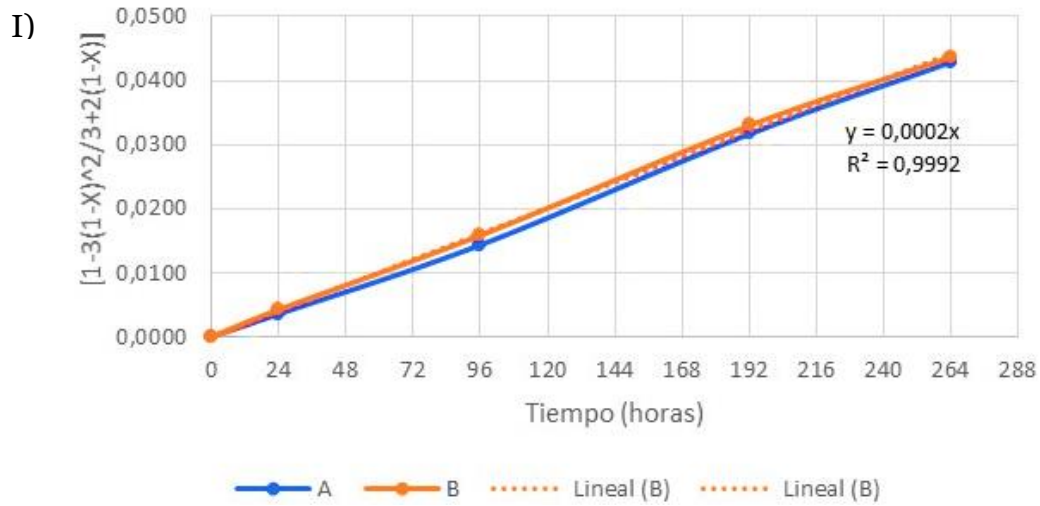


Figura 5.16. Ajuste del modelo NSR a la conversión de cobre para Experimento pretratamiento con HF sometido a Lixiviación Férrica. I) Control Difusional, II) Control Químico.

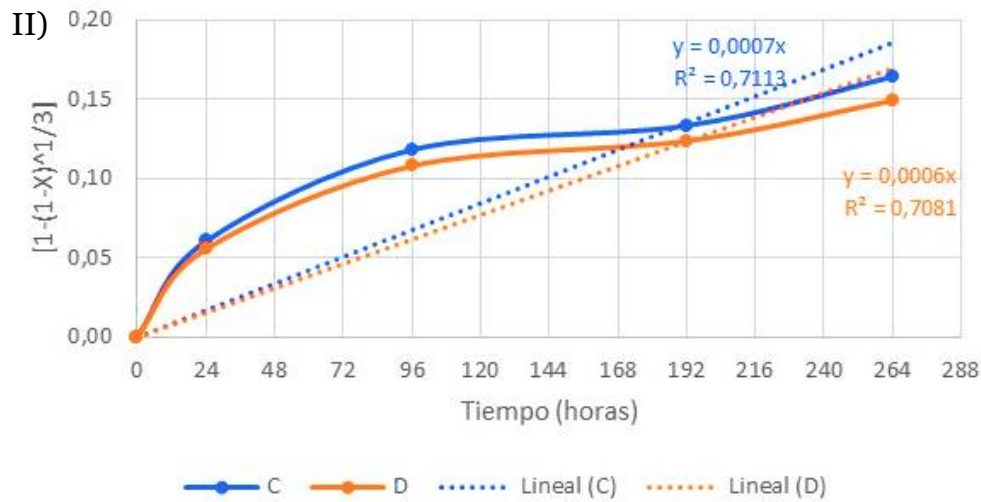
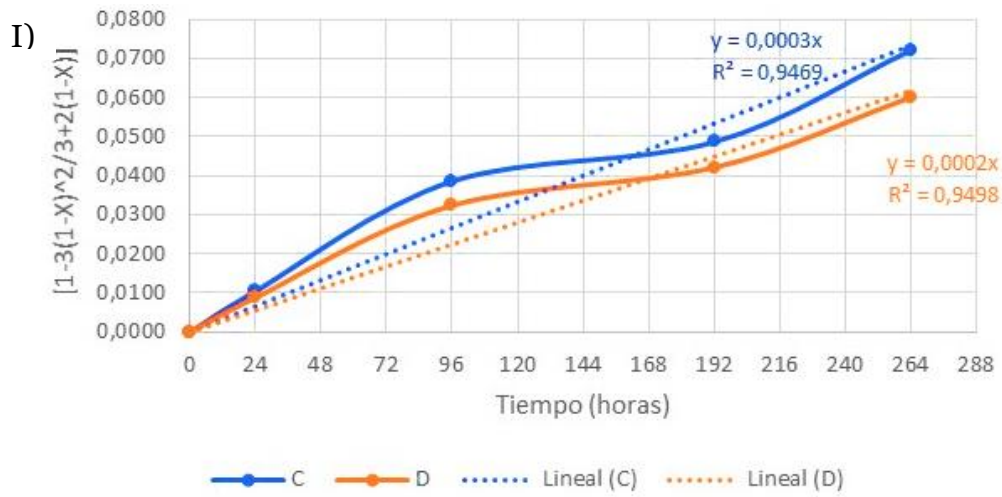


Figura 5.17. Ajuste del modelo NSR a la conversión de cobre para Experimento Lixiviación Férrica. I) Control Difusional, II) Control Químico.

5.7 Análisis mineralógico Qemscan

Se presenta a continuación la caracterización mineralógica realizada a las muestras de minerales sólidas de cabeza, pretratadas y lixiviadas a partir de la técnica Qemscan (Tabla 5.8).

Tabla 5.8. Clasificación de muestras análisis por Qemscan

Nombre Muestra	Granulometría	Tipo de Análisis
Cabeza		
Pretratada con HF, luego Lixiviada Ac-Fe	1,7mm - 0,25mm	PMA (particle mineralogical analysis)
Lixiviada Ac-Fe		
Pretratada con HF		
Cabeza		
Pretratada con HF		
Lixiviada Ac-Fe	9,5mm - 4,75mm	Field Scan
Pretratada con HF, luego Lixiviada Ac-Fe		

El análisis Qemscan por el método PMA muestra la mineralogía general presente en valores expresados en porcentaje de masa total (Tabla 5.9).

En la Tabla 5.9 se observan los porcentajes en masa del total de mineral analizado de las especies presentes de minerales de cobre, ganga sulfurosa, óxidos metálicos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, silicatos y otros. En las muestras de cabeza, las especies más abundantes es cuarzo (62,5%), muscovita (26,2%) y pirita (3%). Las especies de minerales que aportan cobre son principalmente calcocita, covelina y bornita. La cantidad de calcopirita presente en la muestra de cabeza es menor. Para el caso de las muestras pretratadas-lixiviadas y las lixiviadas abundan las mismas especies, pero en proporciones distintas.

Tabla 5.9. Mineralogía modal resumida.

Grupo	Mineral	Muestra Cabeza	Muestra Pretratada	Muestra Pretratada + Lixiviada	Muestra Lixiviada
Cu Minerals	Chalcocite/Digenite	0,76	0,63	0,29	0,04
	Covellite	0,39	0,73	1,00	0,39
	Chalcopyrite	0,08	0,09	0,09	0,05
	Bornite	0,34	1,01	0,05	0,06
	Other Cu Minerals	1,06	0,33	2,16	1,33
Sulphurous Gangue	Pyrite	2,98	4,66	7,30	3,24
	Molybdenite	0,07	0,13	0,45	0,09
	Sphalerite	0,00	0,59		
Metal Oxides	Fe				
	Oxides/Hydroxides	0,01	0,00	0,26	0,00
Sulfates	Rutile	0,06	0,07	0,18	0,07
	Gypsum/Anhydrite/Bassanite	1,55	0,67	0,42	1,13
Carbonates	Calcite/Dolomite	0,05	0,07	0,01	0,02
Phosphates	Apatite	0,10	0,01	0,00	0,00
	Quartz	62,47	83,73	81,35	65,92
Silicates	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	1,44	0,96	0,22	1,94
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	0,51	0,09	0,01	1,17
	Kaolinite Group	0,70	0,01	0,02	0,31
	Muscovite/Sericite/Illite	26,19	5,38	5,52	22,18
	Chlorite Group	0,05	0,01	0,01	0,05
Otros	Others	1,21	0,23	0,67	2,01

Fuente: Maini, 2019.

Las imágenes que entrega el método PMA proporcionan un mapa de las partículas analizadas para poder identificar las asociaciones minerales y los porcentajes de liberación.

La Figura 5.17 muestra una escala de colores como patrón identificador de los minerales encontrados en cada muestra.

Las figuras 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 muestran imágenes texturales de las asociaciones minerales y los porcentajes de liberación en cada muestra analizada.



Figura 5.17. Lista de minerales (Maini, 2019)

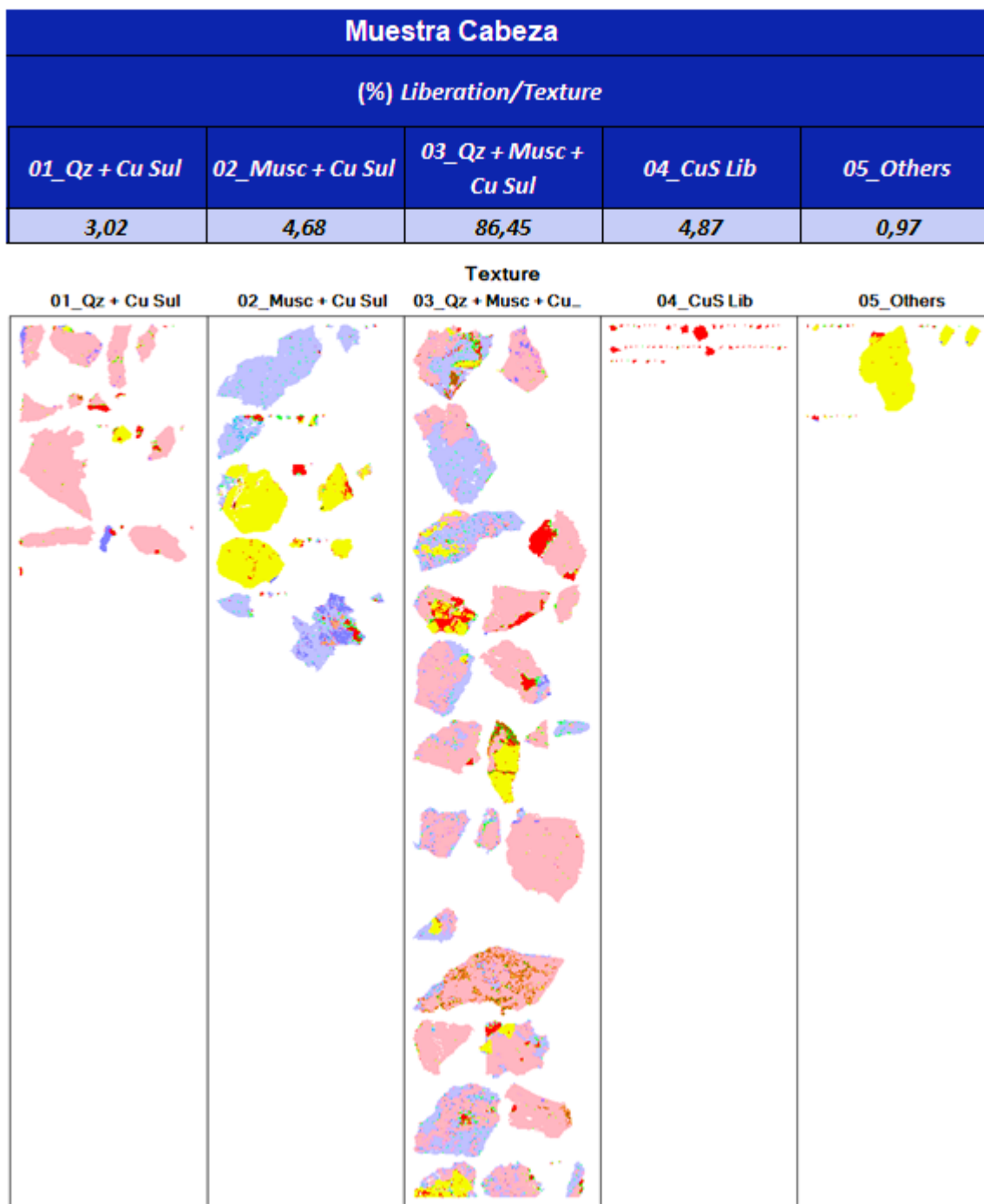


Figura 5.18. Análisis textural de la muestra de cabeza (Maini, 2019)

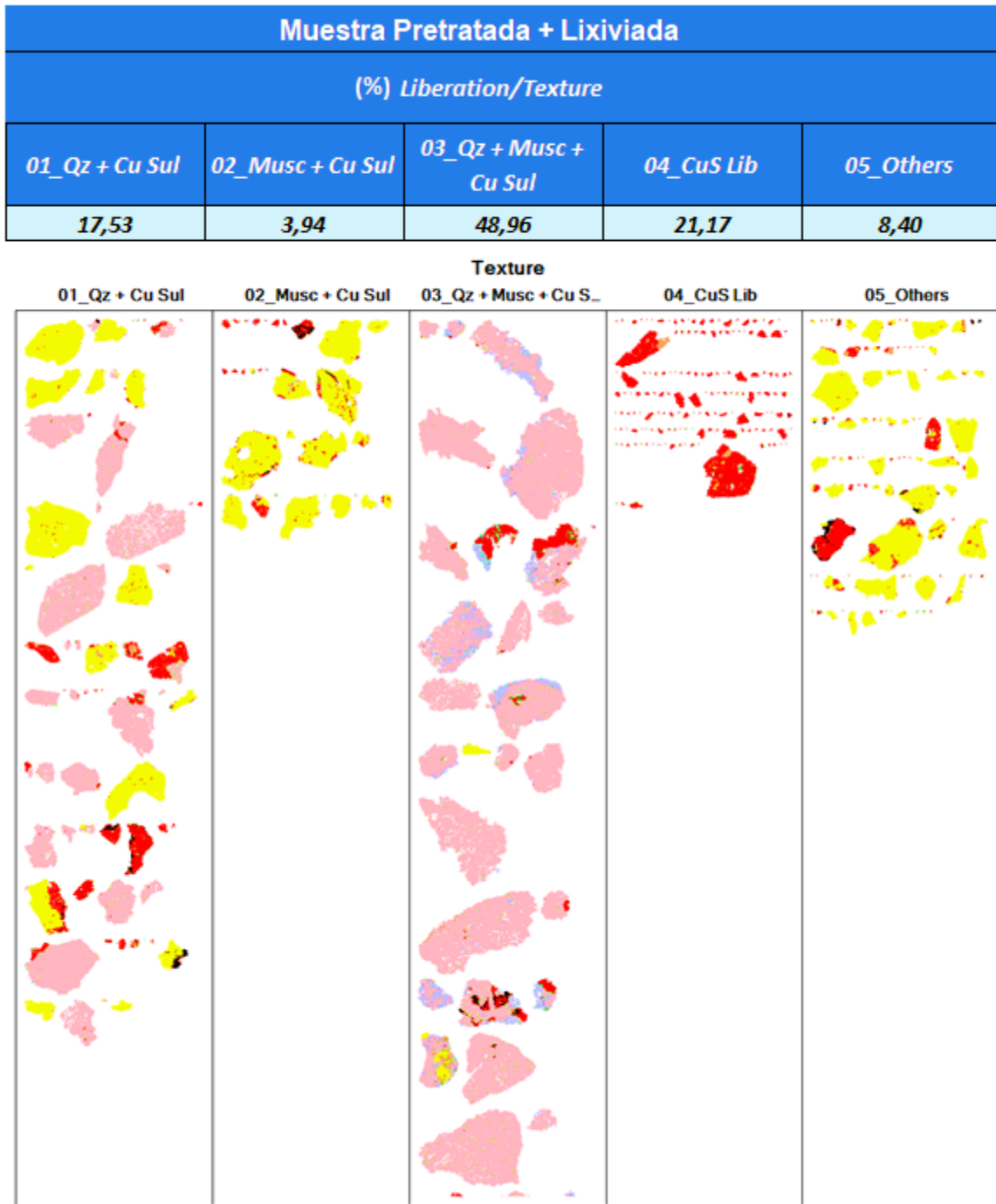


Figura 5.19. Análisis textural de la muestra pretratada + lixiviada (Maini, 2019)

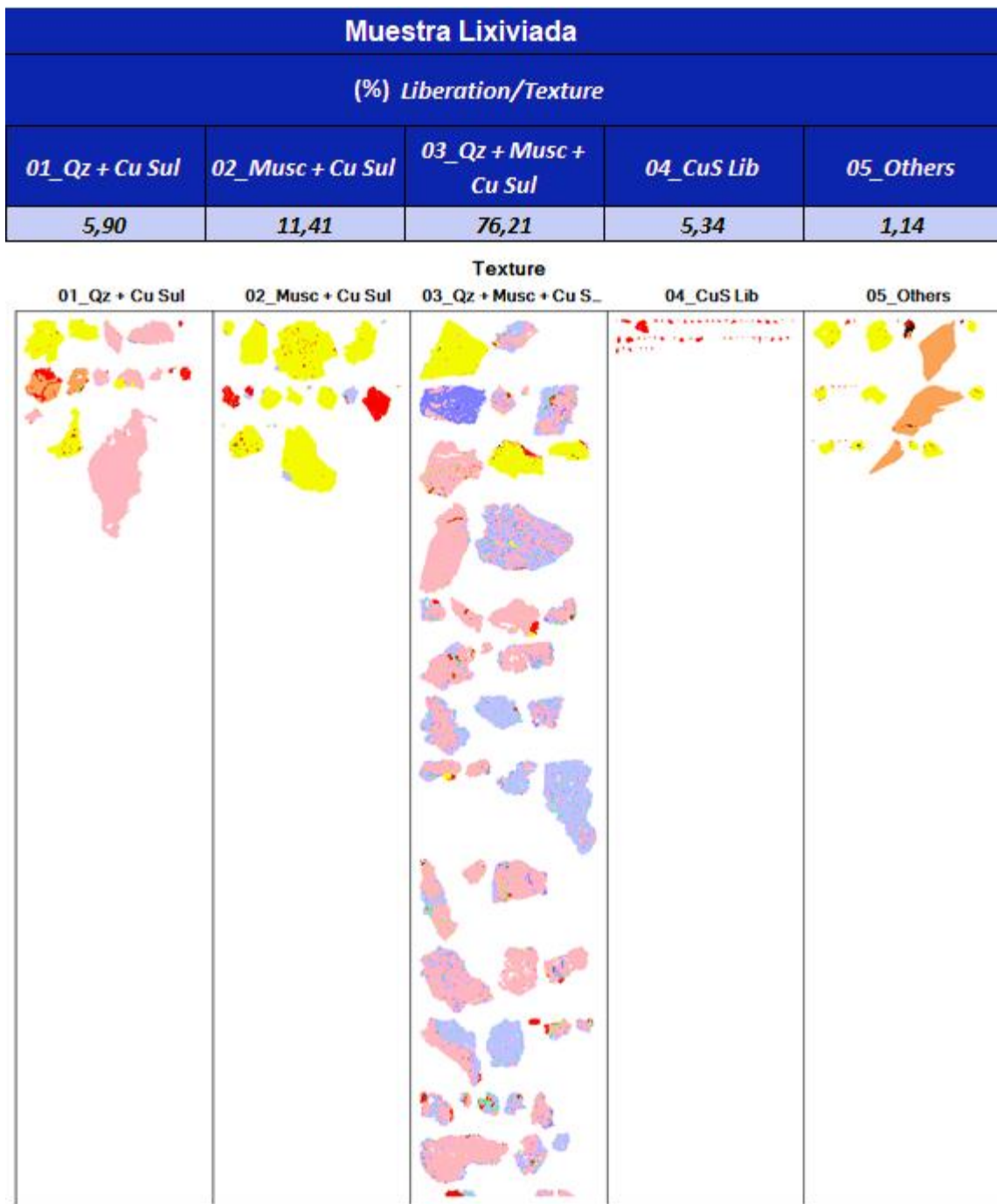


Figura 5.20. Análisis textural de la muestra lixiviada (Maini, 2019)

Muestra Pretratada				
(% Liberation/Texture)				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
27,64	10,94	49,30	9,00	3,12

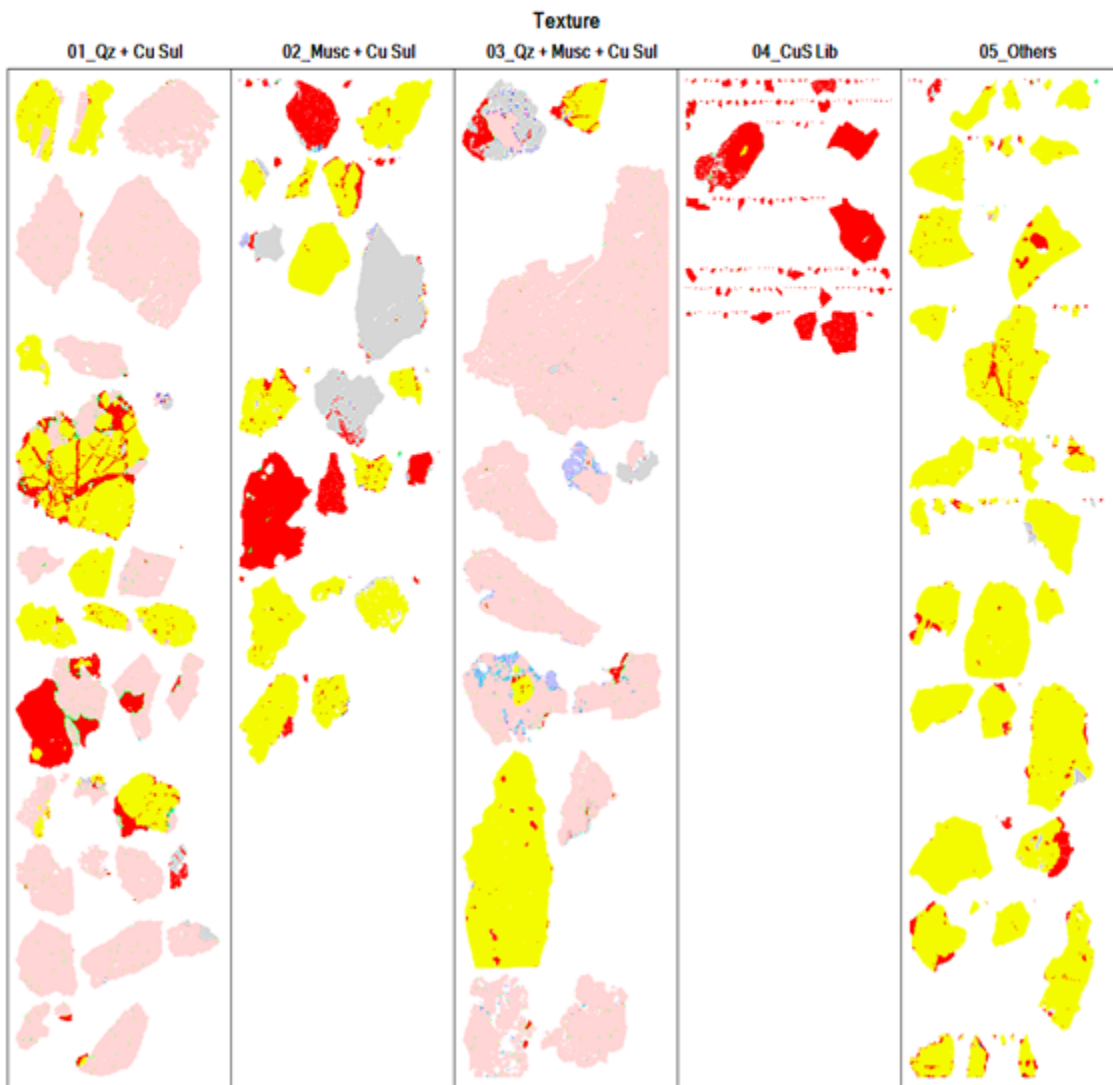


Figura 5.21. Análisis textural de la muestra pretratada (Maini, 2019)

Además, las muestras sólidas fueron analizadas por el método Fieldscan (rock mapping) con la selección de 10 partículas de granulometría utilizada en los ensayos de lecho inundado para poder montar en la briqueta y así poder obtener una aproximación a lo que ocurre en el reactor. Esta técnica permite tomar una fotografía de la muestra en varios mosaicos (a mayor tamaño de la muestra, mayor cantidad de fotografías) para luego ser procesadas y unidas mediante un software.

La Figura 5.22 muestra una escala de colores como patrón identificador de los minerales encontrados en cada muestra.

Las Figuras 5.23, 5.24, 5.24, 5.26 muestran imágenes texturales de las asociaciones minerales en cada muestra producto del proceso experimental. Las imágenes se encuentran a una escala de 3.8 μm .

En las imágenes se puede apreciar un poco corridas y/o con espacios en blanco debido al movimiento mecánico del porta-muestra producto del salto de campo generando dificultades técnicas en la medición.

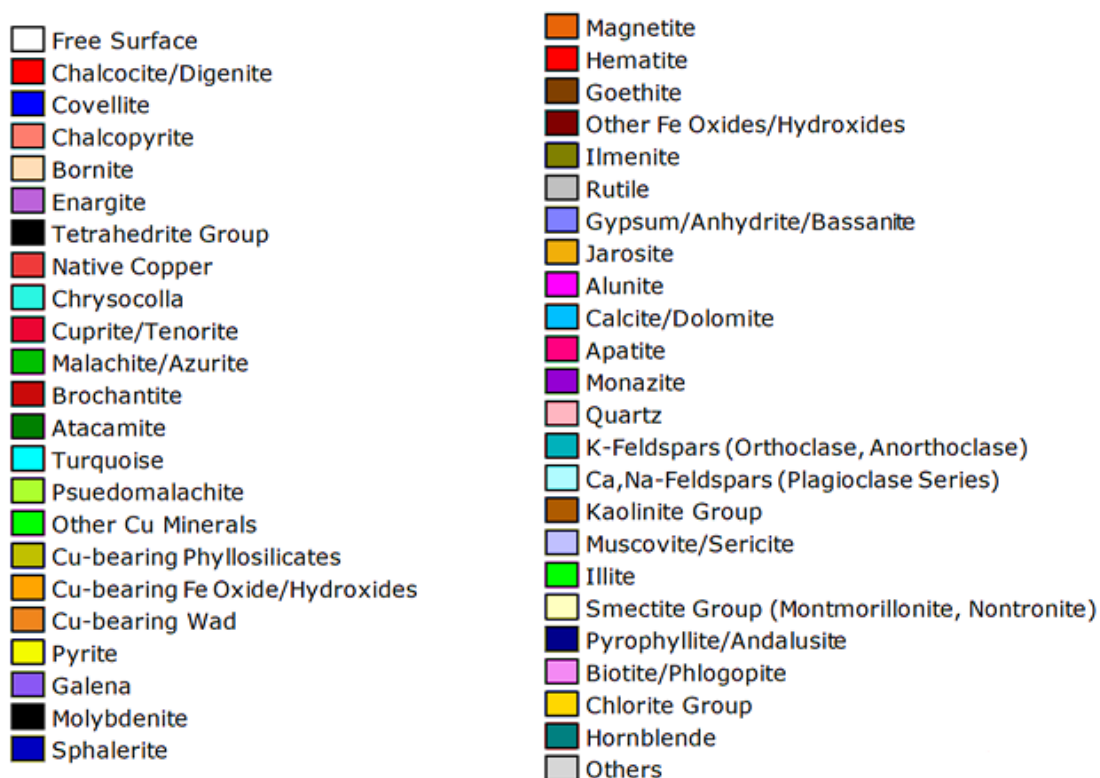


Figura 5.22. Lista de minerales (Maini, 2019).

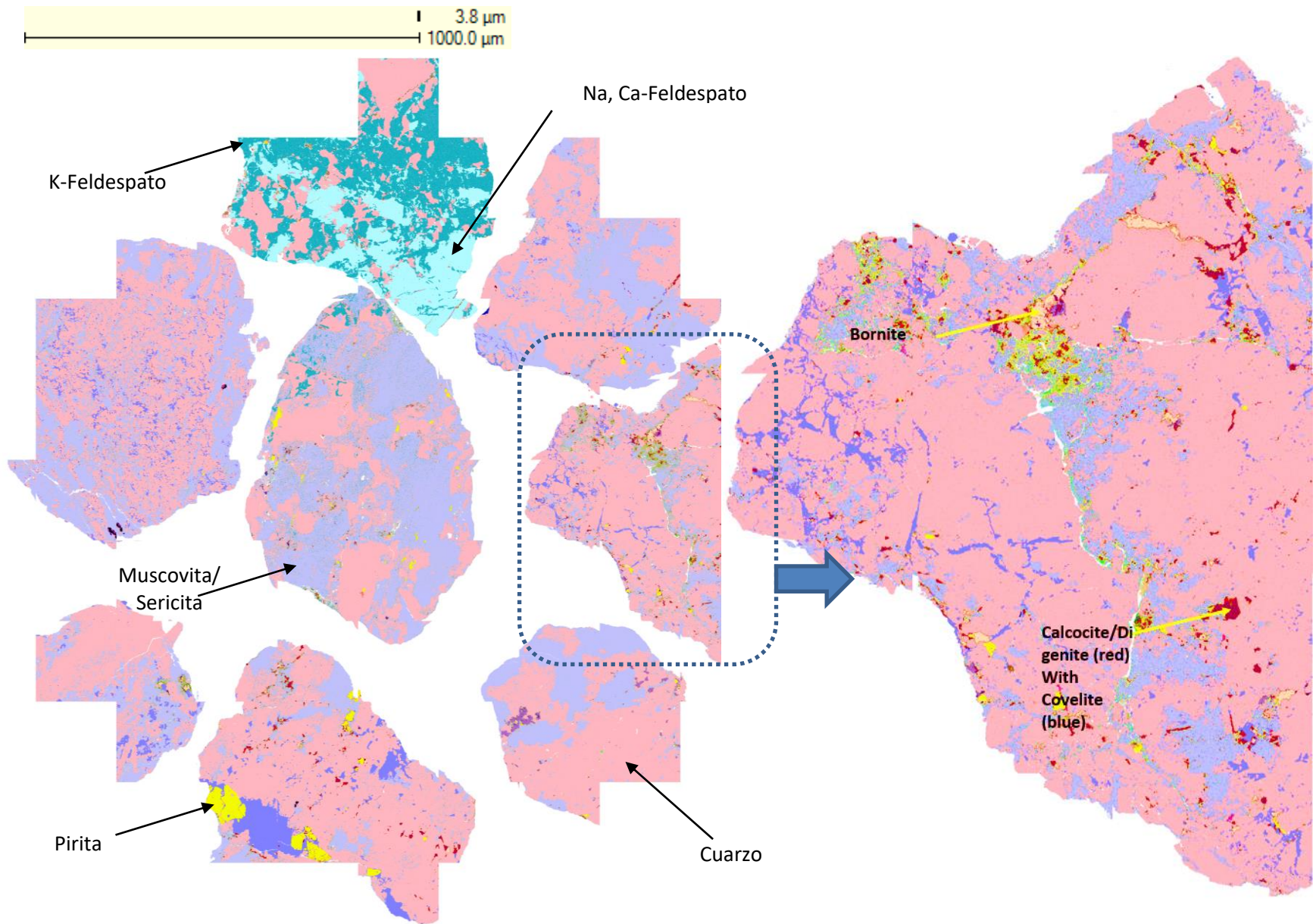


Figura 5.23. Imagen textural por FieldScan muestra de cabeza (Maini, 2019).

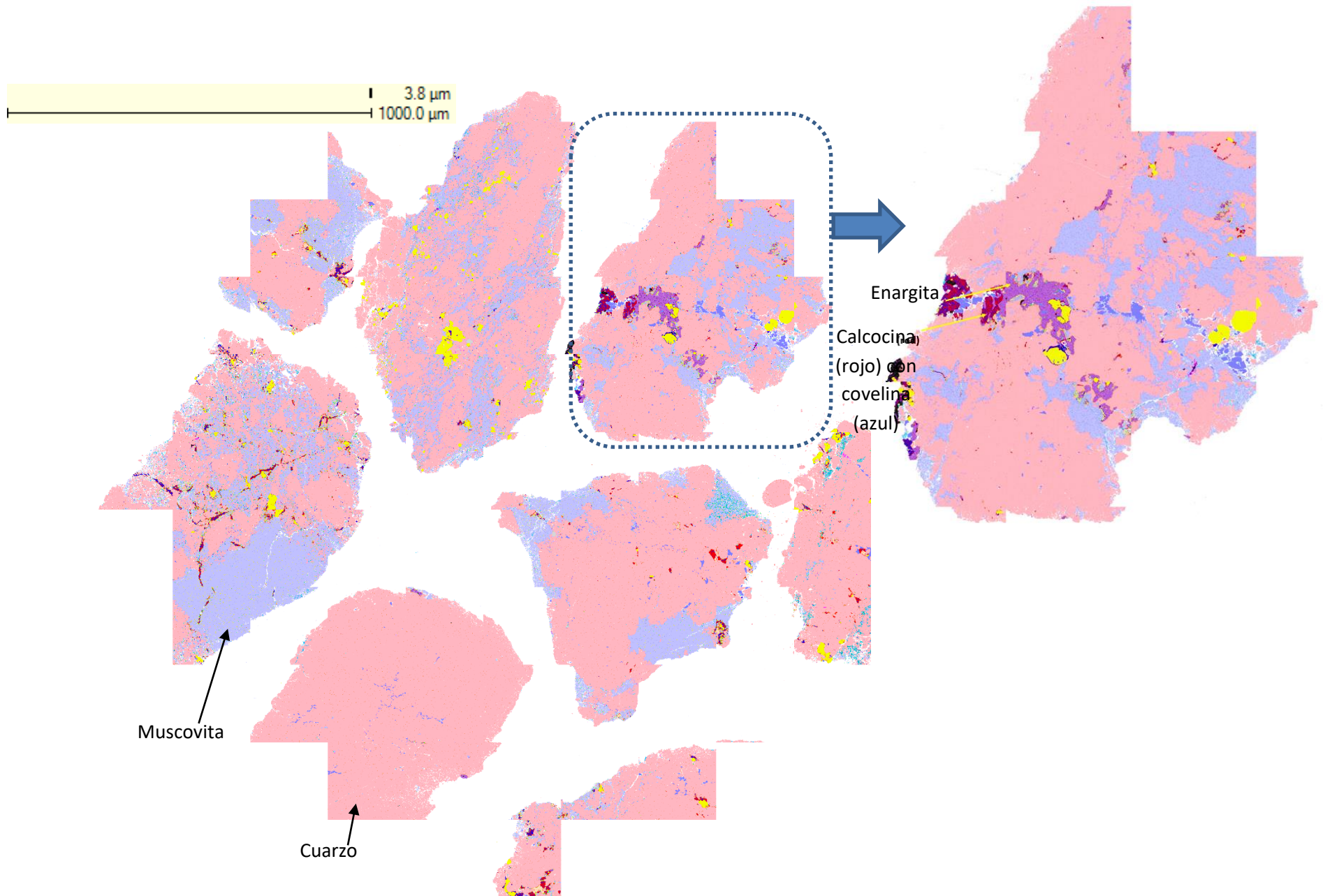


Figura 5.24. Imagen textural por FieldScan muestra pretratada (Maini, 2019).

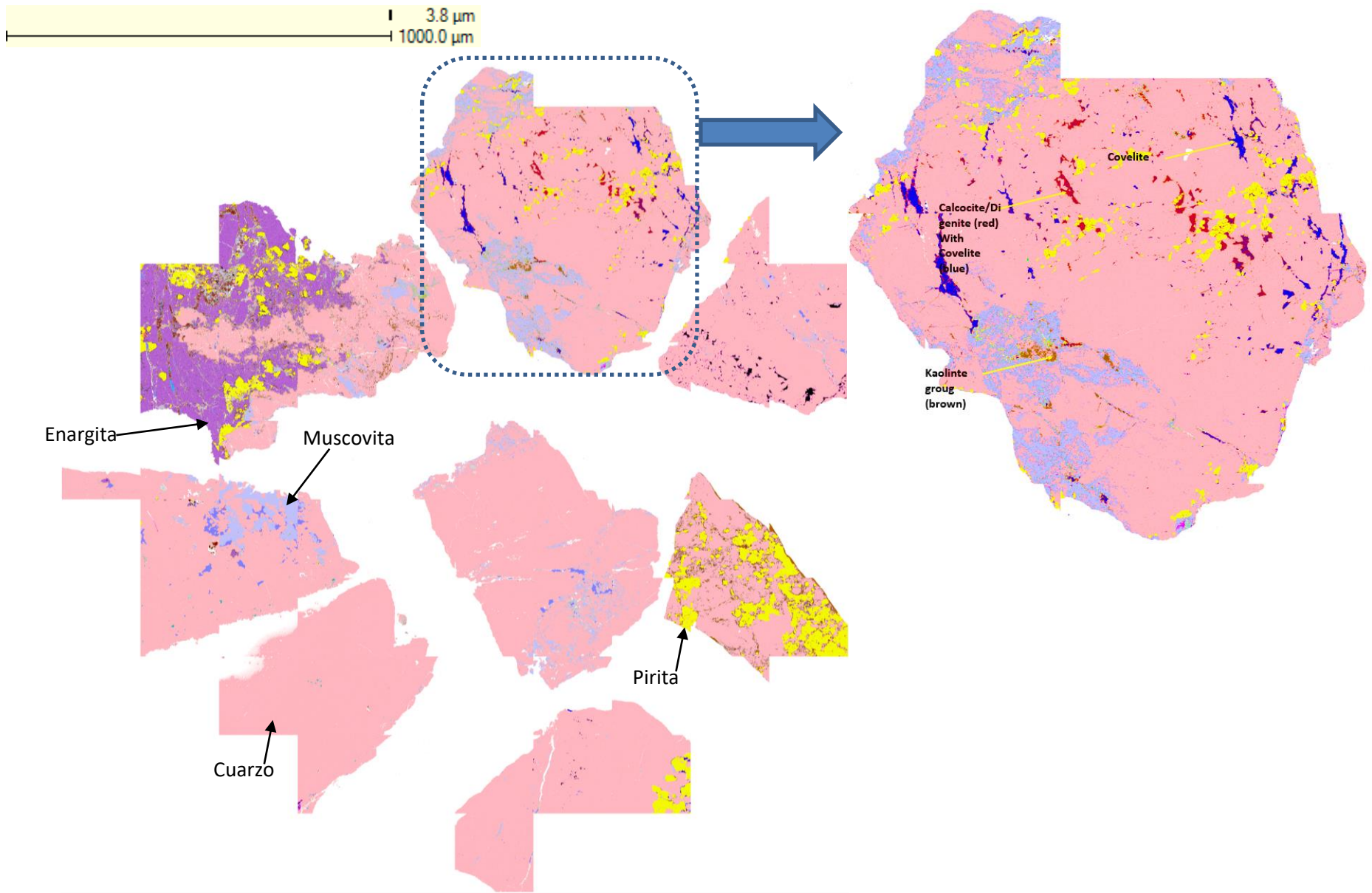


Figura 5.25. Imagen textural por FieldScan muestra Lixiviada (Maini, 2019).

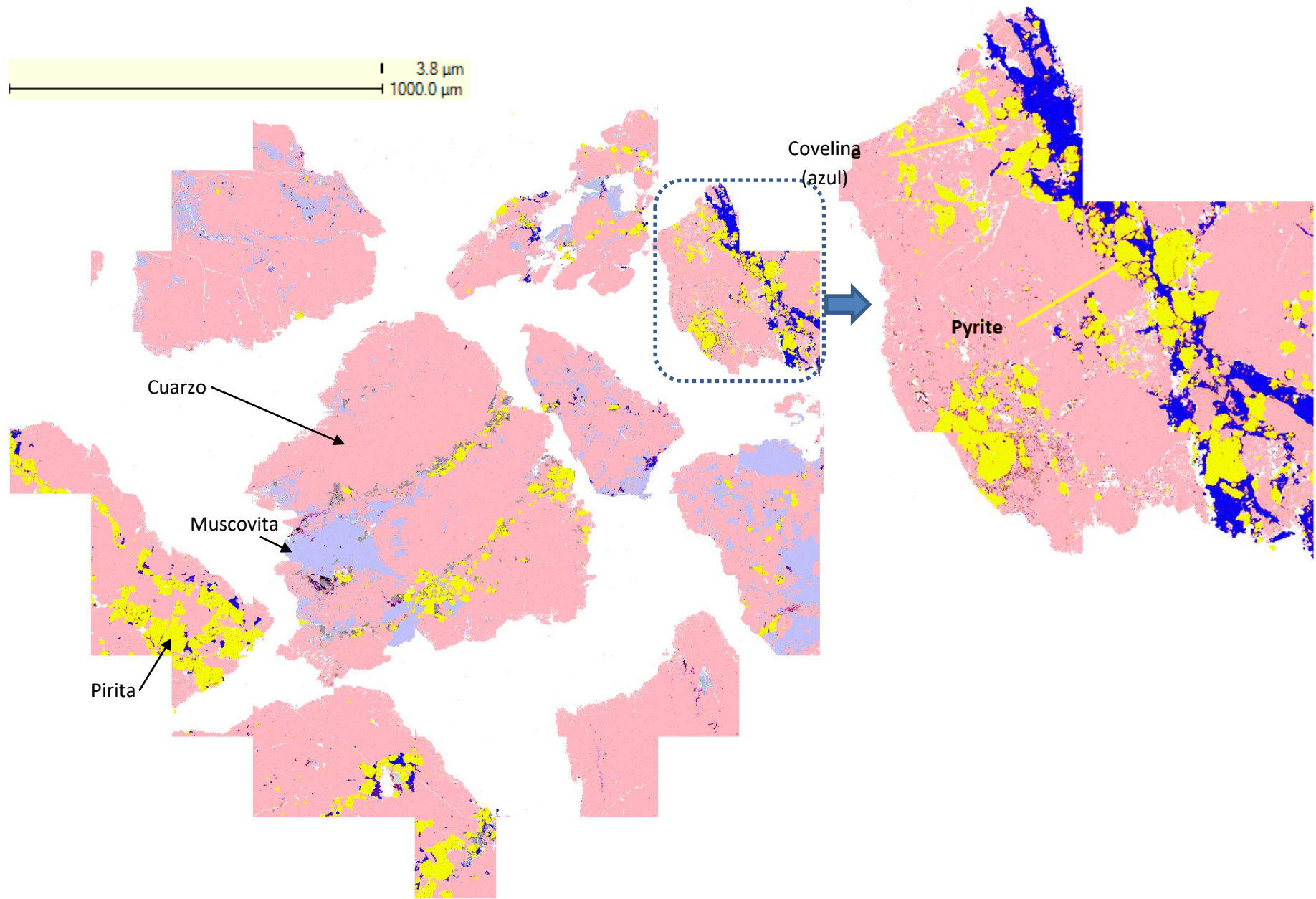


Figura 5.26. Imagen textural por FieldScan muestra Pretratada y Lixiviada (Maini, 2019).

6 DISCUSIÓN

En el mineral estudiado, una fracción de las especies minerales de cobre presentes son covelina y calcosina, mayoritariamente. Se observan como agregados de cristales que han solidificado entre los granos de silicatos, en este caso de cuarzo y sericita. Estos minerales sulfurados de cobre se encuentran asociadas a cuarzo correspondiente aproximadamente a un 80% del total. El cuarzo se presenta como cristales pequeños o agregados microcristalinos presentes en vetillas y cristales grandes como fracturas rellenas. Otra fracción de los sulfuros está asociada a sericita correspondiente aproximadamente a un 20%. Esta especie de ganga está presente como agregado microcristalino relleno de pequeñas fracturas y en vetillas en contacto con cristales de cuarzo.

De acuerdo, a la composición mineralógica determinada por XRD (Tabla 5.2), la petrografía (Figura 5.1 y 5.2) y Qemscan (Figura 5.3), el mineral de cabeza corresponde a rocas con textura primaria destruida afectadas por alteración hidrotermal cuarzo-sericítica (Fuentes y Muñoz, 2017). La sericita corresponde a una mica blanca de grano fino que puede contener moscovita y en cantidades menores illita, representa una transición entre illita y moscovita cristalina (Bulnes, 2013).

Como lo han reportado varios autores, la disolución de silicatos ocurre a pH bajo y por ataque ácido principalmente, en la cual se liberan a la solución cationes y residuo silíceo (Terry, 1983; Mitra y Rimstidt, 2009; Hoshino y Nishioka, 1999; Gautier et al., 2000). Sumado a lo anterior, en la superficie se observarían cambios en la disposición de los cristales producto de esto, lo que permitiría el paso del agente lixivante por los poros o grietas generados accediendo a los minerales sulfurados de cobre que están encapsulados en la ganga no metálica de silicatos, aumentando así la accesibilidad a los sulfuros de cobre (Muñoz et al., 2019). Esta accesibilidad se debe que los sulfuros de cobre están dispuestos en vetillas y cercanos a sericita. La presencia de aluminio en solución sugiere que hubo disolución de aluminosilicatos. Además, alta concentración de potasio en solución sería indicador de potasio liberado desde minerales como moscovita o feldespatos potásicos. Por lo tanto, al lograr llegar a los microcristales de cuarzo, esto permitiría acceder a los sulfuros que se encuentren allí y así un aumento en la recuperación de cobre.

Cuando se lixivia directamente con ion férrico, las especies de cobre asociadas a sericita son preferencialmente disueltas, mientras que aquellas asociadas a cuarzo permanecen mayoritariamente no afectadas. Esto se debe a que el cuarzo es el mineral más resistente a la disolución o meteorización (según la serie de Bowen, Depetris et al., 2014), lo que se ve reflejado en los iones en solución donde el silicio no se detectó o estuvo bajo los límites de detección reportados (Tabla 5.7). Además, esto se refuerza con que los sulfuros de cobre que se encuentran en el borde de algunas partes de los granos de sericita, esto quiere decir, entremedio de la sericita, pero de manera accesible y diseminados en la roca, y así van a ser los que estarán accesibles al ataque de ácido férrico (Figura 5.16). Mientras que los sulfuros que se encuentran principalmente en vetillas asociadas a cuarzo y como relleno principal de fracturas de cristales de cuarzo se puede decir que se encuentran bloqueados o encapsulados en los cristales de cuarzo (Figura SEM). Esto lleva a obtener porcentajes de recuperación del orden del 40% (Figura 5.9) debido a los problemas de encapsulamiento presentes en las muestras, lo que se contrasta con los análisis de liberación realizados por Qemscan y la petrografía, en que ambos indican que aproximadamente un 50% de los minerales se encuentra en un grado menor de liberación (Tabla 5.9). Además, al observar la superficie de las partículas por SEM muestra que no

hay variaciones, los espacios que pudiesen haber sido parte de la superficie de la roca, como si estuviesen sobrepuestas, no producto del ataque (Figura 5.14).

Cuando se aplica un pretratamiento con 0.2M de HF la fracción de sericita que se disuelve es mucho mayor que la que se disuelve en la lixiviación directa con ácido sulfúrico y férrico (Figura 5.8), esto se ve reflejado en una mayor salida de cationes a la solución. Sin embargo, esto no se refleja en un claro aumento de la recuperación de cobre (Figura 5.7). Esto indica que los sulfuros de cobre asociados a la sericita no están necesariamente encapsulados en ese material. Al mismo tiempo, este resultado implica que el ataque con HF no fue lo suficientemente intenso como para mejorar el acceso de la solución a aquellos sulfuros asociados al cuarzo, los que al parecer permanecen encapsulados en ese tipo de ganga. Ya que al análisis petrográfico se observan diferencias en las texturas de las partículas iniciales, las atacadas con HF (Figura 5.12) y las lixiviadas con ion férrico (Figura 5.13), mostrando zonas manchadas o disminuidas en espesor. En el caso de las muestras pretratadas con HF se observó una disminución en la distribución de sericita y pocas vetillas de sericita, menos sulfuros diseminados en sericita, al hacer un análisis estadístico en las partículas en estas se presenta en promedio un 99% de cuarzo y 1% de sericita y por SEM se observaron grietas en la superficie representadas como orificios como no parte de la roca, sino producto del ataque de un agente externo, en este caso, del HF (Figura 5.14). Mientras que en el caso de las muestras lixiviadas con ion férrico se observó una sericita más gruesa, cosa que no se vio en las muestras sin ataque, lo que estadísticamente presentó un 80% de cuarzo y un 20% de sericita. En ambos casos se observó fracturas en cuarzo expuestas en los bordes de las partículas y en cuanto a los sulfuros, estos se encontraron solos en las vetillas y en menor cantidad asociados a cuarzo.

Estos resultados se relacionan entre sí, ya que permite explicar que el pretratamiento con ácido permite penetrar en rocas con porosidad previa y atacar los silicatos del tipo filosilicatos, los llamados micas blancas (tetraedros Si-O que forman redes planas), como son la muscovita y la illita (Figura 5.20). Según la serie de Bowen, estos minerales junto con el cuarzo serían más estables a la meteorización. Sin embargo, se observó cambio en la superficie y en la textura de la sericita, no así en el cuarzo que sigue siendo más resistente al ataque ácido.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir preliminarmente que hay efectos sobre las especies de ganga en especial sobre la sericita (Figura 5.25 y 5.27), esto se observó por cambios en la textura en los cortes petrográficos, imágenes fieldscan entregadas por qemscan, cambios en la superficie y liberación de iones en solución. Esto se atribuye a que la sericita es un agregado de grano fino de micas blancas del tipo moscovita u otros minerales con una estructura similar a estos, como son los del grupo de la illita (minerales del grupo de las arcillas). Además, posee una estructura de capas, cada una de las cuales se puede separar en capas delgadas (MacKensie, 1996). En el caso de los minerales de cuarzo, este se presenta como cristales bien formados en superficies planas lisas a diferentes tamaños, o sea, volumétricamente más grande. Razón por la cual es más resistente y no se ve afectado.

Por otra parte, las recuperaciones de cobre con y sin pretratamiento fueron similares, esto se podría deber a que hay una cantidad de sulfuros que esta accesible y se encuentra disponible para ambos, o sea, con y sin disolver sericita, el cobre se encuentra accesible. Además, el ácido sulfúrico es un ácido que también disuelve feldespatos. Como se observó en el experimento con matraces (Tabla 5.5) se mostró que los ácidos inorgánicos como el

ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico presentaron un mayor efecto sobre los minerales. No se logró una mayor recuperación, ya que el resto de los sulfuros de cobre se encuentran encapsulados en los minerales de cuarzo. Se obtuvo recuperación de los sulfuros de cobre que no están atrapados en el cuarzo, o sea, del cobre que tienen una accesibilidad natural y aunque estén asociados a sericita por la forma en hojas que tienen, permiten acceder a ellos de forma más fácil.

Los resultados muestran que el pretratamiento con HF tiene un fuerte efecto sobre la disolución de la ganga y la recuperación de cobre. Una fracción de cobre se libera durante el propio pretratamiento con HF, aunque es un porcentaje relativamente pequeño (alrededor de un 5%) comparado con el obtenido al final de la etapa de lixiviación férrica. Esta etapa inicial puede estar relacionada con la disolución de los sulfuros de cobre incrustados en la fracción de especies de ganga disuelta durante el ataque con HF. Por otro lado, el pretratamiento con HF también contribuye a aumentar la recuperación de cobre en la etapa posterior de lixiviación férrica. Esta fracción puede estar relacionada con la mejora del acceso de la lixiviación férrica a las especies de cobre encapsuladas en las especies de ganga debido al impacto del HF en la porosidad de las partículas (ver Figura 5).

La sericita es una mica formada con planos paralelos que no impide la difusión de diferentes iones a través de su estructura (Terry, 1983, Wang et al., 2017). Por lo tanto, es muy probable que el cobre lixiviado durante la lixiviación férrica del mineral sin pretratamiento con HF esté relacionado con la disolución de los sulfuros de cobre encapsulados en la sericita, que es fácilmente accesible. Por otro lado, se espera que la mayoría de los sulfuros de cobre encapsulados en la estructura intacta del cuarzo presente en el mineral no sean alcanzados por los iones férricos presentes en la solución de lixiviación. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron que el pretratamiento con HF tenía un fuerte efecto disolvente sobre el cuarzo. Por ejemplo, los cálculos basados en los experimentos con HF 2M mostraron que alrededor del 70% del Si en la solución proviene de la disolución del cuarzo contenido en el mineral. Por lo tanto, el aumento de la recuperación de cobre cuando la lixiviación férrica se lleva a cabo después del tratamiento con HF puede estar más probablemente relacionado con una mejor disolución de los sulfuros de cobre incrustados en el cuarzo.

De acuerdo con esto deja a la luz que el problema en la recuperación podría ser el cuarzo. Entonces en una primera instancia habría que enfocar el pretratamiento químico hacia los minerales de cuarzo que atrapan a los sulfuros de cobre. Planteando un pretratamiento selectivo, probando diferentes concentraciones de HF atacando los bordes de granos o los cuarzos microcristalinos. Además, realizar un estudio individual del ataque de minerales de cuarzo, moscovita y feldespatos, observando su comportamiento al ser lixiviados.

7 CONCLUSIONES

- Se estudió la lixiviación férrica de un mineral de cobre que contenía calcosina y covelina con sericita y cuarzo como principales especies de ganga, con y sin pretratamiento de HF.
- El cobre disuelto durante la lixiviación férrica del mineral sin tratar alcanzó el 40% correspondiente principalmente con la disolución de los sulfuros de cobre contenidos en la sericita.
- El pretratamiento del mineral mediante la lixiviación con HF 0,2 M y 2M contribuye a una mejora significativa de la recuperación de cobre, hasta el 47% y el 60%, respectivamente.
- El efecto del pretratamiento con HF en la recuperación de cobre está relacionado en gran medida con la disolución de la ganga no metálica, que mejoró el acceso de la solución de lixiviación a los sulfuros de cobre incrustados en el cuarzo.

8 BIBLIOGRAFÍA

- Amrhein, C. Suarez, D. (1988) The use of a Surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 2785-2793.
- Bahamondez, C. (2014) Fundamentos para la implementación de minería in situ. Tesis para optar al grado de Magíster en Minería, Departamento de Minas, Universidad de Chile.
- Barman, A. Varadachari, C. Ghosh, K. (1992) Weathering of silicate minerals by organic acids I. Nature of cation solubilisation. *Geoderma* 53: 45-63.
- Batchelor, A. Jones, D. Plint, S. Kingman, S. (2016) Increasing the grind size for effective liberation and flotation of a porphyry copper ore by microwave treatment. *Minerals Engineering* 94: 61-75.
- Benedová, S. Leichmann, J. (2016) Experimental study of anisotropy of quartz dissolution and its role in fluid migration in rocks. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 13(2): 193-200.
- Bennett, P.C. Melcer, M.E. Siegel, D.I. and Hassett, J.P. (1988) The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 1521-1530.
- Berger G. Cadore, E. Schott, J. Dove, P. (1994) Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: effect of the nature of Surface complexes and reaction affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(2): 541-551.
- Bibi, I. Singh, B. Silvester, E. (2011) Dissolution of illite in saline-acidic solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 3237-3249.
- Blum, A. (1994) Feldspars in Weathering. In: *Feldspars and Their Reactions*, I. Parson (ed), 595-630.
- Brandt, F. Bosbach, D. Krawczyk-Barsch, E. Arnold, T. Bernhard, G. (2002) Chlorite dissolution in the acid pH-range: a combined microscopic and macroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(8): 1451-1461.
- Brantley, S.L. Crane, S. Crerar, D. Hellmann, R. Stallard, R. (1986) Dissolution at dislocations etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 2349-2361.
- Brantley, S.L. (2008) Kinetics of mineral dissolution. In: S. Brantley, J.D. Kubicki and A.F. White, ed., *Kinetics of water – rock interaction*, 5th ed. New York, p. 833.
- Bulnes, A. (2013) Alteración cuarzo-sericita en yacimiento tipo pórfido cuprífero: estudio mineralógico, litogeoquímico y termodinámico en Mina Radomiro Tomic, Distrito Chuquicamata. Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias mención Geología. Universidad de Chile. 199p.
- Buss, H. Sak, P. Webb, S. Brantley, S. (2008) Weathering of the Rio Blanco quartz diorite, Luquillo Mountains, Puerto Rico: Coupling oxidation, dissolution and fracturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4488-4507.

Carrillo-Pedroza, F. R. Soria-Aguilar, M. J. Salinas-Rodríguez, E. Martínez-Luevanos, A. Pecina-Treviño, T. E. Dávalos-Sánchez, A. (2012) Oxidative Hydrometallurgy of Sulphide Minerals, Recent Researches in Metallurgical Engineering - From Extraction to Forming, Dr Mohammad Nusheh (Ed.), InTech.

Casas, J. (1996) Modelación de procesos de Biolixiviación de minerales de cobre en pilas y botaderos. Tesis de Doctorado Ingeniería Química. Universidad de Chile.

Celep, O. Yazici, E. Deveci, H. (2017) A preliminary study on nitric acid pre-treatment of refractory Gold/Silver Ores. IMCET 2017, Antalya, Turquía 25:463-468.

Chao, T.T. (1984) Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20: 101-135.

Chao, T.T. and Sanzolone, R.F. (1992) Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration* 44: 65-106.

Chardon, E. Livens, F. Vaughan, D. (2006) Reactions of feldspar surfaces with aqueous solutions. *Earth-Science Reviews* 78: 1-26.

Church, S.E. Mosier, E.L. and Motooka, J.M. (1987) Mineralogical basis for the interpretation of multi-element (ICP-AES), oxalic acid and aqua regia partial digestions of stream sediments for Reconnaissance exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 29: 207-233.

Cochilco (2019) Proyección de la producción de cobre en Chile 2019-2030. Gobierno de Chile, Santiago. 43p.

Crundwell, F.K. (2014) The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. *Hydrometallurgy* 149: 265-275.

Deng, J. Wen, S. Wu, D. Liu, J. Zhang, X. Shen, H. (2013) Existence and release of fluid inclusions in bornite and its associated quartz and calcite. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 20(9): 815-822.

Depetris, P. Pasquini, A. Lecomte, K. (2014) Weathering and the riverine denudation of continents. Springer. 98p.

Domic, E. (2001) Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Consejo Minero de Chile, 1ª ed. Santiago, Chile. 947p.

Dopson, M. Lovgren, L. and Bosttom, D. (2009) Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching. *Hydrometallurgy* 96: 288-293.

Dove, P. (1994) The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25° to 300°C. *American Journal of Science* 294: 665-712.

Dreisinger, D. (2006) Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy* 83: 10-20.

- Drever, J.I. Stillings, L.L. (1997) The role of organics acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120: 167-181.
- Fuentes, C. Muñoz, M. (2017) Descripción petrográfica microscópica de muestras alteradas y mineralizadas. Informe 1: Características originales previas al ataque ácido. Informe técnico desarrollado para la AMTC. Universidad de Chile. 61p.
- Fuentes, C. Muñoz, M. (2018) Descripción petrográfica microscópica de muestras alteradas y mineralizadas. Informe 2: Características petrográficas posteriores al ataque ácido. Informe técnico desarrollado para la AMTC. Universidad de Chile. 25p.
- Gautier, J-M. Oelkers, E. Schott, J. (2000) Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(7): 1059-1070.
- Gorshkov, G. Yakushova, A. (1970) *Geología General*. 1°ed, Editorial MIR, Moscú.
- Grossman, J. Ryan, J. Mukherjee, N. Wegner, M. (1970) Microchemical, microphysical and adhesive properties of lunar material. *Proceedings of the Apolo 11 Lunar Science Conference* 3: 2171-2181.
- Guiachetti, D. (2011) Consumo de ácido sulfúrico y cinética de lixiviación de un mineral oxidado de cobre. Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Químico y en Biotecnología, Departamento de Minas, Universidad de Chile.
- Harouiya, N. Oelkers, E. (2004) An experimental study of the effect of aqueous fluoride on quartz and alkali-feldspar dissolution rates. *Chemical Geology* 205: 155-167.
- Horiuchi, J. Shimizu, T. Tada, K. Kanno, T. Kobayashi, M. (2002) Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresource Technology* 82: 209-213.
- Hoshino, T. Nishioka, Y. (1999) Etching process of SiO₂ by HF molecules. *Journal of Chemical Physics* 111(5): 2109-2114.
- House, W. Orr, D. (1992) Investigation of the pH dependence of the kinetics of quartz dissolution at 25°C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88(2): 233-241.
- Huang, W. Keller, W. (1970) Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. *The American Mineralogist* 55: 2076-2094.
- Huang, W. Keller, W. (1971) Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperatura. *The American Mineralogist* 56: 1082-1095.
- Huang, W. Keller, W. (1972) Organic acids as agents of chemical weathering of silicate minerals. *Nature Physical Science* 239: 149-151.
- Huang, W. Kiang, W. (1972) Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in wáter and organic acids at room temperature. *American Mineralogist* 57: 1849-1859.
- Islam, K. Murakami, S. (2021) Global-scale impact analysis of mine tailings dam failures: 1915-2020. *Global Environmental Change* 70: 102361.

- Kalinowski, B. Schweda, P. (1995) Kinetics of muscovite, phlogopite and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperatura. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(3): 367-385.
- Knauss, K. Wolery, T. (1987) The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 43-53.
- Kato, K. Kitano, Y. (1968) Solubility and dissolution rate of amorphous silica in distilled and sea water at 20°C. *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 24(4): 147-152.
- Klein, C. Hurlbut, C. (1988) *Manual de Mineralogía*. 2ªed, Editorial Reverte. 578p.
- Kodama, H. Schnitzer, M. Jaakkimainen, M. (1983) Chlorite and biotite weathering by fulvic acid solutions in closed and open systems. *Canadian Journal of Soil Science* 63: 619-629.
- Kohler, S. Dufaud, F. Oelkers, E. (2003) An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperatura from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(19): 3583-3594.
- Kong, M. Huang, L. Li, L. Zhang, Z. Zheng, S. Wang, M. (2014) Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation. *Applied Clay Science* 99: 207-214.
- Lazo, D. Dyer, L. Diaz, R. (2017) Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: a review. *Minerals Engineering* 100: 115-123.
- Levenspiel, O. (1981) *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2ªed., Reverte S.A., Barcelona, España, pp. 385-415.
- Liberona, A. (2013) *Proposición de un sistema de lixiviación in situ*. Tesis para optar al título de Ingeniero Civil en Minas, Departamento de Minas, Universidad de Chile.
- MacKensie, W. Donaldson, C. Guilford, C. (1996) *Atlas de rocas ígneas y sus texturas*. Editorial Masson, España. 154p.
- Mast, M. Drever, J. (1987) The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 2559-2568.
- Mattey, M. (1992) The production of organic acids. *Critical Reviews in Biotechnology* 12(1/2): 87-132.
- Miller, J.D. Lin, C.L. Garcia, C. and Arias, H. (2003) Ultimate recovery in heap leaching operations as established from mineral exposure analysis by X-ray microtomography. *International Journal of Mineral Processing* 72: 331-340.
- Mitra, A. Rimstidt, J.D. (2009) Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 7045-7059.
- Munoz, C., Munoz, M., Vargas, T., 2019. Kinetics of ferric leaching of copper sulfide ores and its dependence on the mineralogical associations of copper minerals with gangue species in the ore. *Hydroprocess 2019* (June 19-21, 2019, Santiago, Chile).

- Okino, S. Inui, M. Yukawa, H. (2005) Production of organic acids by *Corynebacterium glutamicum* under oxygen deprivation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 68: 475-480.
- Oxburgh, R. Drever, J. Sun, Y. (1994) Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(2): 661-669.
- Ross, G. (1967) Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral. *Canadian Journal of Chemistry* 45: 3031-3034.
- Rossi, G. (1990) *Biohydrometallurgy*. McGraw-Hill Book Company GMBH, Hamburg.
- Sanna, A. Lacinska, A. Styles, M. Mercedes Maroto-Valer, M. (2014) Silicate rock dissolution by ammonium bisulphate for pH swing mineral CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 120: 128-135.
- Sauer, M. Porro, D. Mattanovich, D. Branduardi, P. (2008) Microbial production of organic acids: expanding the markets. *Trends in Biotechnology* 26(2): 100-108.
- Shiers, D. Collinson, D. Kelly, N. Watling, H. (2016) Copper extraction from chalcopyrite: comparison of three non-sulfate oxidants, hypochlorous acid, sodium chlorate and potassium nitrate, with ferric sulfate. *Minerals Engineering* 85: 55-65.
- Sinclair, L. Thompson, J. (2015) In situ leaching of copper: challenges and future prospects. *Hydrometallurgy* 157: 306-324.
- Smith, M. Carroll, S. (2016) Chlorite dissolution kinetics at pH 3-10 and temperatura to 275°C. *Chemical Geology* 421: 55-64.
- Snäll, S. Liljefors, T. (2000) Leachability of major elements from minerals in strong acids. *Journal of Geochemical Exploration* 71: 1-12.
- Stillings, L. Drever, J. Brantley, S. Sun, Y. Oxburgh, R. (1996) Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 nM oxalic acid. *Chemical Geology* 132: 79-89.
- Stoessell, R. Pittman, E. (1990) Secondary porosity revisited: the chemistry of feldspar dissolution by carboxylic acids and anions. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74(12): 1795-1805.
- Tarbuck, E.J. Lutgens, F.K. (2005) *Ciencias de la tierra: una introducción a la geología física*. 8ªed, Prentice Hall, España. 712p.
- Terry, B. (1983) The acid decomposition of silicate minerals part II. Hydrometallurgical applications. *Hydrometallurgy* 10: 151-171.
- Tu, S. Guo, Z. Sun, J. (2007) Effect of oxalic acid on potassium release from typical chinese soils and minerals. *Pedosphere* 17(4): 457-466.
- Turpault, M. Trotignon, L. (1994) The dissolution of biotite crystals in dilute HNO₃ at 24°C: evidence o fan anisotropic corrosión process of micas in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(13): 2761-2775.

- Varadachari, C. Barman, A. Ghosh, K. (1994) Weathering of silicate minerals by organic acids II. Nature of residual products. *Geoderma* 61: 251-268.
- Vargas, T. Rojas, F. Bahamondez, C. Castro, R. Ihle, C. Caraballo, M. Widzyk-Capehart, E. (2016) Physical and chemical transformations of gangue materials during leaching of copper ore particles and their influence on copper leaching kinetics. *Hydrometallurgy Conference: Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals*. Cape Town, South Africa.
- Vargas, T. Estay, H. Arancibia, E. Díaz-Quezada, S. (2020) In situ recovery of copper sulfide ores: alternative process schemes for bioleaching application. *Hydrometallurgy* 196: 105442.
- Wang, X. Li, Q. Hu, H. Zhang, T. Zhou, Y. (2005) Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic and malic acids. *Journal of Colloid and Interface Science* 290: 481-488.
- Watling, H.R. (2013) Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. *Hydrometallurgy* 140: 163-180.
- Watling, H.R. Shiers, D.W. Li, J. Chapman, N.M. Douglas, G.B. (2014) Effect of water quality on the leaching of a low-grade copper sulfide ore. *Minerals Engineering* 58: 39-51.
- Wegner, M. Christie, J. (1976) Chemical etching of dislocations in forsterite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 59: 131-140.
- Wegner, M. Jones, R. Christie, J. (1978) Exsolution in terrestrial and lunar plagioclases revealed by chemical etching. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 65(3): 283-291.
- Wegner, M. Christie, J. (1985) General chemical etchants for microstructures and defects in silicates. *Physics and Chemistry of Minerals* 12: 90-92.
- Welch, S. Ullman, W. (1993) The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2725-2736.
- Welch, S. Ullman, W. (1996) Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 2939-2948.
- Youlton, B. J. Kinnaird, J.A. (2013) Gangue-reagent interactions during acid leaching of uranium. *Minerals Engineering* 52: 62-73.
- Zhang, L. Lüttge, A. (2009) Theoretical approach to evaluating plagioclase dissolution mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 2832-2849.

ANEXOS

Anexo A. Análisis Mineralógico QEMSCAN

A.1 Número de partículas obtenidas por muestra:

	Muestra	Total Particle	Liberated Gangue Particles	Molybdenite Particles	Cu Sulphide Particles	Other Cu Particles
Cabeza	UCH190207Q1_Comb	6428	4622	48	295	795
	UCH190207Q1_A	1031	749	11	33	153
	UCH190207Q1_B	1581	1145	10	75	213
	UCH190207Q1_C	1785	1228	15	81	186
	UCH190207Q1_D	944	704	3	52	107
	UCH190207Q1_E	1087	796	9	54	136
Pretratada	UCH190613Q4_Comb	17751	12839	156	579	2550
	UCH190613Q4_A	5927	4316	59	187	880
	UCH190613Q4_B	5884	4177	55	210	862
	UCH190613Q4_C	5940	4346	42	182	808
Pretratada + Lixiviada	UCH190207Q2_Comb	15585	12212	155	468	1041
	UCH190207Q2_A	2171	1683	26	78	194
	UCH190207Q2_B	5046	3745	55	174	387
	UCH190207Q2_C	2320	1754	31	72	136
	UCH190207Q2_D	3096	2553	24	76	186
	UCH190207Q2_E	2952	2477	19	68	138
Lixiviada	UCH190207Q3_Comb	8521	6218	80	252	1066
	UCH190207Q3_A	2374	1670	32	74	365
	UCH190207Q3_B	2036	1438	19	49	274
	UCH190207Q3_C	1467	1047	9	40	155
	UCH190207Q3_D	1792	1415	16	54	182
	UCH190207Q3_E	852	648	4	35	90

A.2 Mineralogía modal detallada (valores expresados en porcentaje de la masa total).

A.2.1 Muestra Cabeza (UCH190207Q1_Comb)

Grupo	Mineral	Q1_Comb	Q1_A	Q1_B	Q1_C	Q1_D	Q1_E
Sulfuros de Cu	Chalcocite/Digenite	0,76	0,43	0,93	1,14	0,77	0,56
	Covellite	0,39	0,34	0,40	0,58	0,27	0,36
Sulfuros de Cu/Fe	Chalcopyrite	0,08	0,05	0,10	0,14	0,06	0,04
	Bornite	0,34	0,23	0,58	0,57	0,23	0,13
Sulfuros/Sulfosales de Cu-As-Sb-Ag	Enargite	0,18	0,43	0,18	0,17	0,09	0,04
	Tetrahedrite Group	0,10	0,11	0,07	0,17	0,08	0,08
Minerales Oxidados con Cu	Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Chrysocolla	0,03	0,02	0,04	0,06	0,02	0,03
	Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Malachite/Azurite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Brochantite	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
	Atacamite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Turquoise	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Psuedomalachite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Other Cu Minerals	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
Minerales de ganga que contienen cobre	Cu-bearing Phyllosilicates	0,61	0,59	0,63	0,67	0,63	0,52
	Cu-bearing Fe Oxide/Hydroxides	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Minerales de ganga que contienen arsénico	Cu-bearing Wad	0,11	0,11	0,17	0,12	0,06	0,08
Sulfuros	Pyrite	2,98	1,50	3,89	6,84	1,23	1,66
	Galena	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
	Molybdenite	0,07	0,03	0,07	0,15	0,00	0,08
	Sphalerite	0,13	0,00	0,00	0,02	0,00	0,65
Óxidos	Magnetite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Hematite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

	Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Other Fe Oxides/Hydroxides	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
	Ilmenite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Rutile	0,06	0,05	0,05	0,02	0,11	0,05
Sulfatos	Gypsum/Anhydrite/Bassanite	1,55	0,95	0,79	1,54	1,50	2,98
	Jarosite	0,05	0,04	0,08	0,04	0,04	0,04
	Alunite	0,13	0,09	0,15	0,18	0,09	0,16
Carbonatos	Calcite/Dolomite	0,05	0,16	0,01	0,03	0,01	0,02
Fosfatos	Apatite	0,10	0,37	0,01	0,01	0,04	0,04
	Monazite	0,04	0,05	0,09	0,05	0,01	0,01
Tectosilicatos	Quartz	62,47	66,78	64,32	59,52	55,12	66,61
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	1,44	1,19	1,05	0,96	2,18	1,82
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	0,51	0,71	0,71	0,09	0,23	0,78
Filosilicatos	Kaolinite Group	0,70	0,92	0,34	0,59	0,80	0,84
	Muscovite/Sericite	26,10	23,55	24,64	25,47	35,31	21,33
	Illite	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,07
	Smectite Group (Montmorillonite, Nontronite)	0,08	0,14	0,05	0,05	0,07	0,06
	Pyrophyllite/Andalusite	0,49	0,39	0,20	0,40	0,79	0,63
	Biotite/Phlogopite	0,05	0,18	0,03	0,02	0,01	0,01
	Chlorite Group	0,05	0,14	0,01	0,02	0,03	0,04
	Hornblende	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Otros	Others	0,23	0,28	0,26	0,19	0,14	0,28
Total		100	100	100	100	100	100

A.2.2 Muestra Pretratada + Lixiviada (UCH190207Q2_Comb)

Grupo	Mineral	Q2_Comb	Q2_A	Q2_B	Q2_C	Q2_D	Q2_E
Sulfuros de Cu	Chalcocite/Digenite	0,29	0,21	0,27	0,25	0,29	0,43
	Covellite	1,00	1,34	0,72	0,88	1,21	0,88
Sulfuros de Cu/Fe	Chalcopyrite	0,09	0,05	0,07	0,20	0,09	0,06
	Bornite	0,05	0,15	0,03	0,03	0,03	0,01
Sulfuros/Sulfosales de Cu-As-Sb-Ag	Enargite	1,51	0,22	3,37	0,87	1,31	1,73
	Tetrahedrite Group	0,39	0,07	0,58	0,27	0,54	0,50
Minerales Oxidados con Cu	Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Chrysocolla	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
	Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Malachite/Azurite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Brochantite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Atacamite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	Turquoise	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Psuedomalachite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Other Cu Minerals	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Minerales de ganga que contienen cobre	Cu-bearing Phyllosilicates	0,11	0,10	0,15	0,06	0,10	0,13
	Cu-bearing Fe Oxide/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Minerales de ganga que contienen arsénico	Cu-bearing Wad	0,11	0,11	0,21	0,08	0,08	0,07
Sulfuros	Pyrite	7,30	3,67	11,68	9,78	7,40	4,04
	Galena	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	Molybdenite	0,45	0,27	0,48	0,18	0,13	1,14
	Sphalerite	0,19	0,20	0,27	0,37	0,04	0,06
Óxidos	Magnetite	0,10	0,00	0,04	0,00	0,00	0,44
	Hematite	0,15	0,02	0,03	0,00	0,00	0,66
	Goethite	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

	Other Fe Oxides/Hydroxides	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
	Ilmenite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Rutile	0,18	0,10	0,17	0,13	0,35	0,15
Sulfatos	Gypsum/Anhydrite/ Bassanite	0,42	0,66	0,26	0,93	0,14	0,12
	Jarosite	0,03	0,02	0,02	0,05	0,03	0,03
	Alunite	0,11	0,14	0,15	0,10	0,05	0,12
Carbonatos	Calcite/Dolomite	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
Fosfatos	Apatite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Monazite	0,03	0,02	0,07	0,01	0,03	0,00
Tectosilicatos	Quartz	81,35	87,26	74,83	81,17	80,19	83,33
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	0,22	0,13	0,26	0,16	0,38	0,15
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01
Filosilicatos	Kaolinite Group	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04
	Muscovite/Sericite	5,48	4,92	5,75	4,03	7,28	5,43
	Illite	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04
	Smectite Group (Montmorillonite, Nontronite)	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
	Pyrophyllite/Andalusite	0,07	0,05	0,07	0,06	0,07	0,09
	Biotite/Phlogopite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Chlorite Group	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
	Hornblende	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Otros	Others	0,24	0,15	0,41	0,27	0,14	0,21
Total		100	100	100	100	100	100

A.2.3 Muestra Lixiviada (UCH190207Q3_Comb)

Grupo	Mineral	Q3_Comb	Q3_A	Q3_B	Q3_C	Q3_D	Q3_E
Sulfuros de Cu	Chalcocite/Digenite	0,04	0,02	0,12	0,02	0,05	0,03
	Covellite	0,39	0,34	0,73	0,11	0,40	0,45
Sulfuros de Cu/Fe	Chalcopyrite	0,05	0,03	0,13	0,01	0,03	0,06
	Bornite	0,06	0,07	0,02	0,00	0,03	0,16
Sulfuros/Sulfosales de Cu-As-Sb-Ag	Enargite	0,65	0,17	0,26	2,69	0,13	0,09
	Tetrahedrite Group	0,17	0,07	0,15	0,13	0,27	0,26
Minerales Oxidados con Cu	Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Chrysocolla	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
	Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Malachite/Azurite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Brochantite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Atacamite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Turquoise	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Psuedomalachite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Other Cu Minerals	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Minerales de ganga que contienen cobre	Cu-bearing Phyllosilicates	0,38	0,47	0,49	0,18	0,36	0,38
	Cu-bearing Fe Oxide/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Minerales de ganga que contienen arsénico	Cu-bearing Wad	0,10	0,16	0,17	0,06	0,05	0,06
Sulfuros	Pyrite	3,24	5,58	2,34	1,16	3,43	3,00
	Galena	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Molybdenite	0,09	0,21	0,06	0,04	0,08	0,02
	Sphalerite	0,98	0,08	2,20	0,04	3,02	0,00
Óxidos	Magnetite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Hematite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

	Other Fe Oxides/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ilmenite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Rutile	0,07	0,02	0,09	0,04	0,11	0,11
Sulfatos	Gypsum/Anhydrite/Bassanite	1,13	1,02	0,76	1,64	1,29	0,90
	Jarosite	0,04	0,03	0,02	0,02	0,07	0,06
	Alunite	0,12	0,14	0,19	0,10	0,10	0,10
Carbonatos	Calcite/Dolomite	0,02	0,00	0,02	0,07	0,01	0,00
Fosfatos	Apatite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Monazite	0,05	0,08	0,11	0,03	0,01	0,01
Tectosilicatos	Quartz	65,92	64,77	67,90	73,10	59,48	65,24
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	1,94	1,67	1,35	1,39	3,24	1,98
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	1,17	0,46	0,32	1,58	3,27	0,17
Filosilicatos	Kaolinite Group	0,31	0,12	0,16	0,55	0,57	0,16
	Muscovite/Sericite	22,09	24,02	21,92	16,31	21,36	26,22
	Illite	0,09	0,09	0,09	0,08	0,10	0,09
	Smectite Group (Montmorillonite, Nontronite)	0,02	0,01	0,01	0,02	0,06	0,02
	Pyrophyllite/Andalusite	0,26	0,21	0,16	0,33	0,39	0,23
	Biotite/Phlogopite	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00
	Chlorite Group	0,05	0,03	0,01	0,02	0,16	0,00
	Hornblende	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Otros	Others	0,51	0,10	0,20	0,24	1,84	0,17
	Total	100	100	100	100	100	100

A.2.4 Muestra Pretratada (UCH190613Q4_Comb)

Grupo	Mineral	Q4_Comb	Q4_A	Q4_B	Q4_C
Sulfuros de Cu	Chalcocite/Digenite	0,63	0,30	0,46	1,24
	Covellite	0,73	0,41	0,65	1,23
Sulfuros de Cu/Fe	Chalcopyrite	0,07	0,08	0,08	0,06
	Bornite	0,61	0,51	0,80	0,52
Sulfuros/Sulfosales de Cu-As-Sb-Ag	Enargite	0,65	0,30	1,12	0,54
	Tetrahedrite Group	0,35	0,09	0,54	0,47
Minerales Oxidados con Cu	Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00
	Chrysocolla	0,01	0,01	0,01	0,01
	Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Malachite/Azurite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Brochantite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Atacamite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Turquoise	0,00	0,00	0,00	0,00
	Psuedomalachite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Other Cu Minerals	0,01	0,01	0,01	0,01
Minerales de ganga que contienen cobre	Cu-bearing Phyllosilicates	0,16	0,14	0,13	0,22
	Cu-bearing Fe Oxide/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cu-bearing Wad	0,14	0,15	0,13	0,15
Sulfuros	Pyrite	4,66	4,25	5,47	4,22
	Galena	0,00	0,00	0,00	0,00
	Molybdenite	0,13	0,26	0,04	0,06
	Sphalerite	0,59	0,07	1,07	0,69
Óxidos	Magnetite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Hematite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Other Fe Oxides/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00

	Ilmenite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Rutile	0,07	0,07	0,09	0,05
Sulfatos	Gypsum/Anhydrite/Bassanite	0,60	0,39	1,09	0,31
	Jarosite	0,01	0,01	0,01	0,01
	Alunite	0,06	0,07	0,04	0,05
Carbonatos	Calcite/Dolomite	0,07	0,11	0,06	0,05
Fosfatos	Apatite	0,00	0,00	0,00	0,00
	Monazite	0,01	0,03	0,00	0,01
Tectosilicatos	Quartz	83,73	85,55	81,40	84,18
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	0,96	1,05	0,98	0,82
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	0,09	0,20	0,02	0,03
Filosilicatos	Kaolinite Group	0,01	0,01	0,01	0,00
	Muscovite/Sericite	5,35	5,60	5,51	4,85
	Illite	0,03	0,03	0,03	0,03
	Smectite Group (Montmorillonite, Nontronite)	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pyrophyllite/Andalusite	0,05	0,05	0,05	0,04
	Biotite/Phlogopite	0,00	0,01	0,00	0,00
	Chlorite Group	0,00	0,01	0,00	0,00
	Hornblende	0,00	0,01	0,00	0,00
Otros	Others	0,18	0,21	0,18	0,13
Total		100	100	100	100

A.3 Mineralogía modal resumida (valores expresados en porcentaje de la masa total)

A.3.1 Muestra Cabeza (UCH190207Q1_Comb)

Grupo	Mineral	Q1_Comb	Q1_A	Q1_B	Q1_C	Q1_D	Q1_E
Cu Minerals	Chalcocite/Digenite	0,76	0,43	0,93	1,14	0,77	0,56
	Covellite	0,39	0,34	0,40	0,58	0,27	0,36
	Chalcopyrite	0,08	0,05	0,10	0,14	0,06	0,04
	Bornite	0,34	0,23	0,58	0,57	0,23	0,13
	Other Cu Minerals	1,06	1,29	1,11	1,23	0,89	0,76
Sulphurous Gangue	Pyrite	2,98	1,50	3,89	6,84	1,23	1,66
	Molybdenite	0,07	0,03	0,07	0,15	0,00	0,08
Metal Oxides	Fe Oxides/Hydroxides	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01
	Rutile	0,06	0,05	0,05	0,02	0,11	0,05
Sulfates	Gypsum/Anhydrite/Bassanite	1,55	0,95	0,79	1,54	1,50	2,98
Carbonates	Calcite/Dolomite	0,05	0,16	0,01	0,03	0,01	0,02
Phosphates	Apatite	0,10	0,37	0,01	0,01	0,04	0,04
Silicates	Quartz	62,47	66,78	64,32	59,52	55,12	66,61
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	1,44	1,19	1,05	0,96	2,18	1,82
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	0,51	0,71	0,71	0,09	0,23	0,78
	Kaolinite Group	0,70	0,92	0,34	0,59	0,80	0,84
	Muscovite/Sericite/Illite	26,19	23,64	24,72	25,57	35,40	21,40
	Chlorite Group	0,05	0,14	0,01	0,02	0,03	0,04
Otros	Others	1,21	1,19	0,87	0,98	1,15	1,84
	Total	100	100	100	100	100	100

A.3.2 Muestra pretratada + lixiviada (UCH190207Q2_Comb)

Grupo	Mineral	Q2_Comb	Q2_A	Q2_B	Q2_C	Q2_D	Q2_E
Cu Minerals	Chalcocite/Digenite	0,29	0,21	0,27	0,25	0,29	0,43
	Covellite	1,00	1,34	0,72	0,88	1,21	0,88
	Chalcopyrite	0,09	0,05	0,07	0,20	0,09	0,06
	Bornite	0,05	0,15	0,03	0,03	0,03	0,01
	Other Cu Minerals	2,16	0,55	4,34	1,31	2,06	2,47
Sulphurous Gangue	Pyrite	7,30	3,67	11,68	9,78	7,40	4,04
	Molybdenite	0,45	0,27	0,48	0,18	0,13	1,14
Metal Oxides	Fe Oxides/Hydroxides	0,26	0,02	0,07	0,00	0,01	1,16
	Rutile	0,18	0,10	0,17	0,13	0,35	0,15
Sulfates	Gypsum/Anhydrite/Bassanite	0,42	0,66	0,26	0,93	0,14	0,12
Carbonates	Calcite/Dolomite	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
Phosphates	Apatite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Silicates	Quartz	81,35	87,26	74,83	81,17	80,19	83,33
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	0,22	0,13	0,26	0,16	0,38	0,15
	Ca,Na-Feldspars (Plagioclase Series)	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01
	Kaolinite Group	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04
	Muscovite/Sericite/Illite	5,52	4,97	5,79	4,07	7,33	5,47
	Chlorite Group	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Otros	Others	0,67	0,59	1,00	0,87	0,37	0,53
Total		100	100	100	100	100	100

A.3.3 Muestra Lixiviada (UCH190207Q3_Comb)

Grupo	Mineral	Q3_Comb	Q3_A	Q3_B	Q3_C	Q3_D	Q3_E
Cu Minerals	Chalcocite/ Digenite	0,04	0,02	0,12	0,02	0,05	0,03
	Covellite	0,39	0,34	0,73	0,11	0,40	0,45
	Chalcopyrite	0,05	0,03	0,13	0,01	0,03	0,06
	Bornite	0,06	0,07	0,02	0,00	0,03	0,16
	Other Cu Minerals	1,33	0,89	1,08	3,08	0,84	0,82
Sulphurous Gangue	Pyrite	3,24	5,58	2,34	1,16	3,43	3,00
	Molybdenite	0,09	0,21	0,06	0,04	0,08	0,02
Metal Oxides	Fe Oxides/ Hydroxides	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
	Rutile	0,07	0,02	0,09	0,04	0,11	0,11
Sulfates	Gypsum/ Anhydrite/ Bassanite	1,13	1,02	0,76	1,64	1,29	0,90
Carbonates	Calcite/ Dolomite	0,02	0,00	0,02	0,07	0,01	0,00
Phosphates	Apatite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Silicates	Quartz	65,92	64,77	67,90	73,10	59,48	65,24
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	1,94	1,67	1,35	1,39	3,24	1,98
	Ca,Na- Feldspars (Plagioclase Series)	1,17	0,46	0,32	1,58	3,27	0,17
	Kaolinite Group	0,31	0,12	0,16	0,55	0,57	0,16
	Muscovite/ Sericite/ Illite	22,18	24,10	22,01	16,39	21,45	26,30
	Chlorite Group	0,05	0,03	0,01	0,02	0,16	0,00
Otros	Others	2,01	0,66	2,89	0,79	5,53	0,59
	Total	100	100	100	100	100	100

A.3.4 Muestra Pretratada (UCH190613Q4_Comb)

Grupo	Mineral	Q4_Comb	Q4_A	Q4_B	Q4_C
Cu Minerals	Chalcocite/ Digenite	0,63	0,30	0,46	1,24
	Covellite	0,73	0,41	0,65	1,23
	Chalcopyrite/ Bornite/ Idaite	0,68	0,59	0,88	0,58
	Enargite/ Tennantite/ Tetrahedrite	1,01	0,39	1,66	1,02
	Other Cu Minerals	0,33	0,32	0,28	0,41
Sulphurous Gangue	Pyrite	4,66	4,25	5,47	4,22
	Molybdenite	0,13	0,26	0,04	0,06
	Sphalerite	0,59	0,07	1,07	0,69
Metal Oxides	Fe Oxides/ Hydroxides	0,00	0,00	0,01	0,00
	Ilmenite/Rutile	0,07	0,08	0,09	0,05
Sulfates	Gypsum/ Anhydrite/ Jarosite/ Alunite	0,67	0,47	1,14	0,37
Carbonates	Calcite/ Dolomite	0,07	0,11	0,06	0,05
Phosphates	Apatite/ Monazite	0,01	0,03	0,00	0,01
Silicates	Quartz	83,73	85,55	81,40	84,18
	K-Feldspars (Orthoclase, Anorthoclase)	0,96	1,05	0,98	0,82
	Ca,Na- Feldspars (Plagioclase Series)	0,09	0,20	0,02	0,03
	Kaolinite Group	0,01	0,01	0,01	0,00
	Muscovite/ Sericite/ Illite	5,38	5,63	5,55	4,88
	Biotite/ Phlogopite/ Chlorite Group	0,01	0,02	0,00	0,00
Otros	Others	0,23	0,27	0,23	0,18
	Total	100,0	100,0	100,0	100,0

A.4 Distribución del aporte de Cobre (Cu department - sólo especies que contienen cobre)

A.4.1 Muestra de Cabeza (UCH190207Q1_Comb)

Mineral	Q1_Comb	Q1_A	Q1_B	Q1_C	Q1_D	Q1_E
Chalcocite/Digenite	0,60	0,35	0,71	0,87	0,62	0,44
Covellite	0,26	0,23	0,26	0,38	0,18	0,24
Chalcopyrite	0,02	0,01	0,03	0,04	0,02	0,01
Bornite	0,22	0,15	0,36	0,36	0,15	0,08
Enargite	0,09	0,22	0,08	0,08	0,04	0,02
Tennantite/Tetrahedrite	0,05	0,05	0,03	0,08	0,04	0,04
Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Cu Minerals	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01
Cu-bearing Phyllosilicates	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cu-bearing Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu-bearing Wad	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,03
Total	1,30	1,08	1,55	1,89	1,09	0,88
CuT (Chemical Assay)	0,74	---	---	---	---	---

A.4.2 Muestra pretratada + Lixiviada (UCH190207Q2_Comb)

Mineral	Q2_Comb	Q2_A	Q2_B	Q2_C	Q2_D	Q2_E
Chalcocite/Digenite	0,22	0,16	0,21	0,16	0,22	0,35
Covellite	0,67	0,88	0,48	0,57	0,80	0,61
Chalcopyrite	0,03	0,01	0,02	0,07	0,03	0,02
Bornite	0,03	0,09	0,02	0,02	0,02	0,01
Enargite	0,73	0,11	1,65	0,41	0,62	0,87
Tennantite/Tetrahedrite	0,19	0,03	0,28	0,13	0,25	0,24
Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Cu Minerals	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cu-bearing Phyllosilicates	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu-bearing Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu-bearing Wad	0,04	0,04	0,07	0,03	0,03	0,03
Total	1,92	1,34	2,74	1,40	1,98	2,13
CuT (Chemical Assay)	0,33	---	---	---	---	---

A.4.3 Muestra Lixiviada (UCH190207Q3_Comb)

Mineral	<i>Q3_Comb</i>	<i>Q3_A</i>	<i>Q3_B</i>	<i>Q3_C</i>	<i>Q3_D</i>	<i>Q3_E</i>
Chalcocite/Digenite	0,03	0,02	0,07	0,01	0,04	0,02
Covellite	0,26	0,27	0,38	0,07	0,27	0,31
Chalcopyrite	0,02	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02
Bornite	0,04	0,05	0,01	0,00	0,02	0,10
Enargite	0,32	0,10	0,10	1,28	0,06	0,05
Tennantite/Tetrahedrite	0,08	0,04	0,06	0,06	0,13	0,13
Native Copper	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cuprite/Tenorite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Cu Minerals	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Cu-bearing Phyllosilicates	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
CuBearing Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu-bearing Wad	0,03	0,07	0,04	0,02	0,02	0,02
Total	0,79	0,58	0,71	1,46	0,57	0,66
<i>CuT (Chemical Assay)</i>	0,34	---	---	---	---	---

A.4.4 Muestra pretratada (UCH190613Q4_Comb)

Mineral	<i>Q4_Comb</i>	<i>Q4_A</i>	<i>Q4_B</i>	<i>Q4_C</i>
Chalcocite/Digenite	26,25	21,17	16,43	36,21
Covellite	25,50	24,56	19,91	30,37
Chalcopyrite	1,03	2,12	1,06	0,57
Bornite	19,37	29,22	23,28	12,22
Enargite	15,97	13,26	25,05	9,77
Tennantite/Tetrahedrite	8,72	3,89	11,73	8,27
Other Cu Minerals	0,49	0,75	0,37	0,48
Cu-bearing Minerals	2,67	5,02	2,18	2,11
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
<i>CuT (Chemical Assay)</i>	0,46	---	---	---

A.5 Distribución del aporte de hierro (Fe department – sólo especies que contienen hierro)

A.5.1 Muestra de Cabeza (UCH190207Q1_Comb)

Mineral	Q1_Comb	Q1_A	Q1_B	Q1_C	Q1_D	Q1_E
Chalcopyrite/Bornite	0,06	0,04	0,09	0,10	0,04	0,03
Tennantite/Tetrahedrite	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Other Cu Minerals	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Cu-Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnetite/Hematite	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Fe Oxides/Hydroxides	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Pyrite/Pyrrhotite	1,39	0,73	1,77	3,11	0,59	0,77
Other Fe sulphides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Jarosite	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01
Chlorite Group/Biotite	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Phyllosilicates	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Others	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Total	1,53	0,88	1,95	3,28	0,68	0,86
FeT (Chemical Assay)	1,26	---	---	---	---	---

A.5.2 Muestra pretratada + Lixiviada (UCH190207Q2_Comb)

Mineral	Q2_Comb	Q2_A	Q2_B	Q2_C	Q2_D	Q2_E
Chalcopyrite/Bornite	0,03	0,03	0,02	0,06	0,03	0,02
Tennantite/Tetrahedrite	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02
Other Cu Minerals	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu-Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnetite/Hematite	0,18	0,01	0,05	0,00	0,00	0,83
Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Other Fe Oxides/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyrite/Pyrrhotite	3,41	1,71	5,51	4,50	3,39	1,94
Other Fe sulphides	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Jarosite	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Chlorite Group/Biotite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Phyllosilicates	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Others	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02
Total	3,68	1,79	5,64	4,64	3,47	2,87
FeT (Chemical Assay)	1,21	---	---	---	---	---

A.5.3 Muestra Lixiviada (UCH190207Q3_Comb)

Mineral	Q3_Comb	Q3_A	Q3_B	Q3_C	Q3_D	Q3_E
Chalcopyrite/Bornite	0,02	0,02	0,03	0,00	0,01	0,04
Tennantite/Tetrahedrite	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Other Cu Minerals	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Cu-Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnetite/Hematite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Goethite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Other Fe Oxides/Hydroxides	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyrite/Pyrrhotite	1,51	3,11	0,85	0,53	1,62	1,44
Other Fe sulphides	0,03	0,00	0,05	0,00	0,09	0,00
Jarosite	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02
Chlorite Group/Biotite	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00
Other Phyllosilicates	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Others	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Total	1,62	3,19	0,97	0,56	1,83	1,53
FeT (Chemical Assay)	0,80	---	---	---	---	---

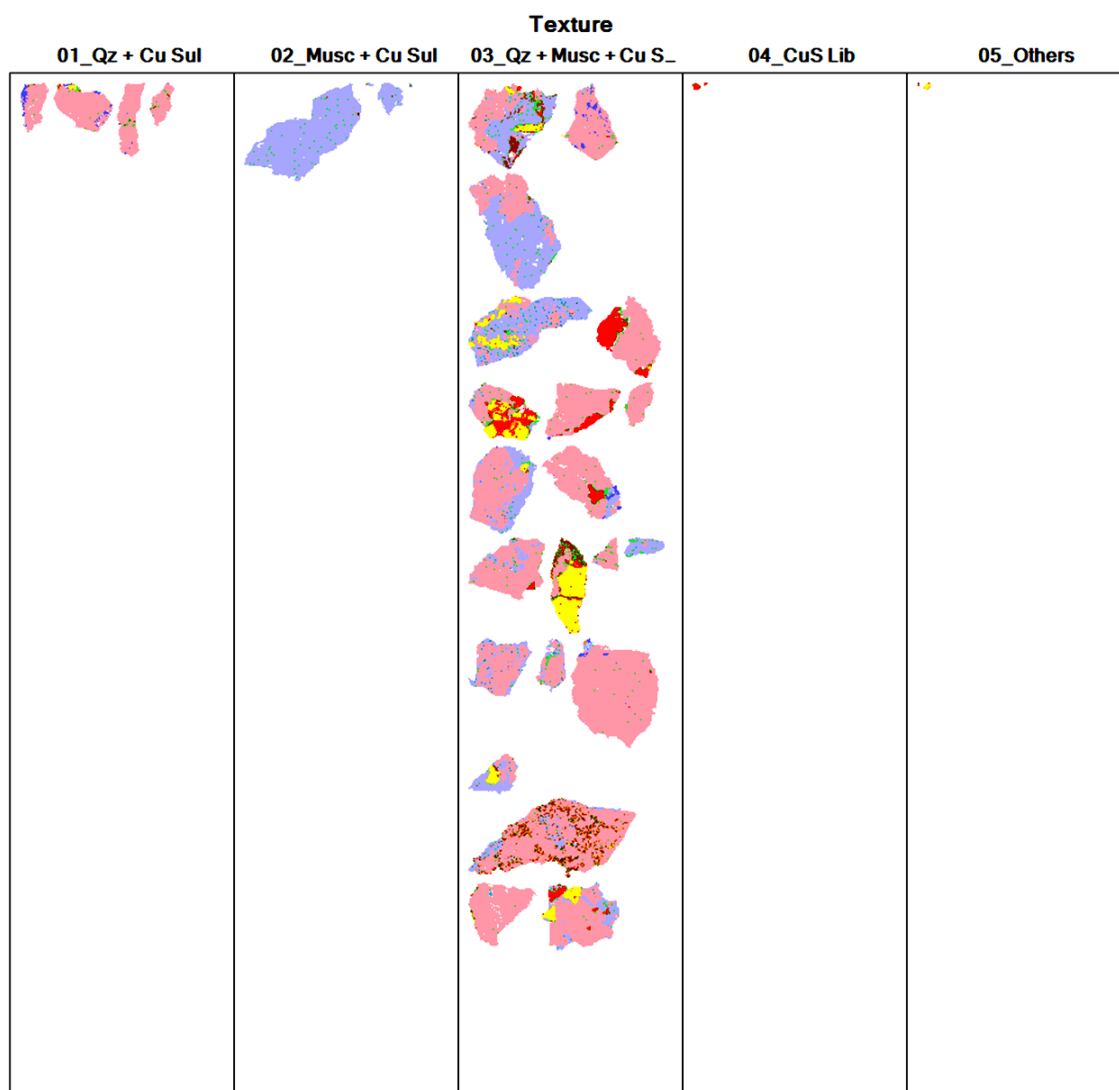
A.5.4 Muestra pretratada (UCH190613Q4_Comb)

Mineral	Q4_Comb	Q4_A	Q4_B	Q4_C
Chalcopyrite/Bornite	3,96	3,97	4,15	3,65
Tennantite/Tetrahedrite	0,56	0,15	0,72	0,82
Other Cu Minerals	0,20	0,20	0,14	0,28
Cu-Goethite	0,05	0,05	0,05	0,06
Magnetite/Hematite	0,05	0,05	0,06	0,02
Goethite	0,03	0,00	0,08	0,00
Other Fe Oxides/Hydroxides	0,01	0,03	0,00	0,00
Pyrite	92,91	93,59	92,42	92,79
Other Fe sulphides	0,71	0,09	1,09	0,90
Jarosite	0,14	0,19	0,07	0,17
Chlorite Group/Biotite	0,04	0,12	0,00	0,00
Other Phyllosilicates	1,01	1,17	0,89	1,00
Others	0,33	0,39	0,31	0,29
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
FeT (Chemical Assay)	0,71	---	---	---

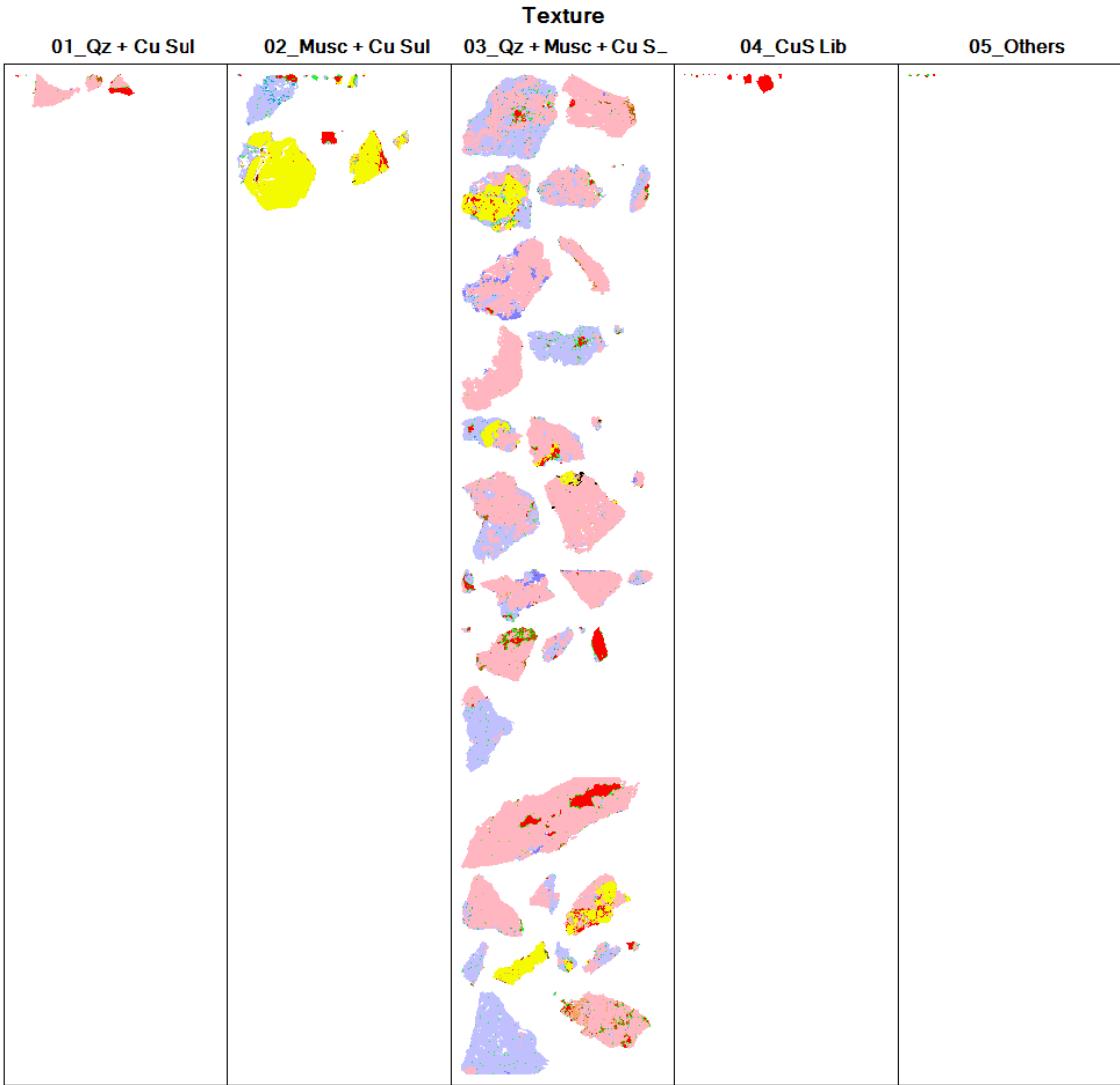
Anexo B. Análisis Textural QEMSCAN-PMA

B.1 Muestra de Cabeza (UCH190207Q1_Comb)

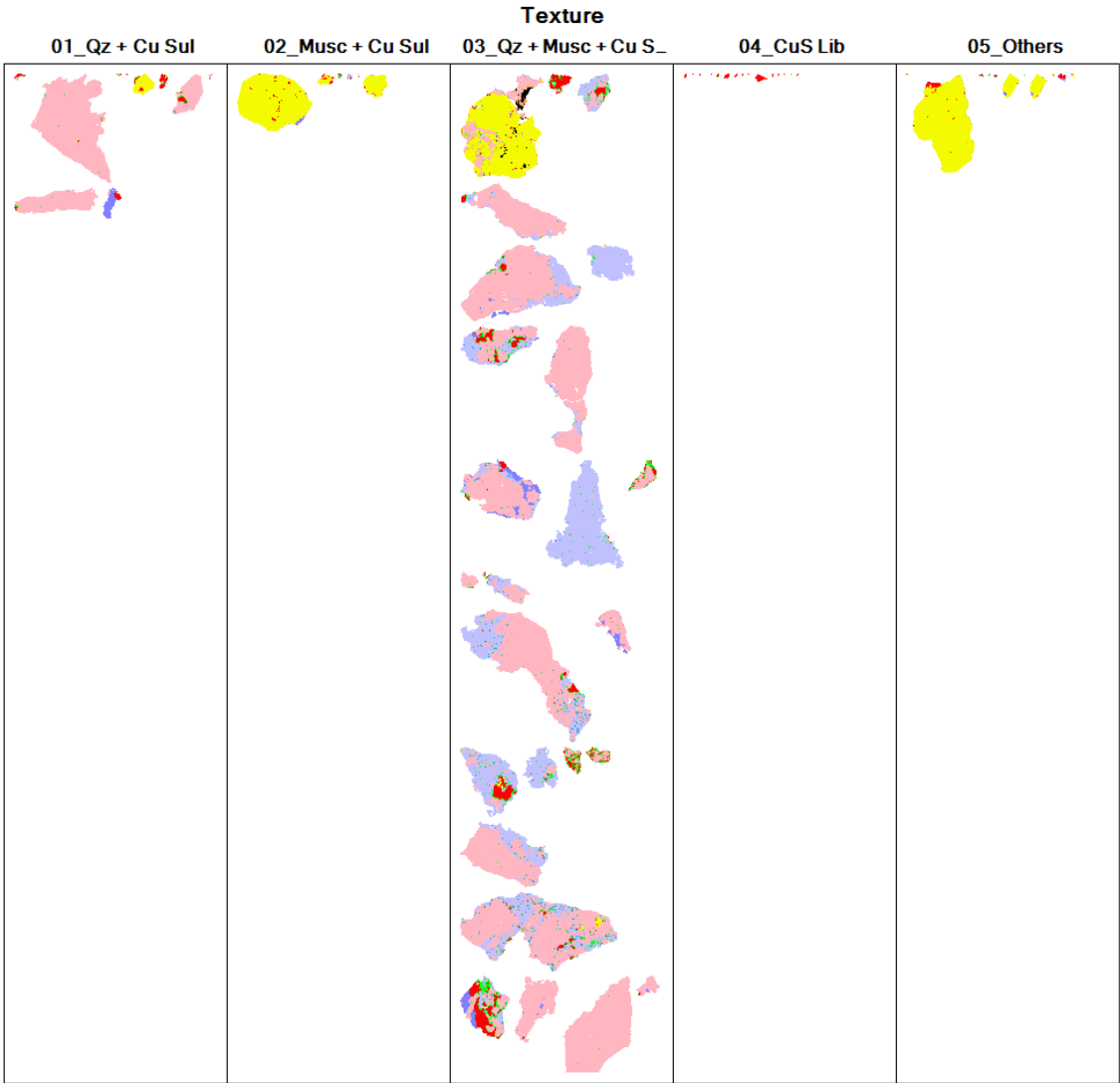
UCH190207Q1_A				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
0,93	0,27	96,93	1,76	0,12



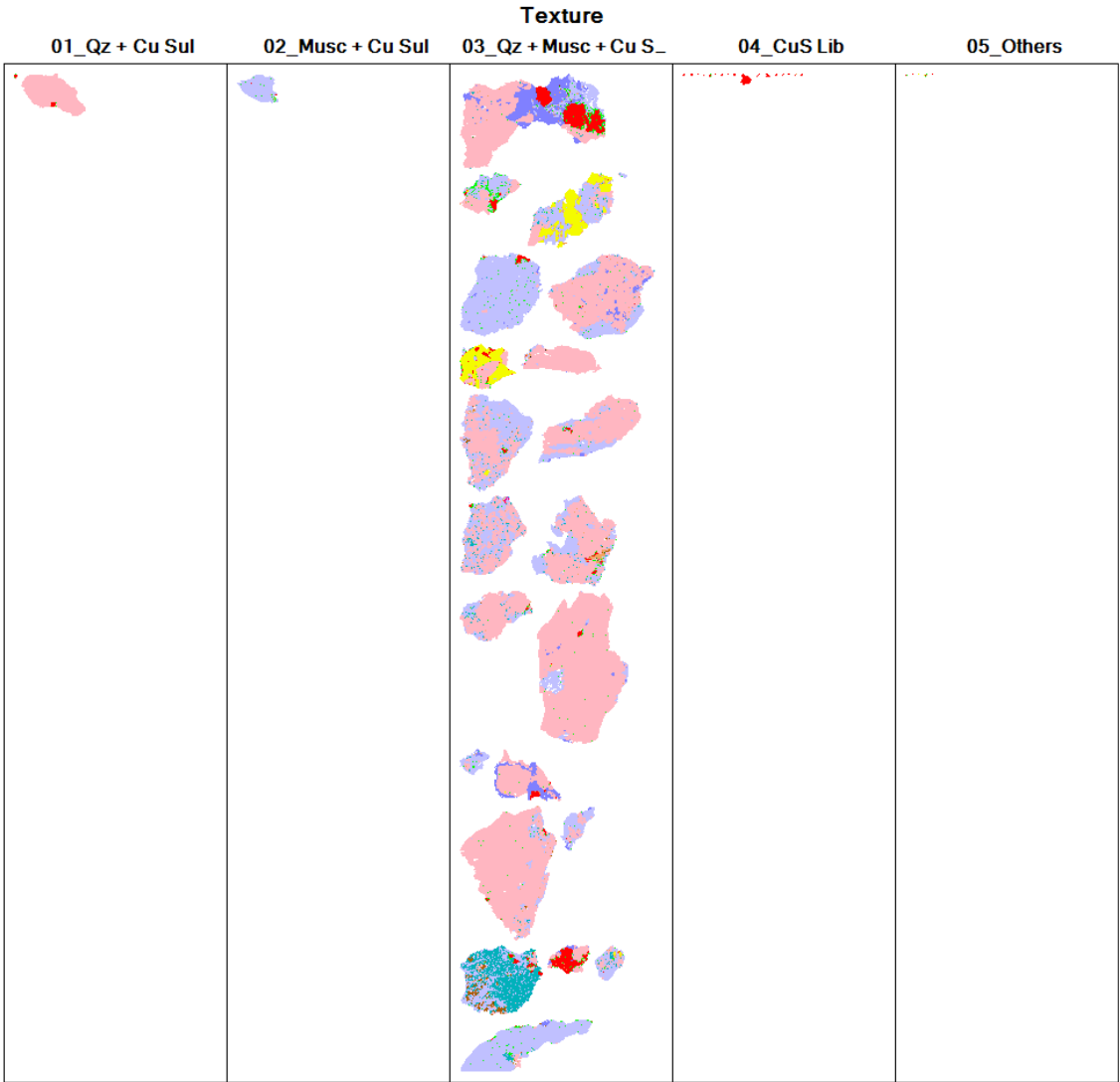
UCH190207Q1_B				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
4,79	11,95	72,59	10,29	0,39



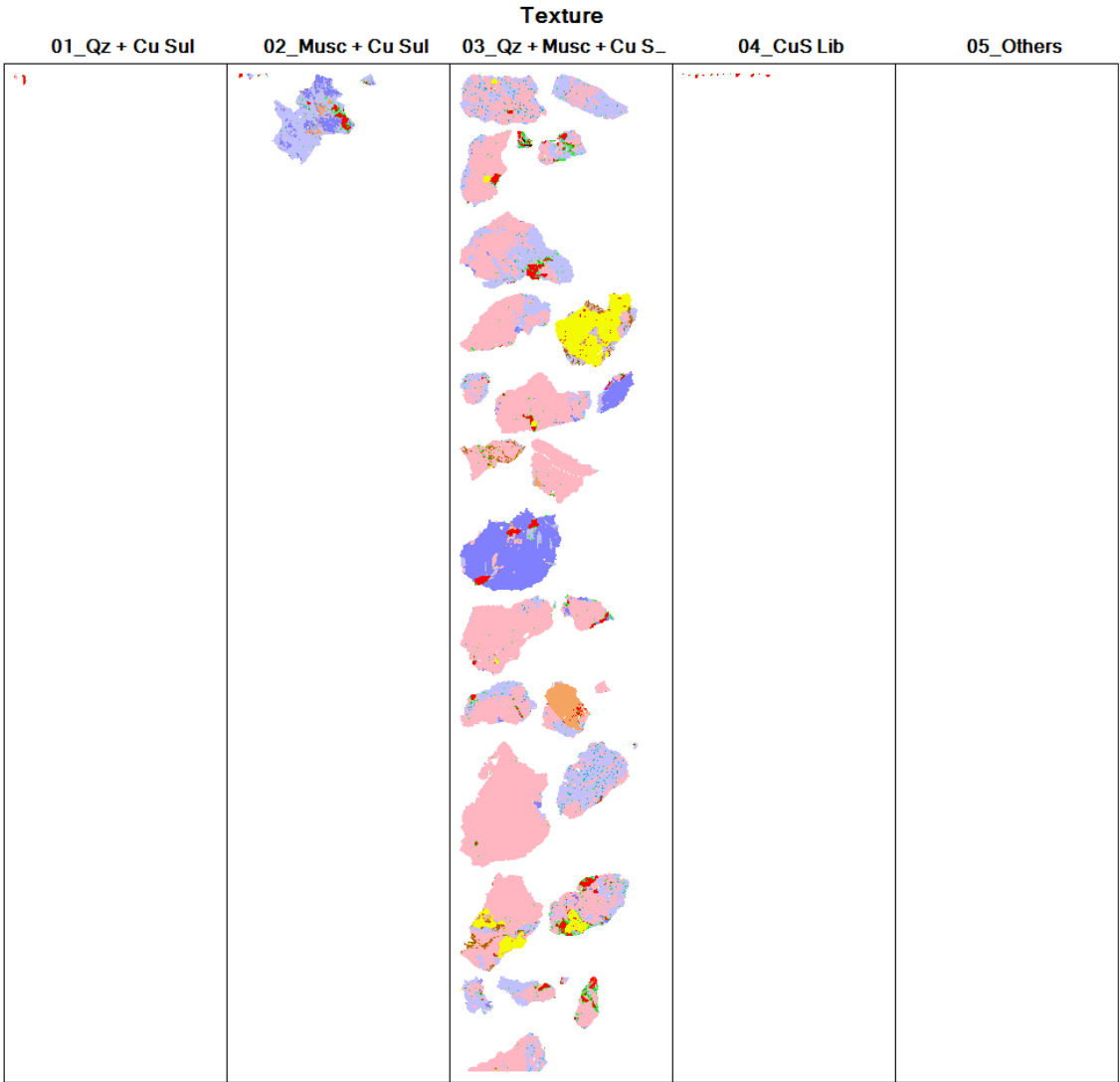
UCH190207Q1_C				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
4,55	1,83	87,96	2,87	2,78



UCH190207Q1_D				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
1,16	0,20	92,86	5,49	0,29

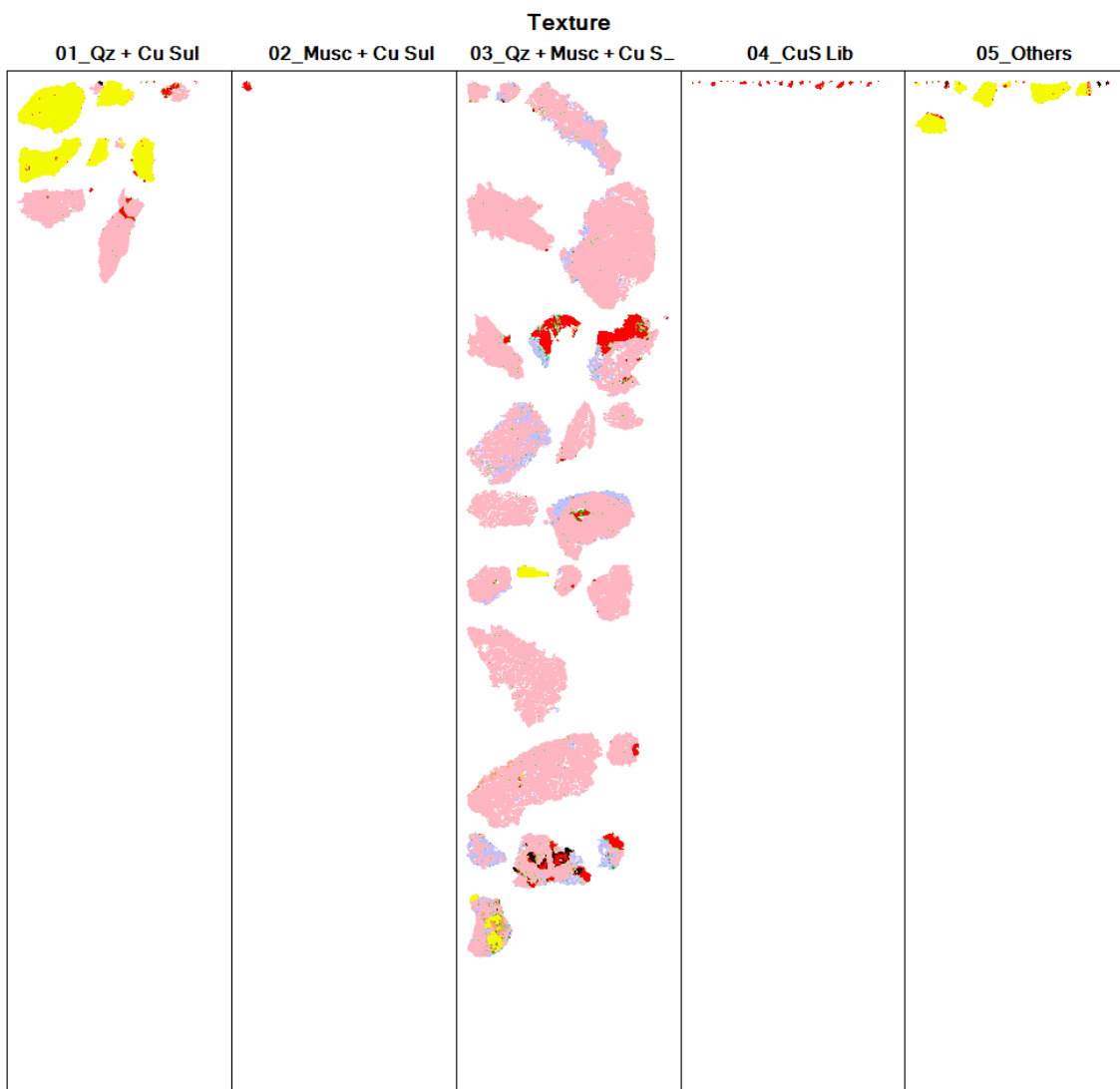


UCH190207Q1_E				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
1,55	9,57	85,93	2,95	0,00

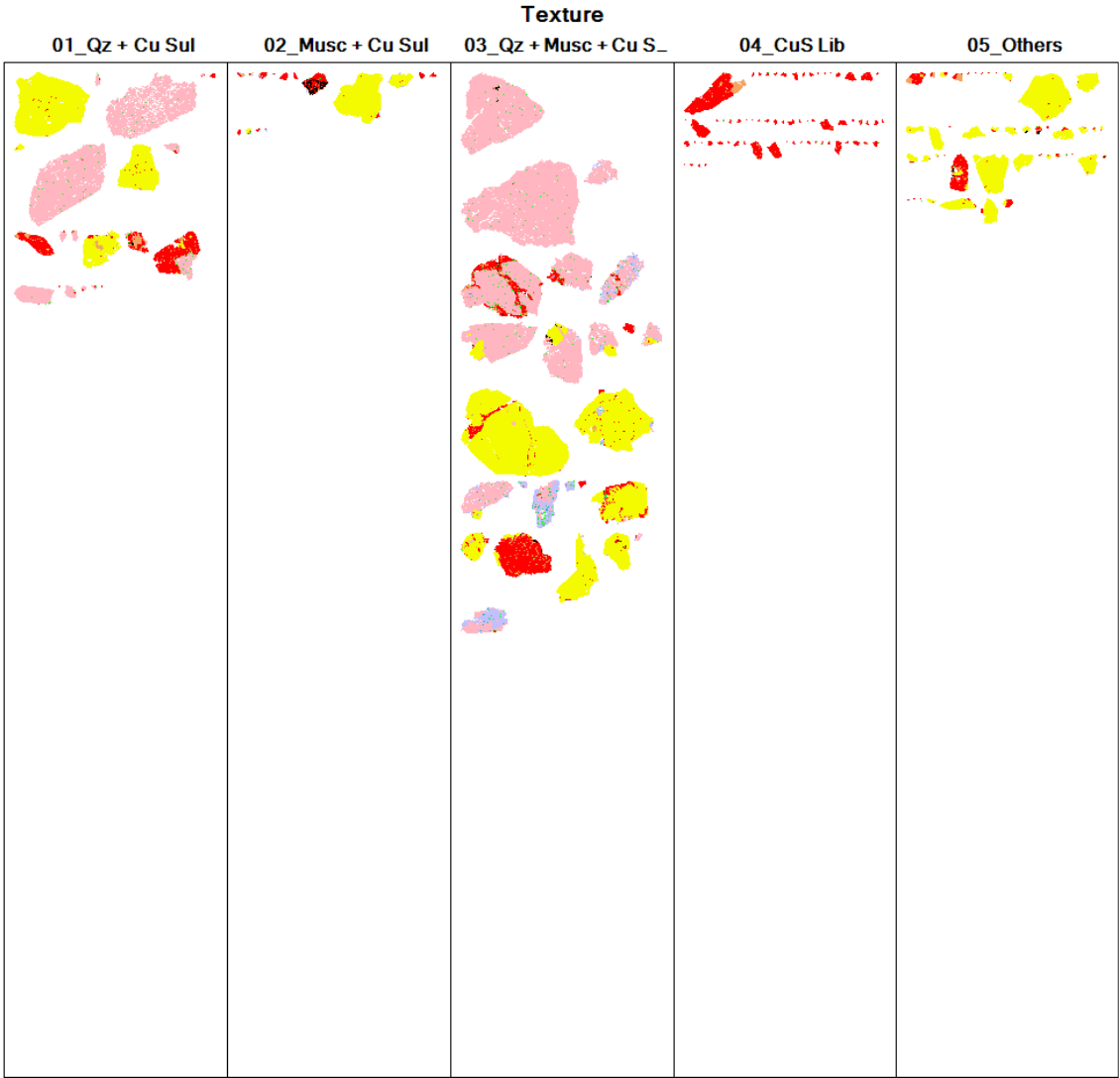


B.2 Muestra pretratada + Lixiviada (UCH190207Q2_Comb)

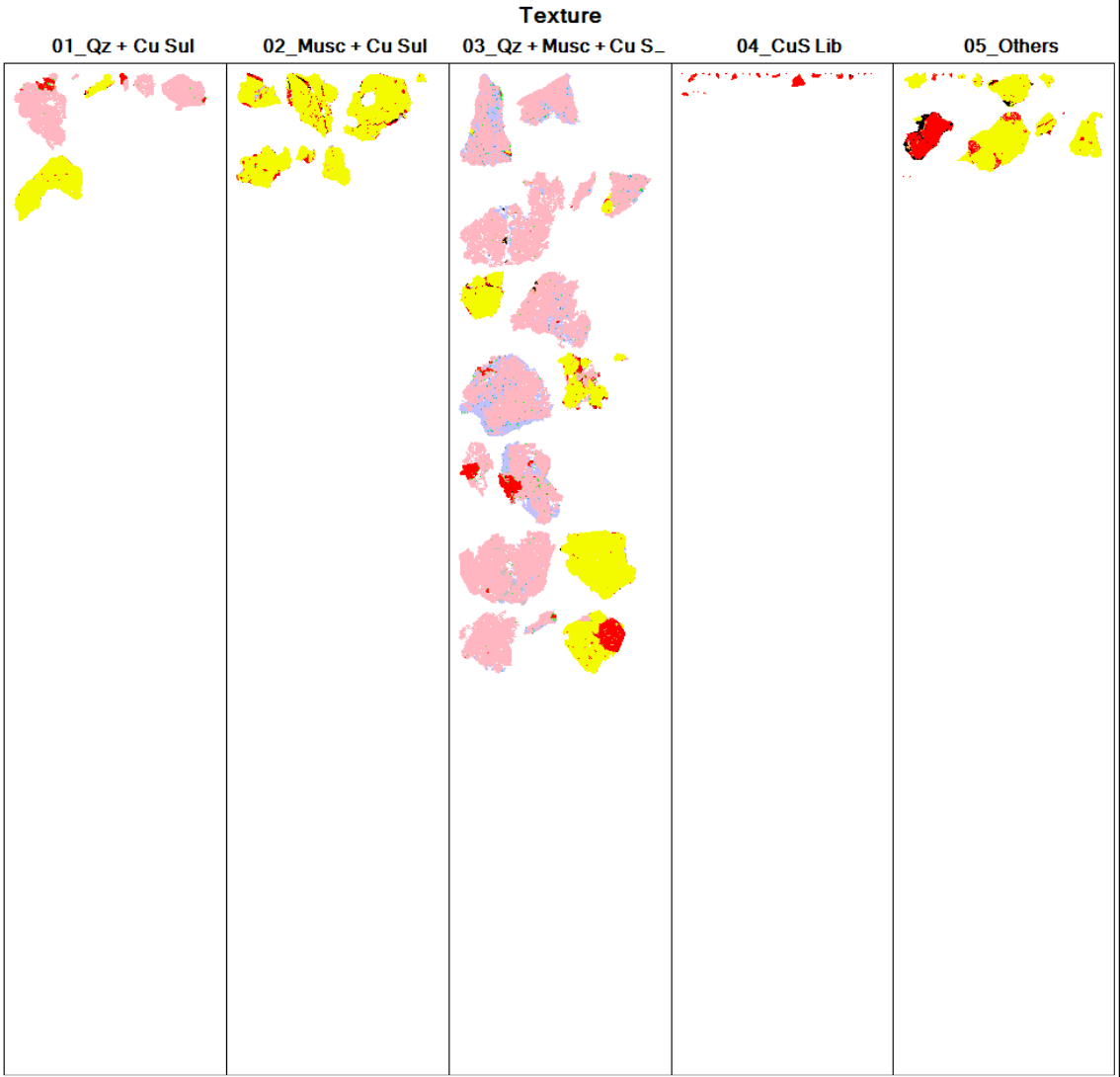
UCH190207Q2_A				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
7,80	2,02	80,50	7,53	2,16



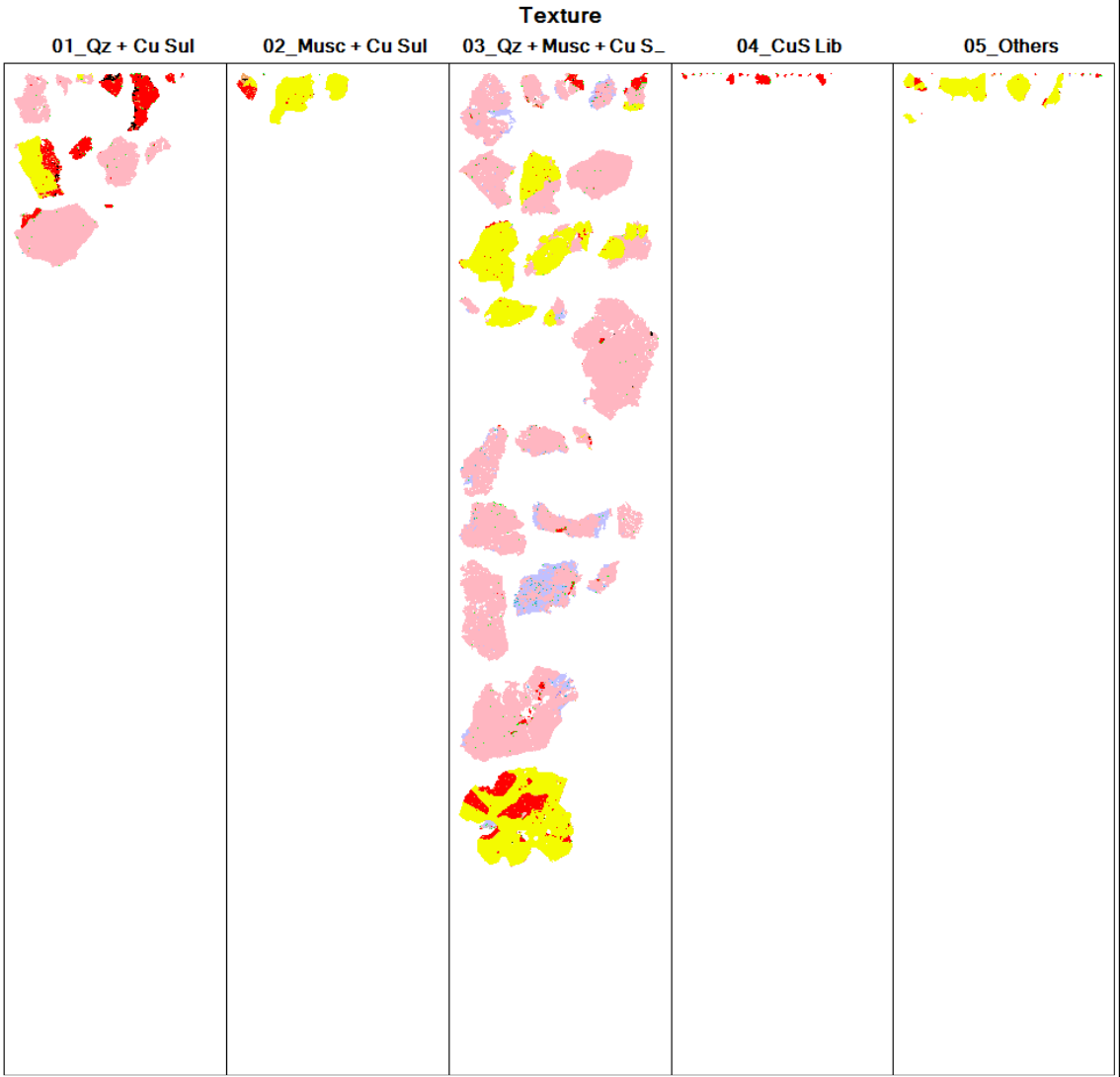
UCH190207Q2_B				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
19,64	4,41	40,05	26,48	9,42



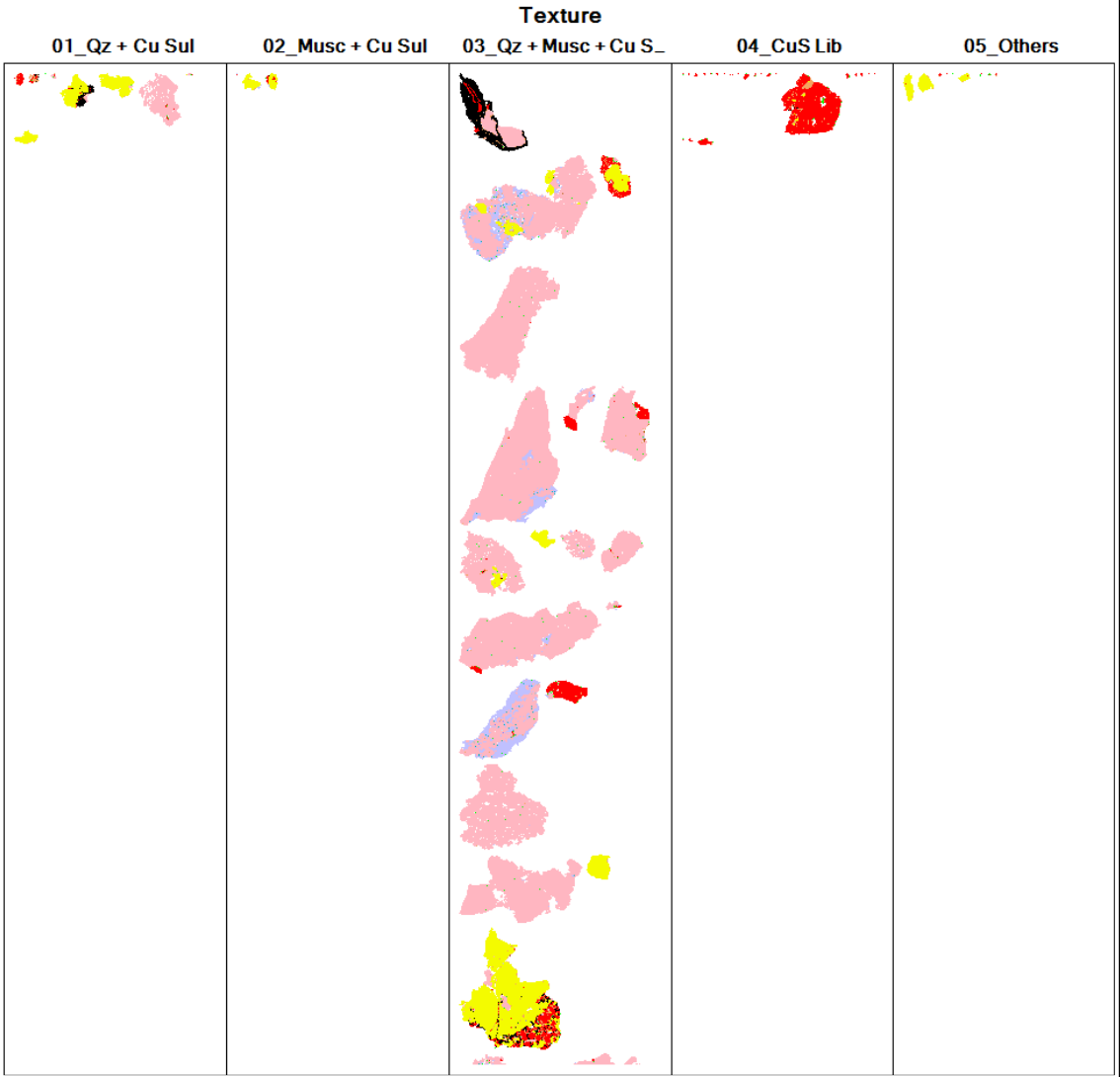
UCH190207Q2_C				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
5,93	10,31	42,57	8,80	32,39



UCH190207Q2_D				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
45,43	3,68	42,44	6,32	2,12



UCH190207Q2_E				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
2,06	0,39	54,21	43,04	0,31



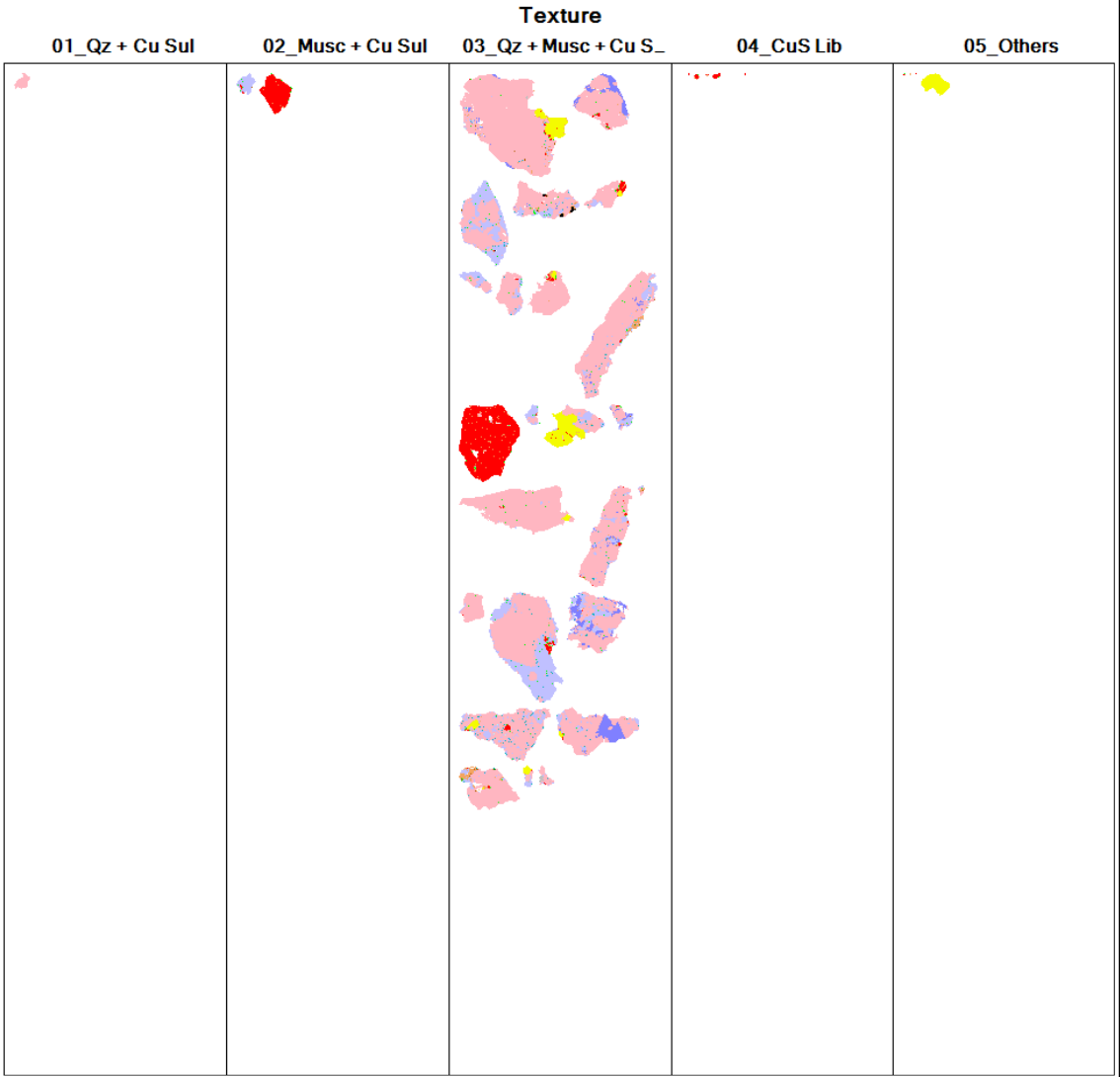
B.3 Muestra Lixiviada (UCH190207Q3_Comb)

UCH190207Q3_A				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
1,12	5,29	63,32	25,28	4,99
Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu S_	04_CuS Lib	05_Others
				

UCH190207Q3_B				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
24,02	18,72	50,84	5,01	1,40



UCH190207Q3_C				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
0,02	17,13	81,31	1,44	0,10



UCH190207Q3_D

% Liberation/Texture

01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
14,16	3,40	77,49	3,69	1,27

Texture



UCH190207Q3_E				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
0,00	0,28	97,17	1,97	0,59



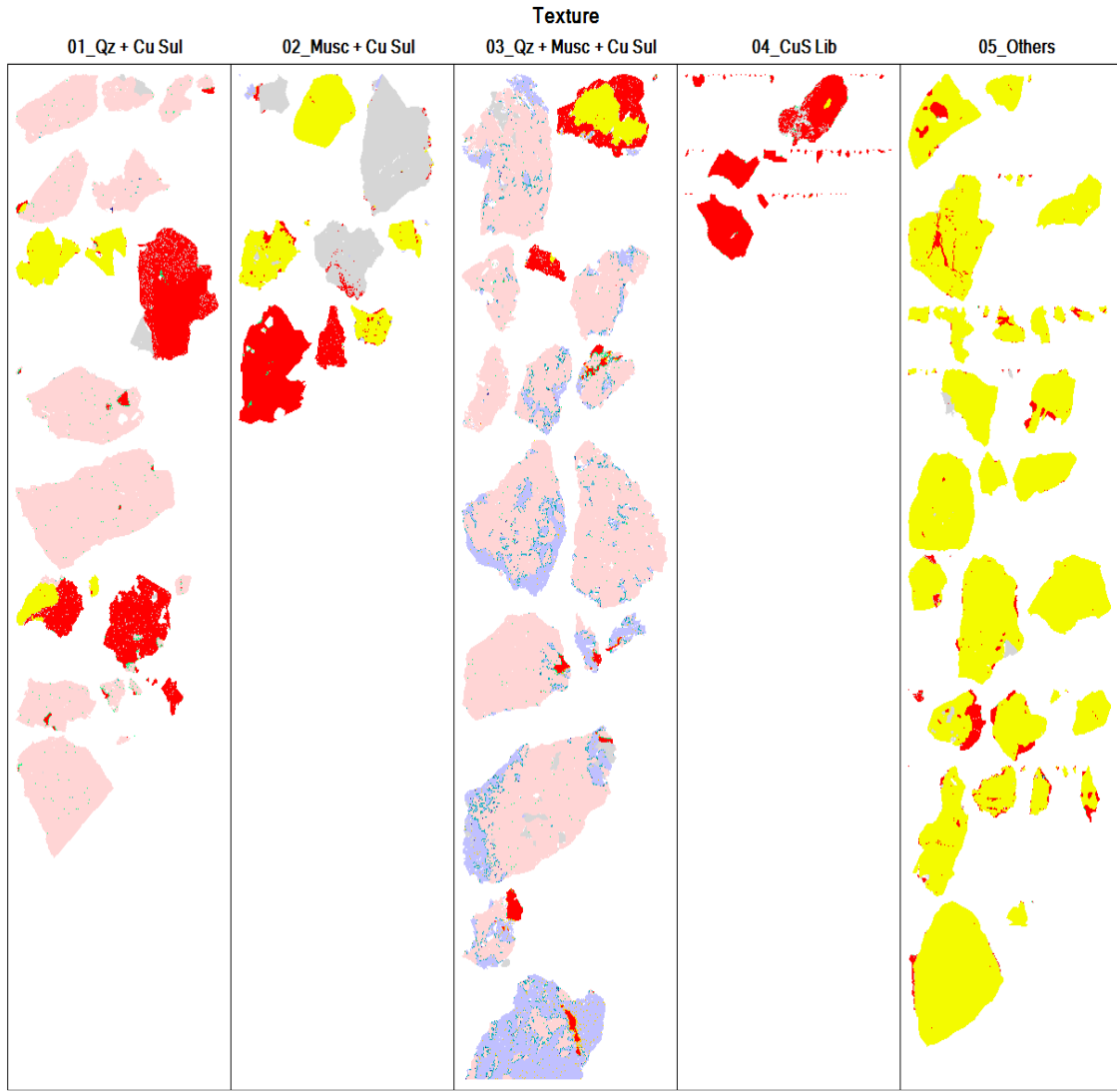
B.4 Muestra pretratada (UCH190613Q4_Comb)



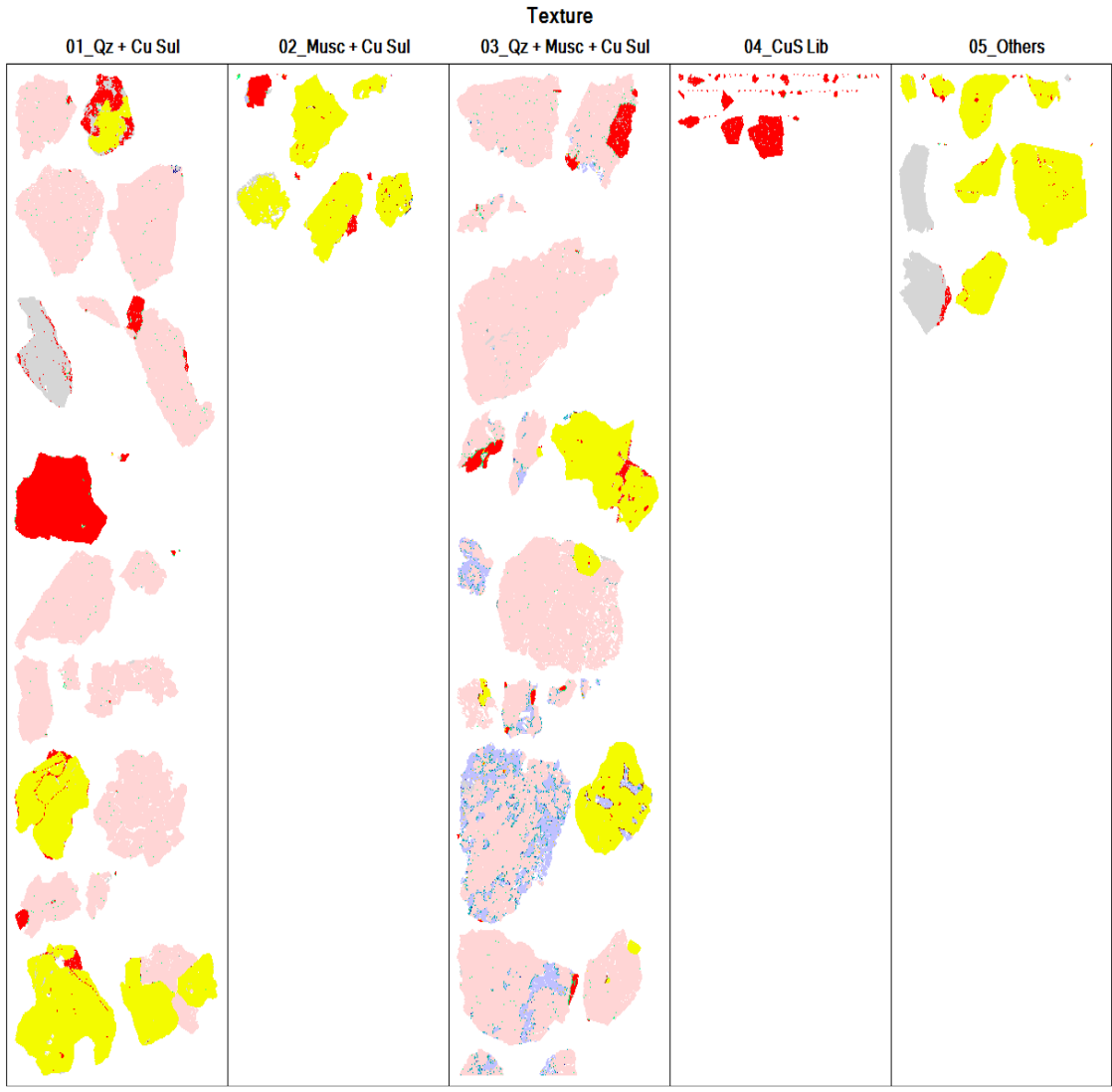
UCH190613Q4_B

% Liberation/Texture

01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
29,64	18,51	30,95	14,61	6,29



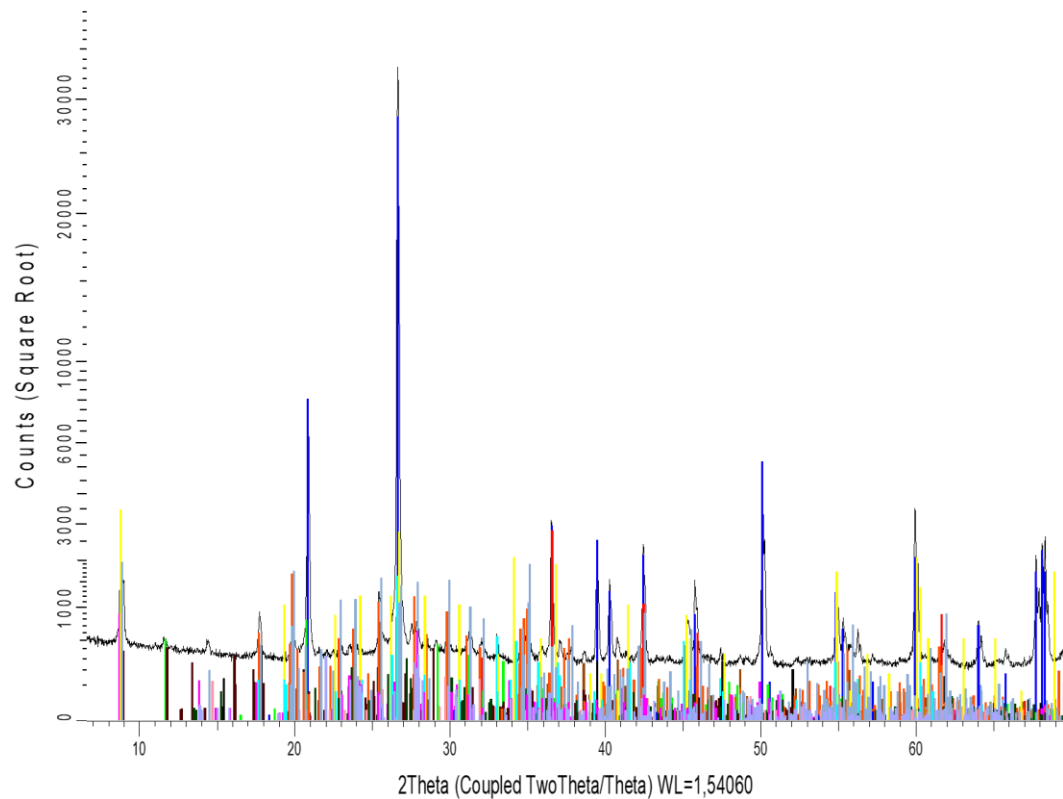
UCH190613Q4_C				
% Liberation/Texture				
01_Qz + Cu Sul	02_Musc + Cu Sul	03_Qz + Musc + Cu Sul	04_CuS Lib	05_Others
21,17	1,98	70,16	5,91	0,77



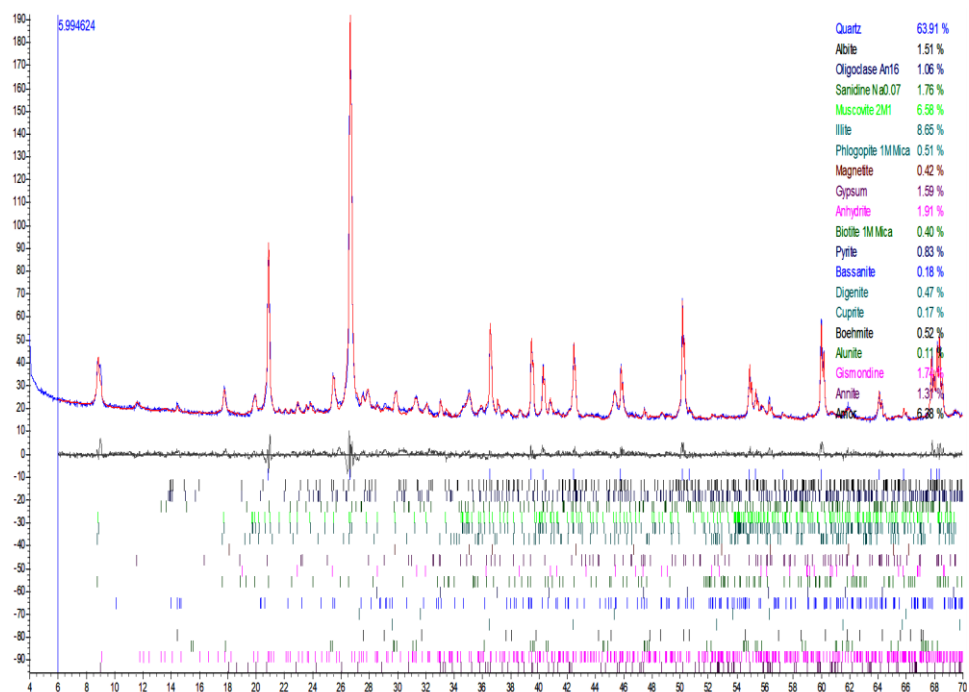
Anexo C. Análisis por XRD

C.1 Muestra de Cabeza

C.1.1 Difractograma



C.1.2 Cuantificación de especies por Rietveld

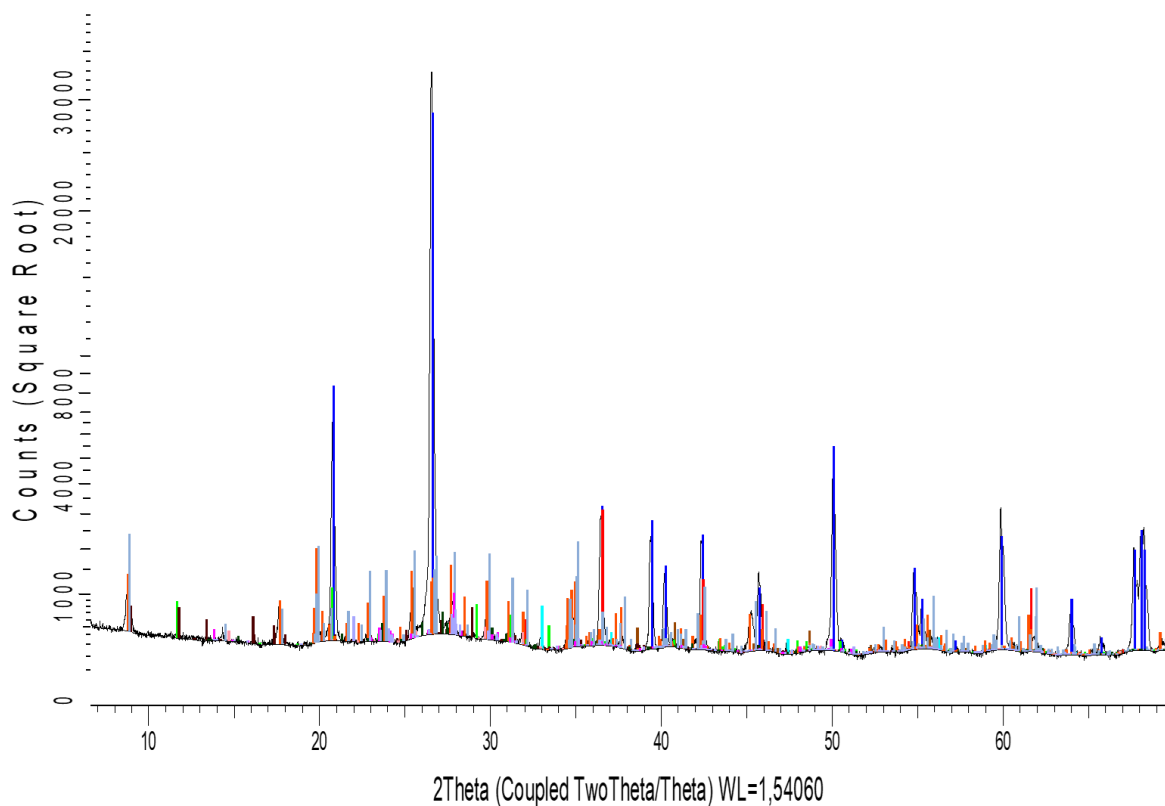


C.1.3 Fases identificadas

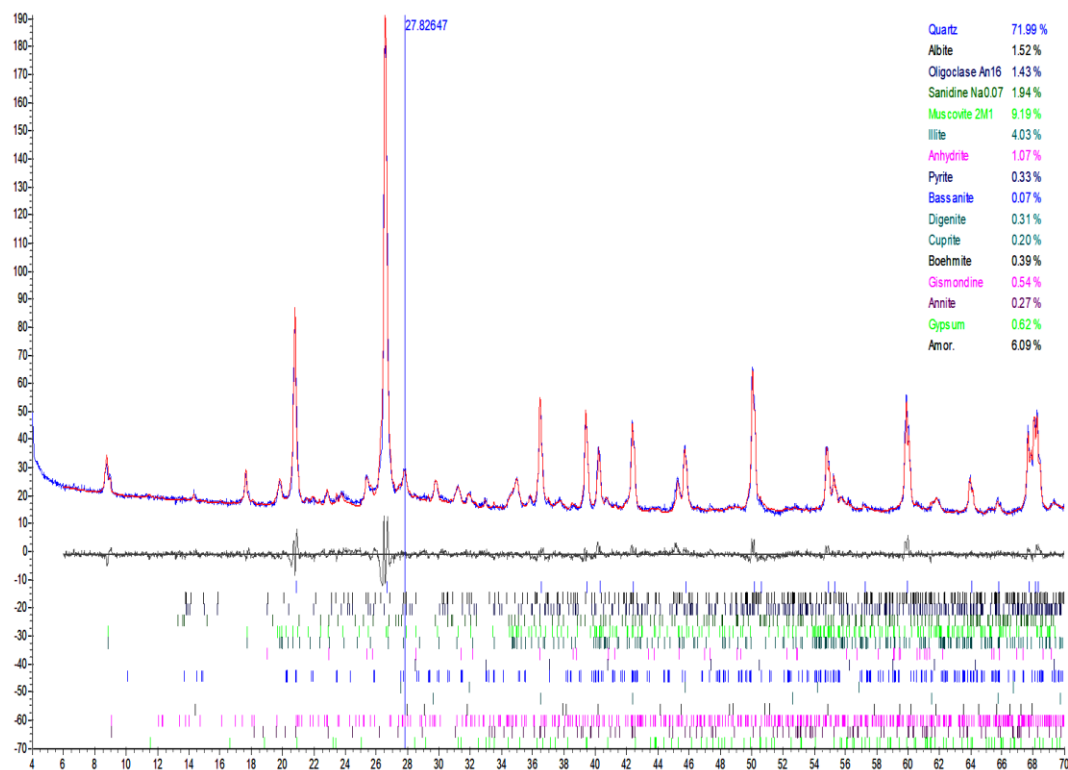
Color	Pattern #	Compound Name	Formula
Blue	COD 9012600	Quartz	O2 Si
Yellow	PDF 42-0603	Biotite-1M, ferrian	K (Mg , Fe +2)3 (Si3 Al) O10 (O H)2
Red	COD 1010926	Cuprite	Cu2 O
Grey	COD 9001953	Muscovite-2M1	K0.9Fe0.2Al0.5Si1.5O5(OH)
Orange	COD 9009665	Illite	Al4 K O12 Si2
Cyan	PDF 10-0495	Phlogopite-1M	K Mg3 (Si3 Al) O10 (O H)2
Magenta	COD 9002315	Annite	Al3.448 Fe3 K0.99 Na0.01 O12 Si2.552
Black	COD 9009284	Alunite	Al3 H6 K O14 S2
Green	COD 9013169	Gypsum	Ca O6 S
Brown	COD 9004096	Anhydrite	Ca O4 S
Pink	PDF 09-0466	Albite, ordered	Na Al Si3 O8
Dark Red	COD 9016668	Digenite	Cu1.84 S
Light Cyan	PDF 71-2219	Pyrite	Fe S2
Dark Red	COD 9012418	Gismondine,zeolite	Al2 Ca H4 O10 Si2
Light Purple	COD 9011422	Oligoclase	Al1.179 Ca0.179 Na0.821 O8 Si2.821
Dark Green	COD 1011187	Sanidine Na0.07	Si1.5Al0.5Na0.07K0.93O5
Light Blue	COD 9012248	Boehmite	Al H O2
Light Pink	PDF 41-0224	Bassanite, syn	Ca S O4 ·0.5 H2 O
Dark Blue	COD 9005840	Magnetite	Fe3 O4

C.2 Muestra pretratada + Lixiviada

C.2.1 Difractograma



C.2.2 Cuantificación de especies por Rietveld

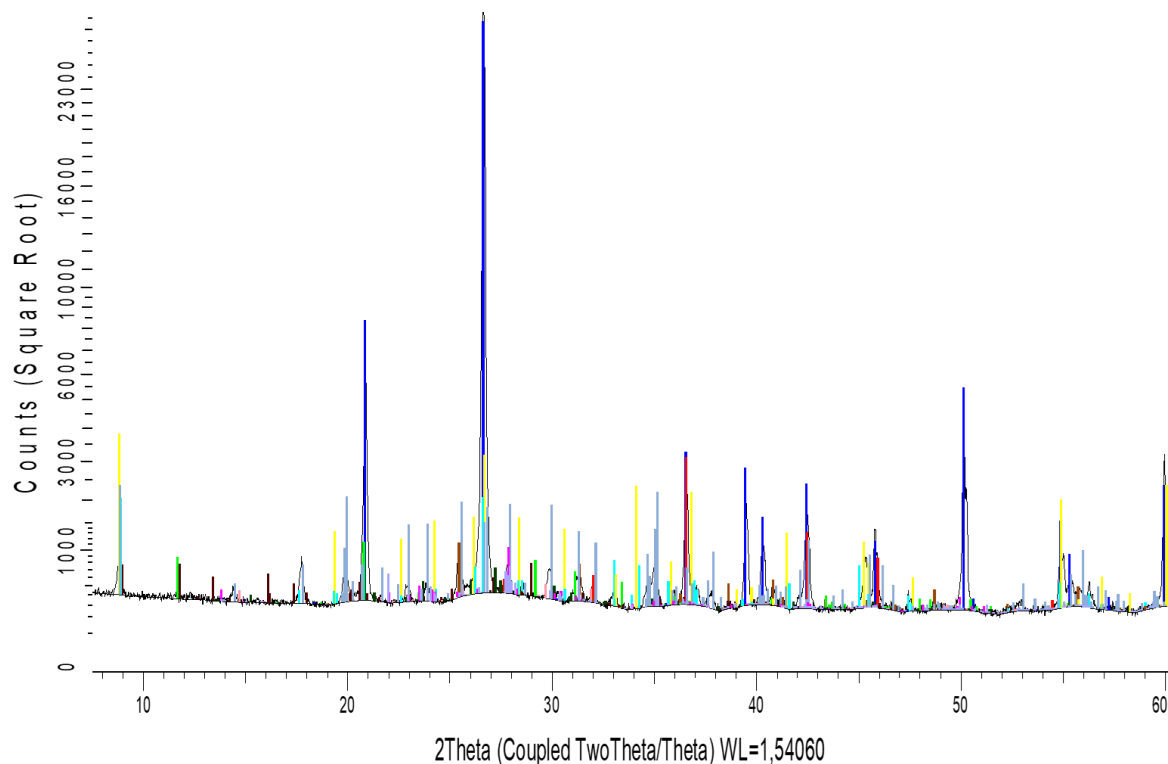


C.2.3 Fases identificadas

Color	Pattern #	Compound Name	Formula
Blue	COD 9012600	Quartz	O2 Si
Red	COD 1010926	Cuprite	Cu2 O
Grey	COD 9001953	Muscovite-2M1	K0.9Fe0.2Al0.5Si1.5O5(OH)
Orange	COD 9009665	Illite	Al4 K O12 Si2
Green	COD 9013169	Gypsum	Ca O6 S
Brown	COD 9004096	Anhydrite	Ca O4 S
Pink	PDF 09-0466	Albite, ordered	Na Al Si3 O8
Light Orange	COD 9016668	Digenite	Cu1.84 S
Cyan	PDF 71-2219	Pyrite	Fe S2
Dark Red	COD 9012418	Gismondine,zeolite	Al2 Ca H4 O10 Si2
Light Purple	COD 9011422	Oligoclase	Al1.179 Ca0.179 Na0.821 O8 Si2.821
Dark Green	COD 1011187	Sanidine Na0.07	Si1.5Al0.5Na0.07K0.93O5
Light Blue	COD 9012248	Boehmite	Al H O2
Pink	PDF 41-0224	Bassanite, syn	Ca S O4 ·0.5 H2 O

C.3 Muestra Lixiviada

C.3.1 Difractograma



C.3.2 Fases identificadas

Color	Pattern #	Compound Name	Formula
■	▼ COD 9012600	Quartz	O2 Si
■	▼ COD 9001953	Muscovite-2M1	K0.9Fe0.2Al0.5Si1.5O5(OH)
■	▼ PDF 42-0603	Biotite-1M, ferrian	K (Mg , Fe +2)3 (Si3 Al) O10 (O H)2
■	▼ PDF 10-0495	Phlogopite-1M	K Mg3 (Si3 Al) O10 (O H)2
■	▼ COD 9011422	Oligodase	Al1.179 Ca0.179 Na0.821 O8 Si2.821
■	▼ COD 9012418	Gismondine,zeolite	Al2 Ca H4 O10 Si2
■	▼ COD 9004096	Anhydrite	Ca O4 S
■	▼ COD 9013169	Gypsum	Ca O6 S
■	▼ COD 1011187	Sanidine Na0.07	Si1.5Al0.5Na0.07K0.93O5
■	▼ PDF 09-0466	Albite, ordered	Na Al Si3 O8
■	▼ COD 1010926	Cuprite	Cu2 O
■	▼ PDF 71-2219	Pyrite	Fe S2
■	▼ COD 9016668	Digenite	Cu1.84 S
■	▼ PDF 41-0224	Bassanite, syn	Ca S O4 ·0.5 H2 O
■	▼ COD 9012248	Boehmite	Al H O2
■	▼ COD 9005840	Magnetite	Fe3 O4

C.3.3 Cuantificación de especies por Rietveld

