

Nuevas Tecnologías para la Identificación de Minerales en la Cadena de Valor del Negocio Minero

Dr. Haroldo Lledó

hledo@uct.cl

20 de Agosto del 2020

Introducción

- Los minerales son fundamentales para entender los procesos geológicos, en especial aquellos que dan origen a los yacimientos minerales y para la estimación de recursos.
- La minería extrae minerales para el sostenimiento de nuestra civilización, ya sea para uso directo o para extraer los elementos contenidos en ellos.
- Por lo tanto la relevancia de la mineralogía para la minería es evidente, sin embargo, es menos estudiada que la química de las rocas, por ejemplo.
- Es usual en minería encontrar protocolos QA/QC para los análisis químicos, pero rara vez se hacen para la mineralogía.

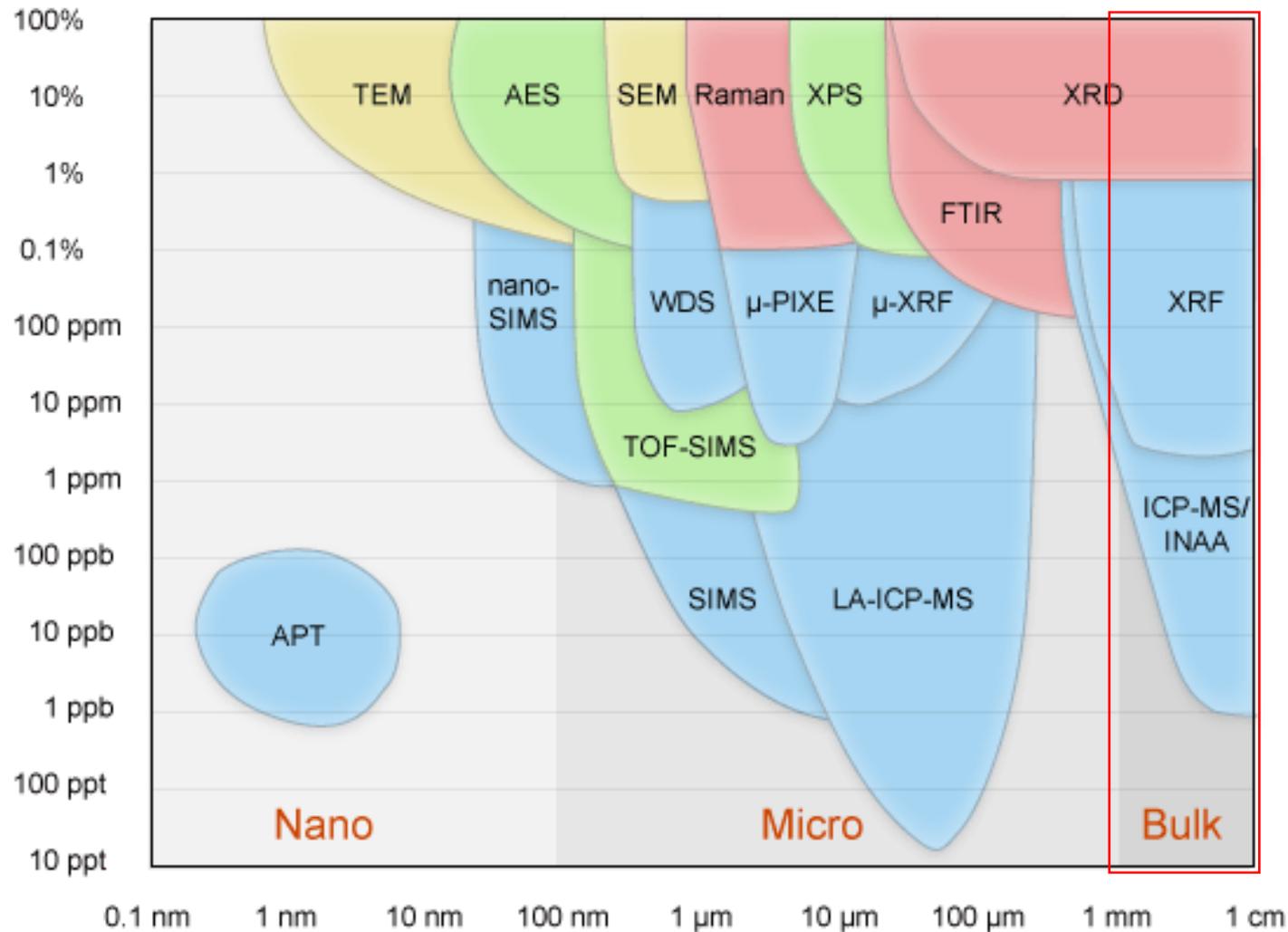
Métodos Analíticos Químicos

Existe una gran variedad de metodologías para los análisis químicos y laboratorios donde elegir y también de precios.

- Se pueden dividir en de **Roca Total** ó de **extracciones parciales** con ácidos.
- **ICP-OES** y **ICP-MS** (líquidos)
- **Fluorescencia de Rayos X** (sólo sólidos)
- **INAA** (Análisis de Activación de Neutrones Instrumental)
- **AAS** (Espectroscopía de Absorción Atómica)
- **Ensaye a fuego** (metales preciosos, sólido)
- Titración y otras técnicas húmedas

- Para los análisis mineralógicos en cambio, hay menos técnicas, menos laboratorios disponibles y en general son de costo más elevado.

Rango de detección



TEM: Transmitted electron microscopy

SIMS: Secondary Ion MS

SEM: Scanning electron microscope

WDS: Wavelength Dispersive Spectrometer

EDS: Energy Dispersive Spectrometer

FTIR: Fourier transform InfraRed

APT: Atom Probe Tomography

TOF: Time of flight

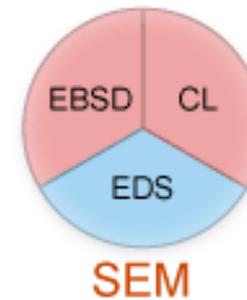
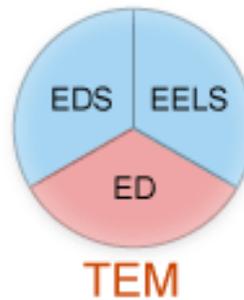
XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

CL: Cathodoluminescence

EBSD: Electron Backscattered Diffraction

PIXE: Particle induced X-ray emission

- Elemental composition
- Structural information
- Surface and thin film analysis
- SEM and TEM host multiple techniques



Lo más usado en minería

Métodos de Análisis Mineralógicos, Microscopía

- **Microscopía óptica** de luz transmitida (silicatos, carbonatos) y luz reflejada (sulfuros, óxidos).
- Uno de los métodos más antiguos e importantes, se describen los minerales en detalle, sus texturas individuales y sus relaciones entre sí basándose en las propiedades ópticas diagnósticas de los minerales.
- **Permite aumentos de hasta 1000 veces**, es decir, se pueden observar minerales de hasta 10 micrones con facilidad y 1 micrón máximo.
- Se requiere de la confección de cortes transparentes y pulidos y **el tiempo de espera** es usualmente 2 a 3 semanas para el corte y 2 semanas adicionales para la descripción petrográfica. En total 1 a 2 meses para tener un informe petrográfico.
- Además, **depende de la experiencia del petrógrafo...** Esto se nota en muestras complejas cuando aparecen minerales poco comunes o de difícil determinación con sólo microscopía óptica o cuando hay múltiples eventos en el yacimiento.
- Similarmente, la microscopía de fluorescencia, se utiliza en exploración de petróleo.

Métodos de Análisis Mineralógicos, DRX

- **Difracción de Rayos X:** “considerada la huella digital del mineral”.
- Consiste en irradiar la muestra con rayos X usualmente provenientes de un tubo de cobre, en donde los rayos son difractados de acuerdo al ordenamiento interno de sus átomos, produciendo peaks en ángulos precisos que se relacionan con el espaciamiento interatómico → ley de Bragg $n\lambda = 2d \text{ seno}(\theta)$.
- **Usualmente se requiere de la muestra pulverizada, por lo que se pierde la información textural.**
- **Puede hacer análisis cualitativos y también cuantitativos cuando se utiliza el refinamiento Rietveld y el mineral está por sobre el 1%.**
- Substancias amorfas o desordenadas como el vidrio, o líquidos y gases no tienen peaks característicos. Permite también cuantificar el grado de cristalinidad u ordenamiento de sustancias.

Métodos de Análisis Mineralógicos

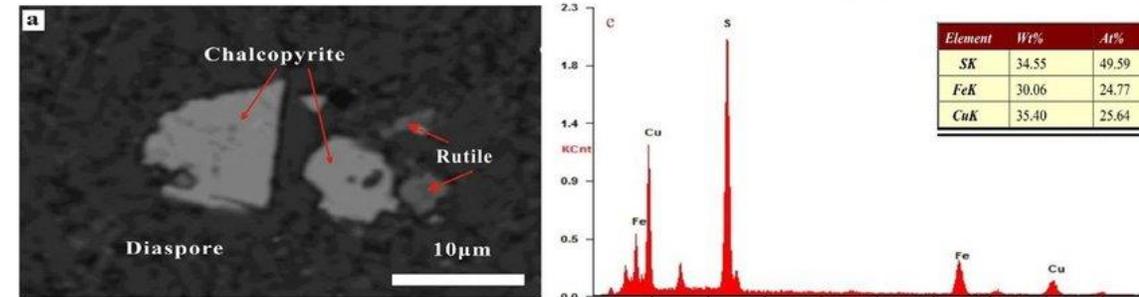
- Espectrometría de reflectancia Infrarojo: **PIMA (Portable Infrared Mineral Analyzer) o Terraspec.**
- Consiste en iluminar una sustancia con luz infraroja y medir su reflectancia en todo el espectro de longitudes de onda (espectrómetro), destacan las zonas con mayor absorción.
- **Permite identificar minerales basándose en la reflectancia característica de los minerales, la cual depende de los grupos con H₂O, OH, etc. Muy útil y efectivo para minerales de alteración hidrotermal, como las arcillas.**
- **Muy utilizado en la exploración de oro.**

Métodos de Análisis Mineralógicos, SEM

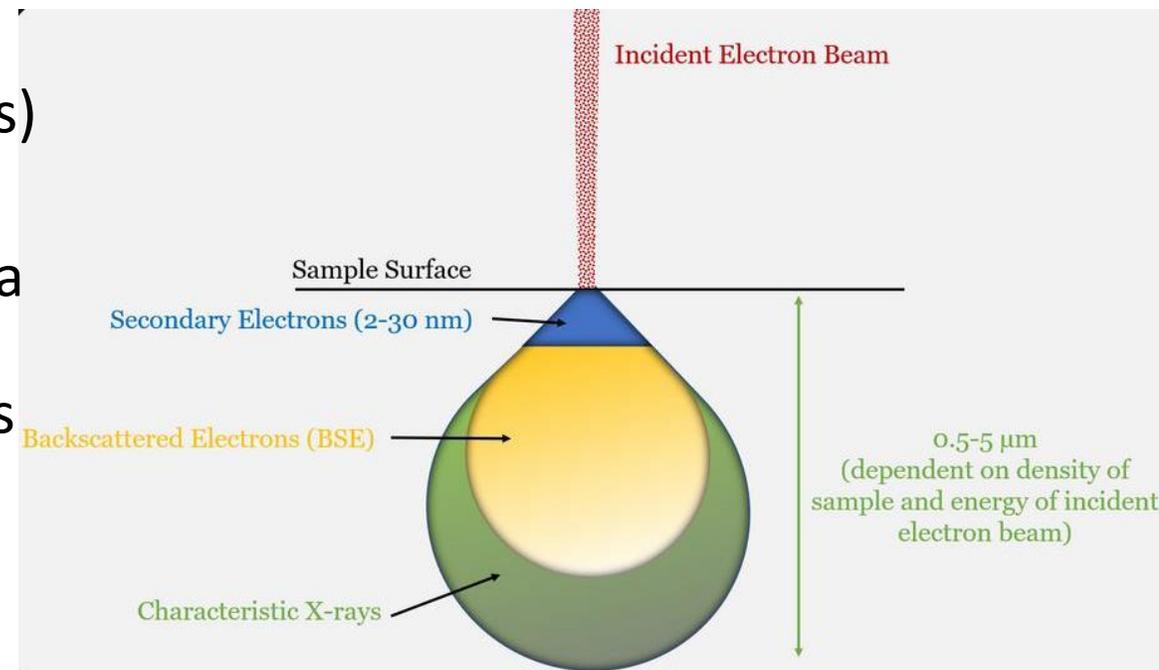
- **Microscopio electrónico de barrido (SEM)**
- Permite observar la morfología de las sustancias con **aumentos de hasta 1 millón de veces, por lo que entra en el rango nanométrico.**
- Se aplica un haz de electrones en el vacío a un objeto y se miden los electrones secundarios de la superficie. Requiere tener una superficie conductora sobre el material, de lo contrario se carga de electrones y se verá muy brillante todo el tiempo.
- **Permite visualizar nítidamente las sustancias,** sin problemas de aberración ópticos.
- También se miden electrones retrodispersados donde su energía es función de la estructura electrónica del material, mientras más completa la capa externa de electrones será más brillante. Por lo que **las imágenes también aportan información de la composición promedio.**

Métodos de Análisis Mineralógicos, EDS

- EDS o EDX (1970): Energy dispersive x-ray spectrometry.
- **Permite cuantificar la composición química del mineral con precisiones de 5 a 10%.**
- Se basa en la interacción de una fuente de excitación de rayos-X (o un haz de electrones) y una muestra.
- Cada elemento tiene una estructura atómica que al excitarse por la acción del haz de electrones puede expulsar un electrón de las capas internas, generando un hueco, el que es llenado por otro electrón de las capas externas emitiendo rayos-X característicos, los que son distintivos para cada elemento.



https://www.researchgate.net/profile/Guoxiang_Chi/publication/320004903/figure/fig9/AS:635256306671626@1528468314082/Backscattered-electron-BSE-images-and-EDS-spectrum-showing-a-Chalcopyrite-b.png

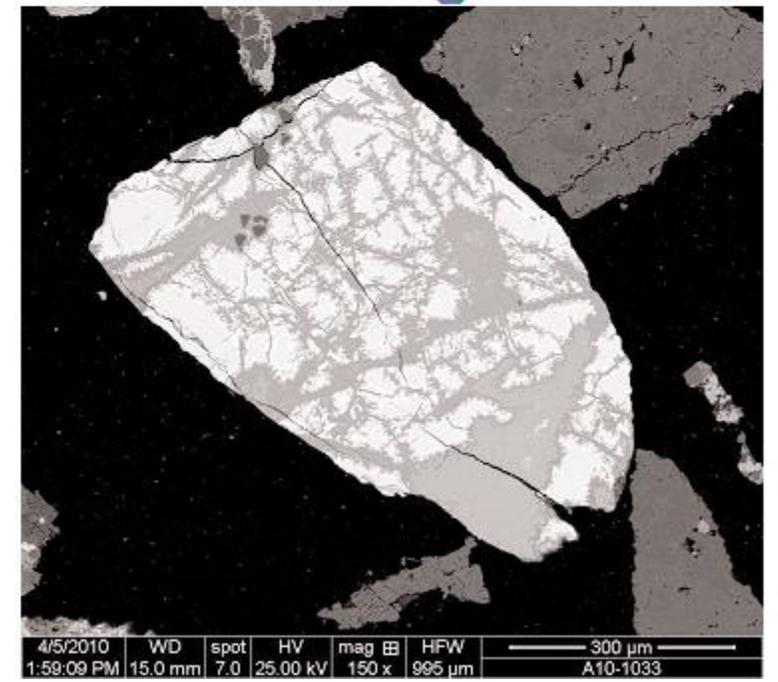
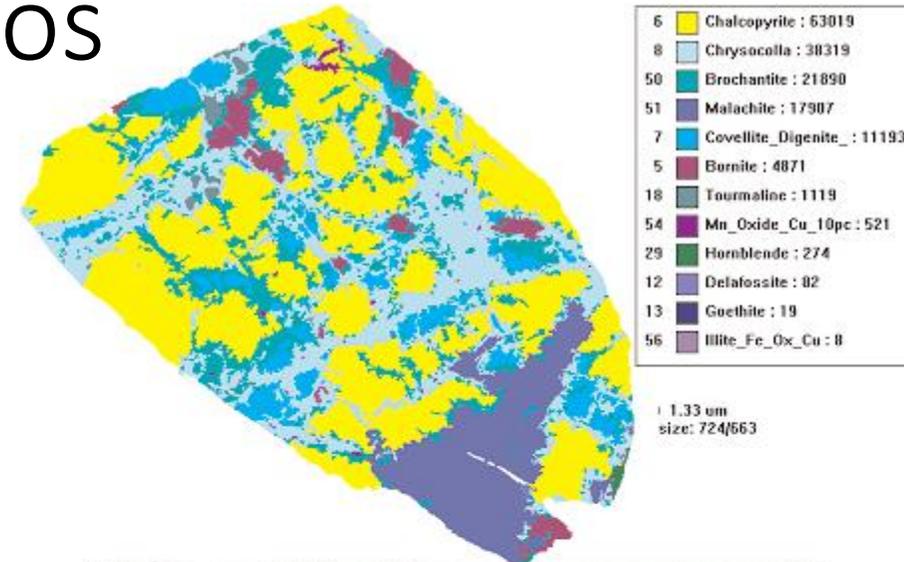


<https://nebula.wsimg.com/>

01437004d59bc4a9637653ba6536a1df?AccessKeyId=3D3F5C5A650C540B06AE&disposition=0&alloworigin=1

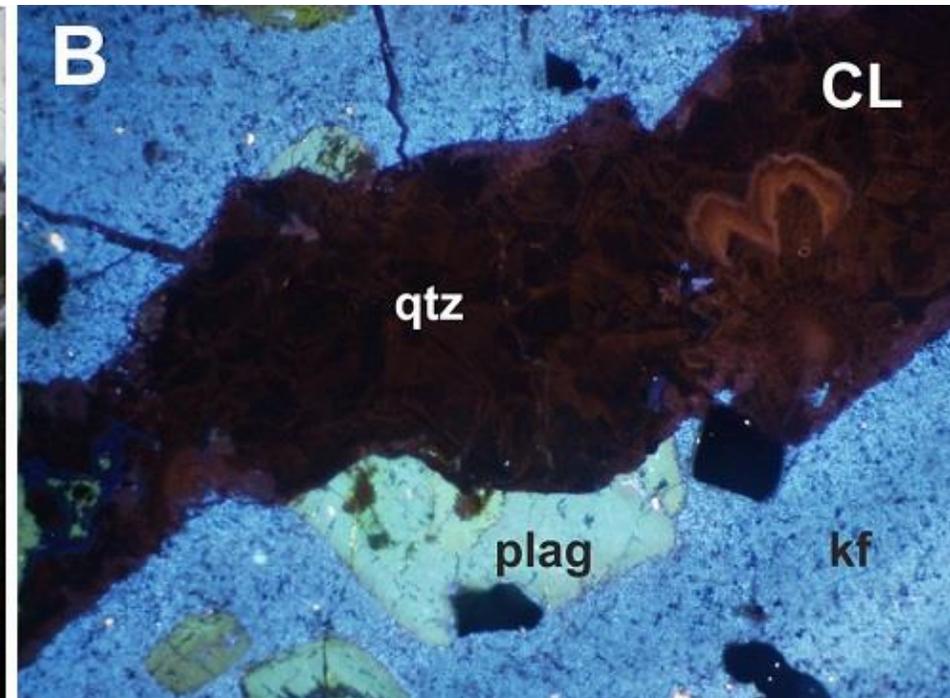
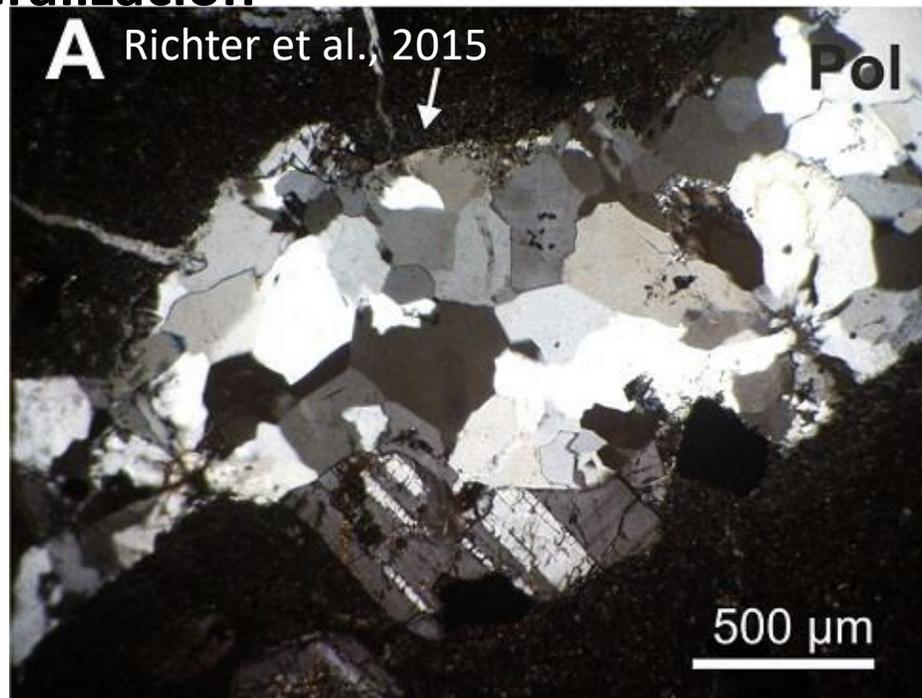
Métodos de Análisis Mineralógicos

- Microscopía electrónica + EDS: **Quemscan** es una imagen que mezcla la información del microscopio electrónico con la del EDS procesada.
- **Es una técnica muy útil y detallada, pero es de alto costo.**
- Si se desean se pueden hacer estudios adicionales con una microsonda electrónica o Con un LA-ICP-MS.



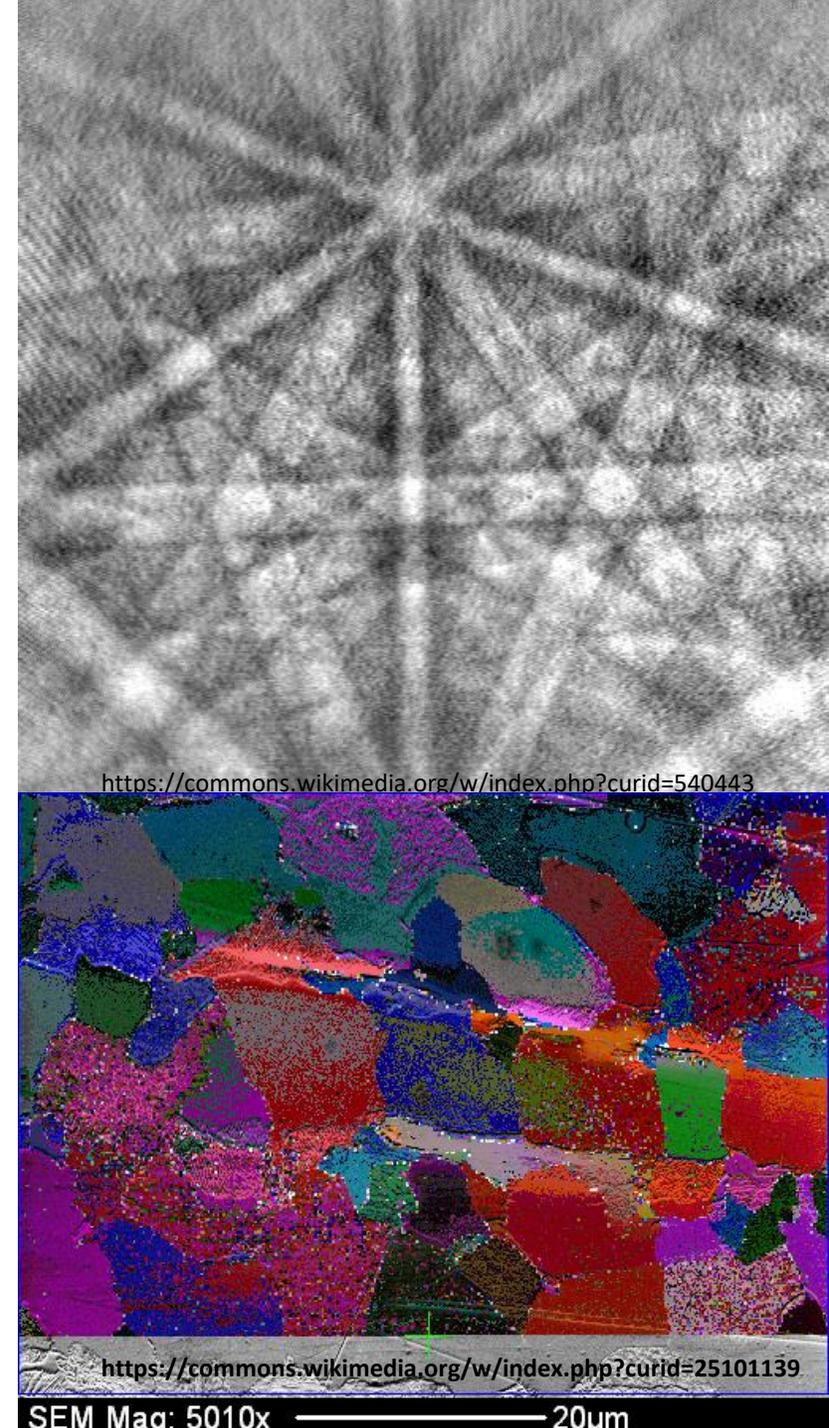
Métodos de Análisis Mineralógicos

- **Catodoluminiscencia:** Se le aplica un haz de electrones y se mide la luz emitida por la substancia investigada.
- **Permite ver las zonas de crecimiento de algunos minerales,** como cuarzo, calcita, circones entre otros, asociados a cambios en las capas externas.
- **Útil para estudios detallados de dataciones radiométricas, inclusiones fluidas y mineralización**



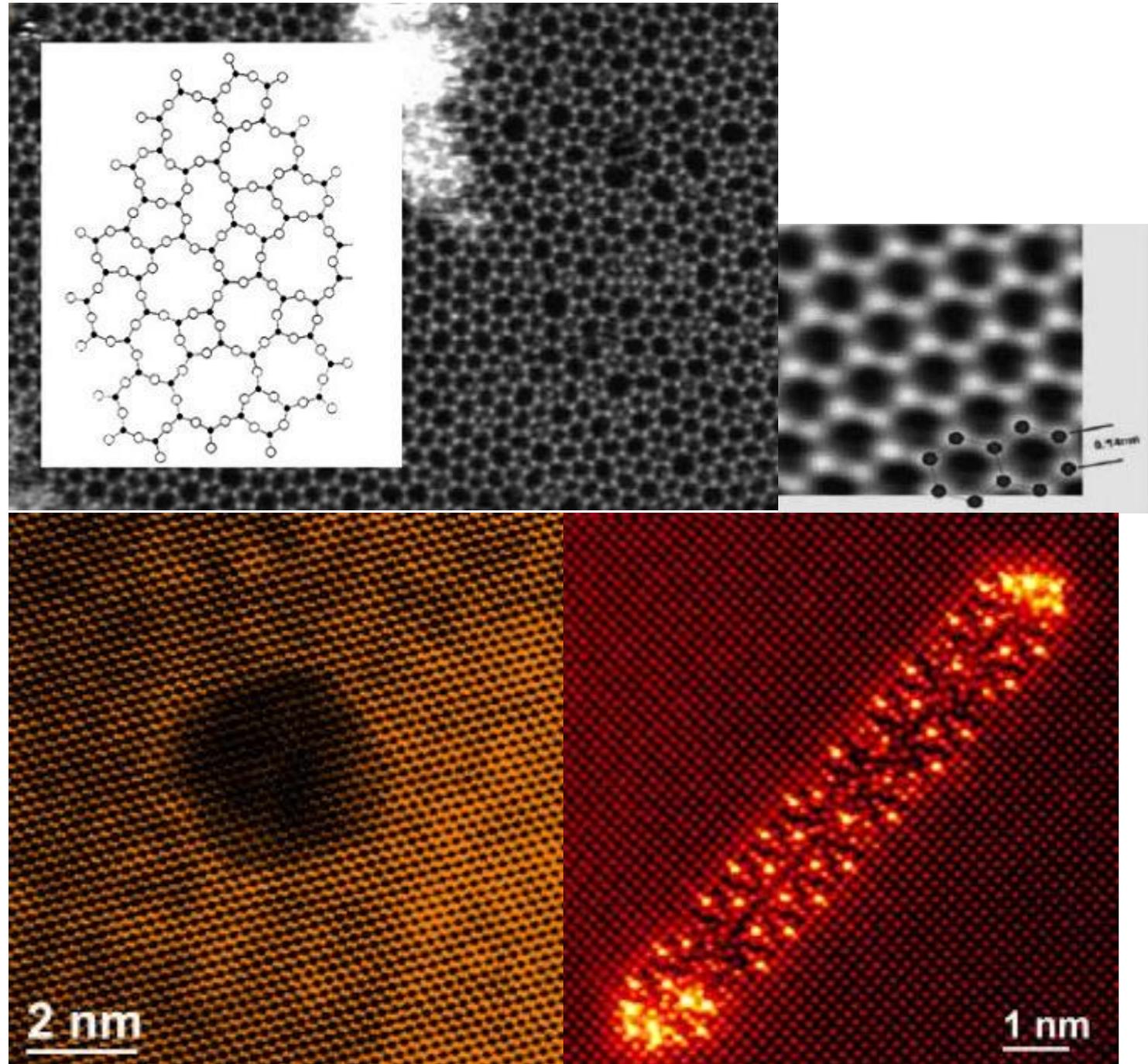
Métodos de Análisis Mineralógicos, EBSD

- **Difracción de electrones retrodispersados (EBSD):** es una técnica de caracterización microestructural-cristalográfica basada en microscopio electrónico de barrido que se utiliza comúnmente en el estudio de materiales cristalinos o policristalinos.
- Se requiere una muestra cristalina plana y pulida colocada a un ángulo muy inclinado $\sim 70^\circ$, para una mejor señal.
- La técnica proporciona información sobre la estructura, la orientación de los cristales, útil en estudios de deformación del material, entre otros.



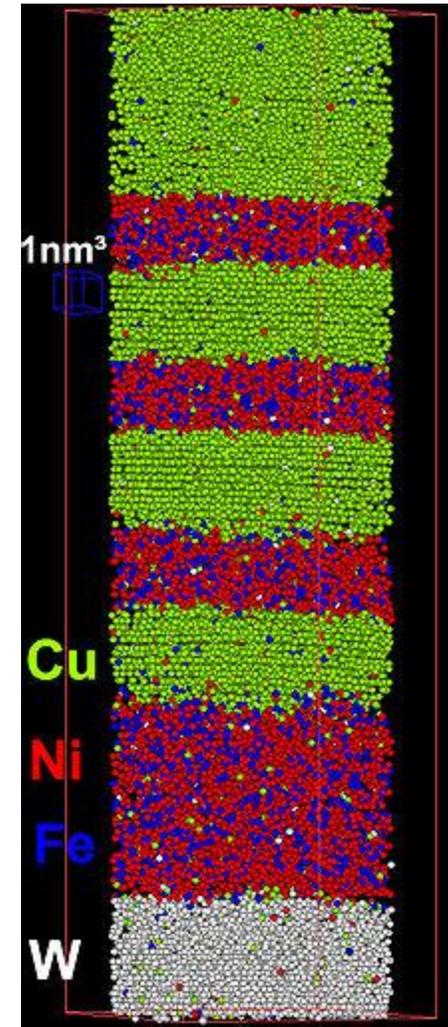
Métodos de Análisis Mineralógicos, TEM

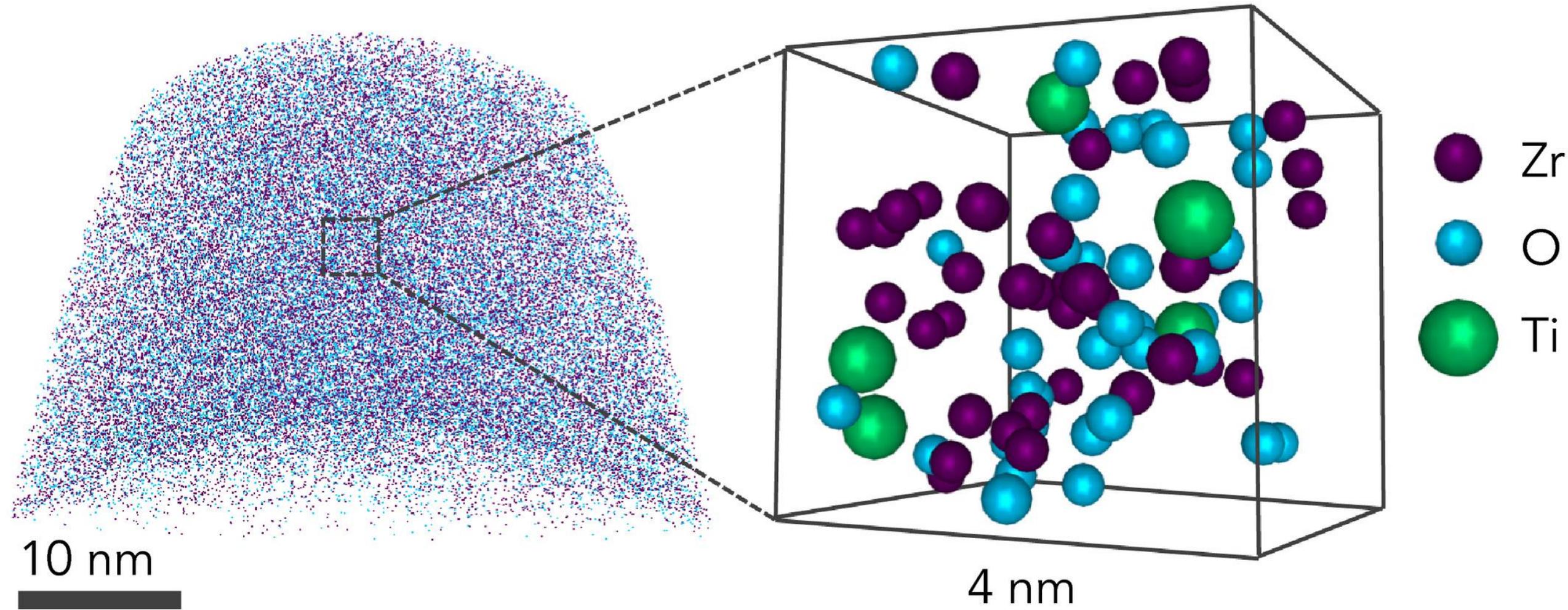
- **TEM: Microscopio electrónico de transmisión.**
- **Requiere de muestras muy delgadas, (complicada preparación), donde el haz de electrones traspasa el objeto (es transmitido), permite visualizar la estructura atómica de la sustancia.**
- Permite observar desde escala nanométrica a atómica.
- **Se utiliza para determinar la presencia de oro “invisible”, como en los yacimientos tipo Carlin, entre otros.**



Métodos de Análisis Mineralógicos

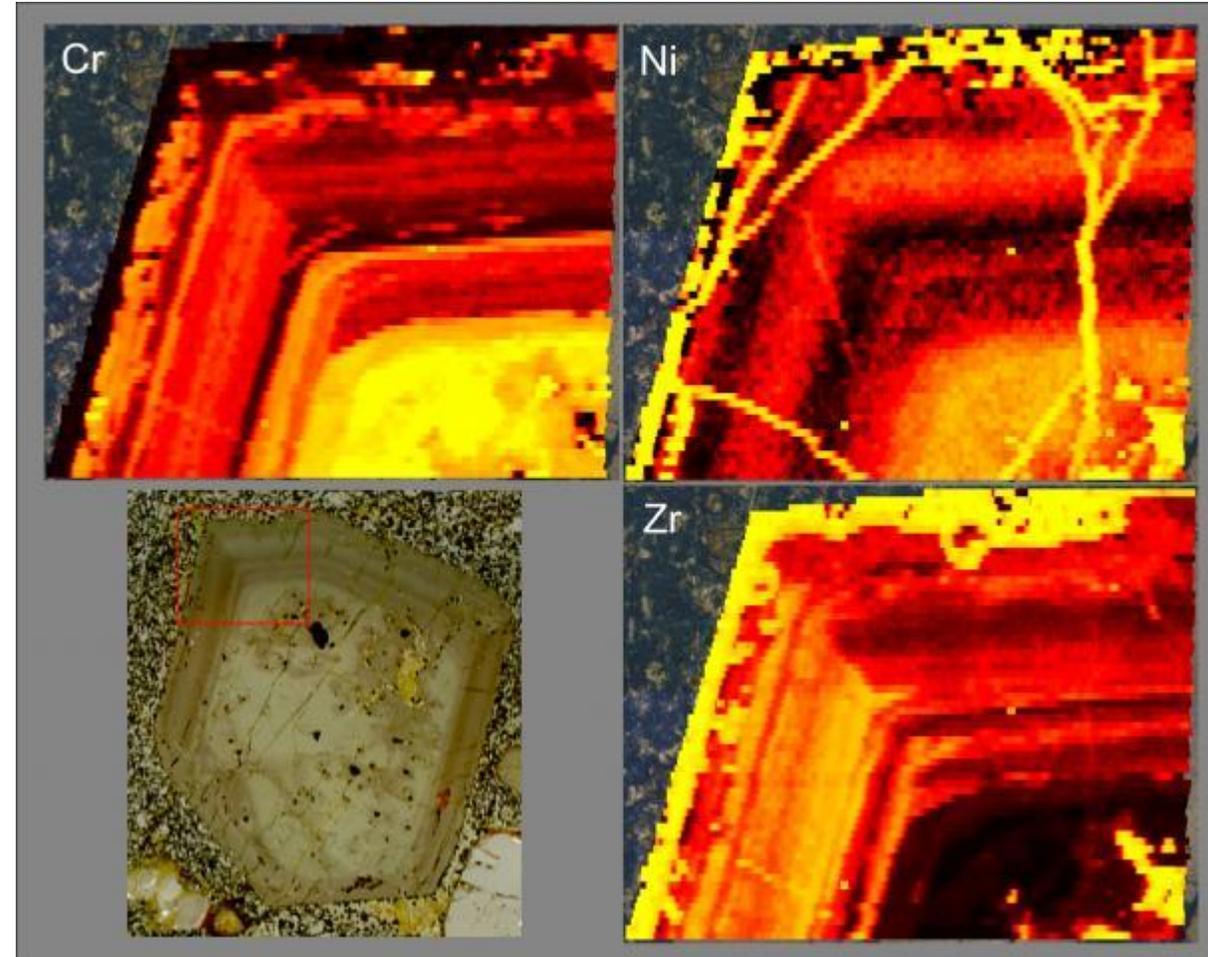
- **Atom Probe Tomography: combina un microscopio de campo de iones con un espectrómetro de masas del tipo tiempo de vuelo (TOF).** Tiene la capacidad de detectar una sola partícula y, por primera vez, un instrumento puede "determinar la naturaleza de un solo átomo visto en una superficie metálica y seleccionado de los átomos vecinos a discreción del observador".
- Es un método destructivo ya que va eliminando iones de la superficie de una muestra para obtener imágenes e identificarlos, generando aumentos suficientes para observar los átomos individuales.
- **El instrumento permite la reconstrucción tridimensional de hasta miles de millones de átomos a partir de una punta afilada** (correspondiente a volúmenes de muestras de 10,000-10,000,000 nm³). Escala subnanométrica.
- **Tiene aplicaciones principalmente en la metalurgia, en dataciones radiométricas, oro invisible (incluido en arsenopirita) revolucionario.**





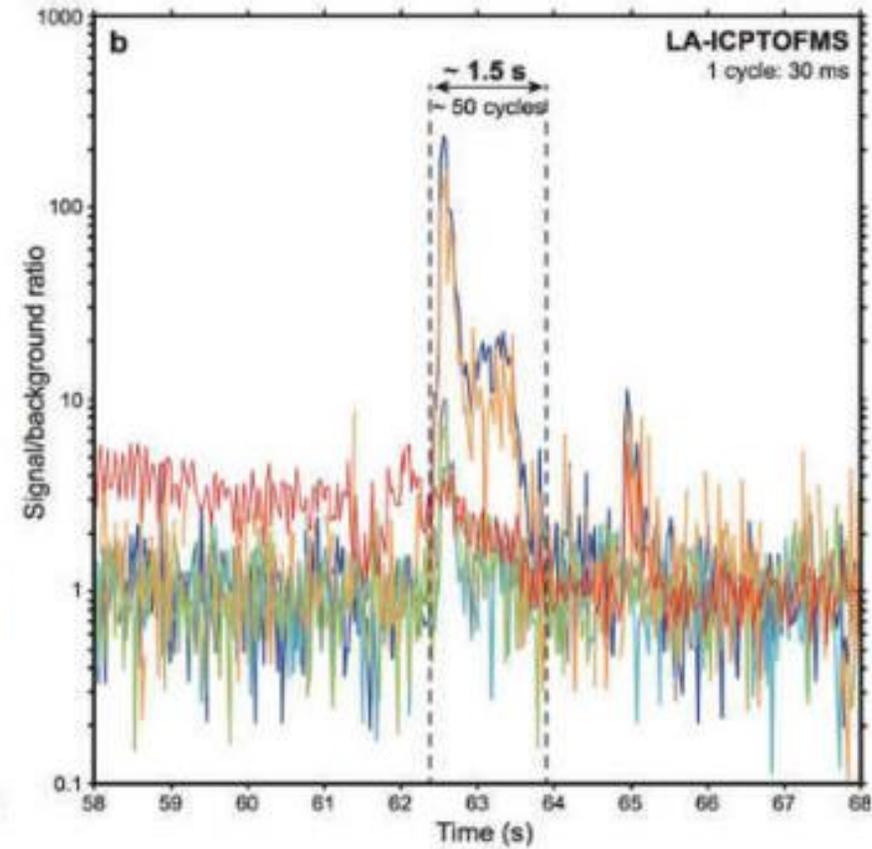
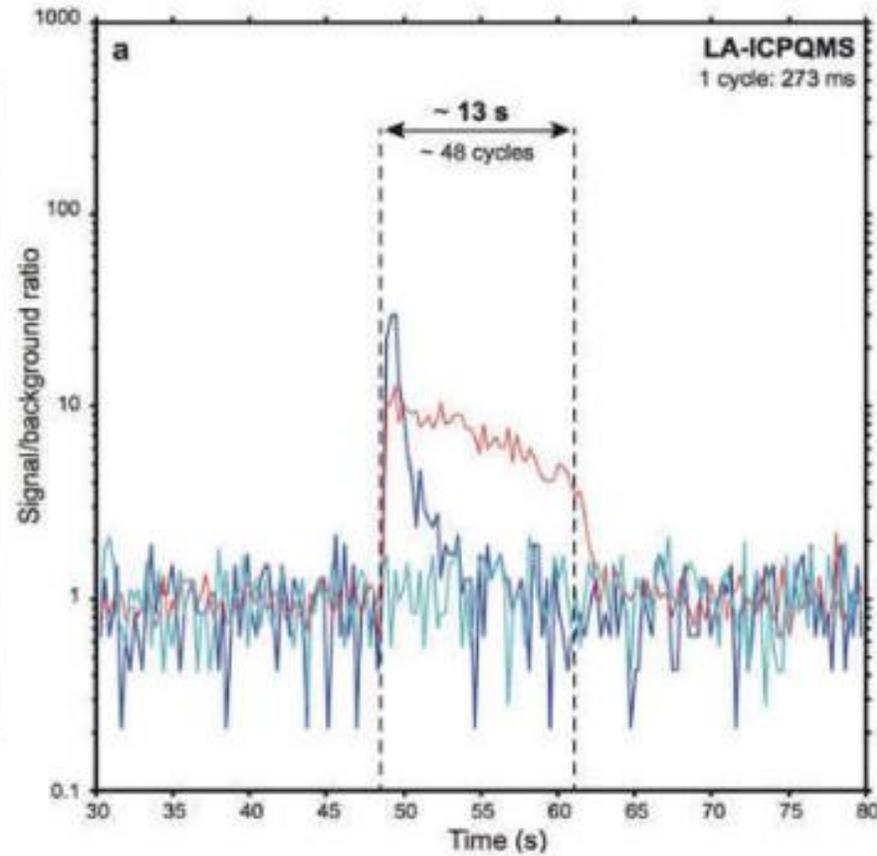
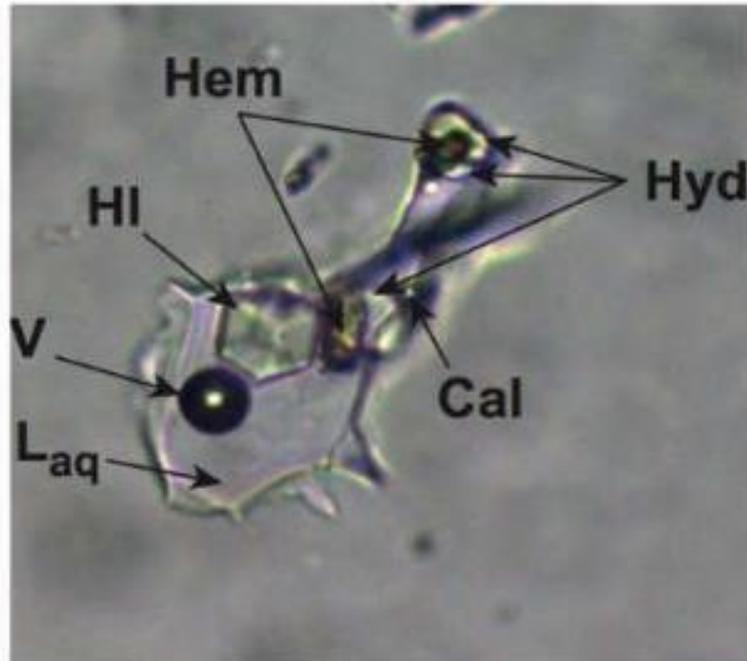
LA-ICP-MS

- LA-ICP-MS (1990): **Es un ICP-MS conectado a un sistema de ablación laser acoplado a un microscopio, por lo que puede analizar sólidos con un diámetro de análisis de unos 15 micrones.**
- Escala micrométrica, permite análisis en 3D o por capas.
- **Permite analizar la composición química de minerales, su zonificación e incluso inclusiones, dentro del mineral, agua, vidrio u otros minerales.**

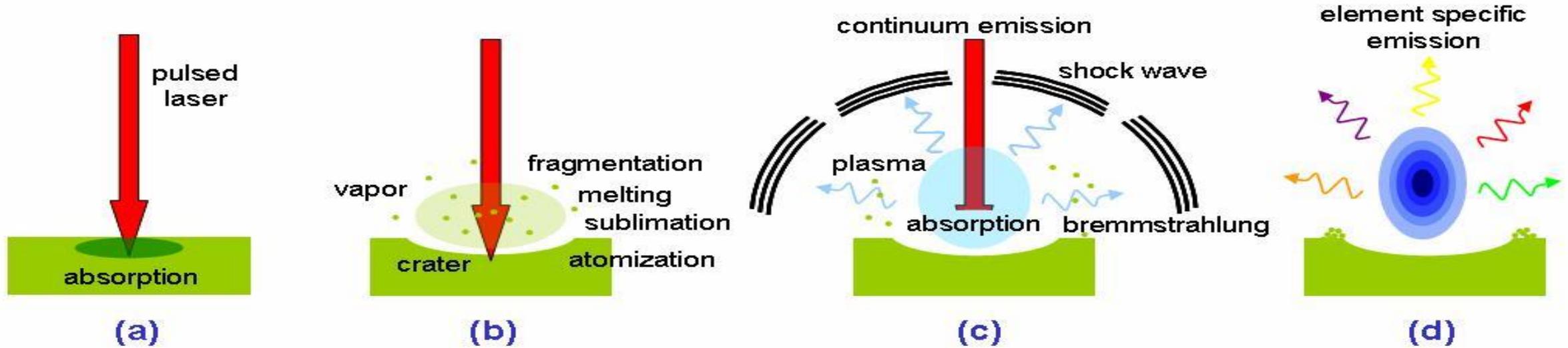


LA-ICP-MS

Notables mejoras con el LA-ICP-MS-TOF

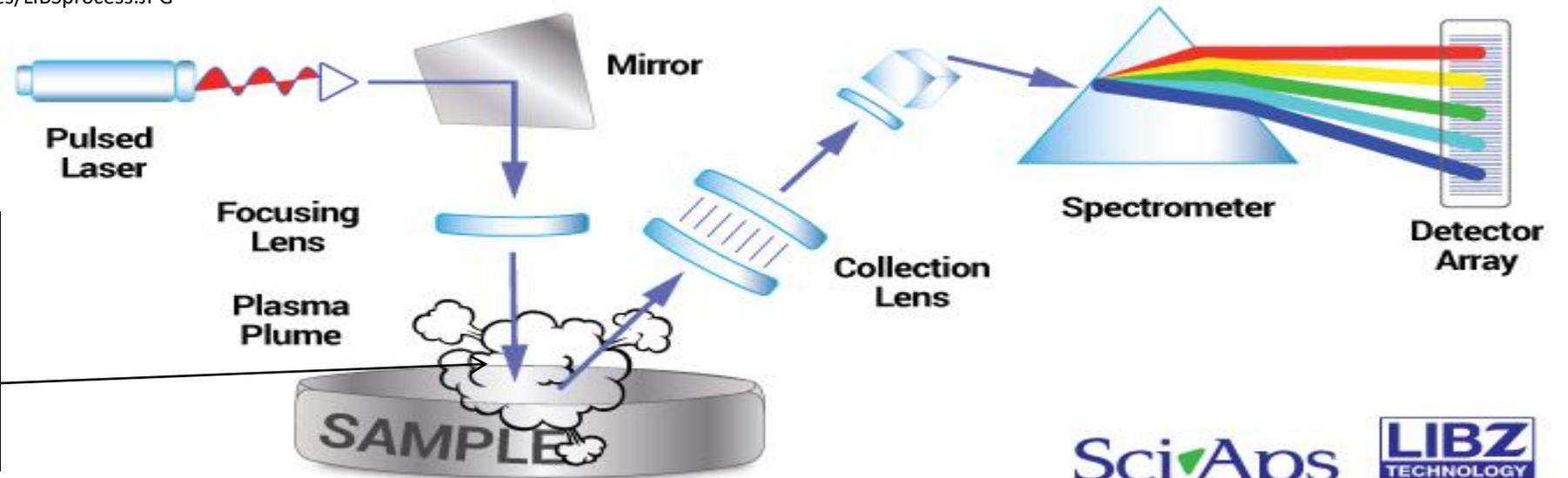


LIBS = Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (1983)



Schematic of the laser-induced breakdown process.

<http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/system/files/LIBSprocess.JPG>



<https://www.sciaps.com/wp-content/uploads/2016/07/Sciaps-LIBS-technology-illustration.png>

SciAps

LIBZ
TECHNOLOGY

LIBS = Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (1983)

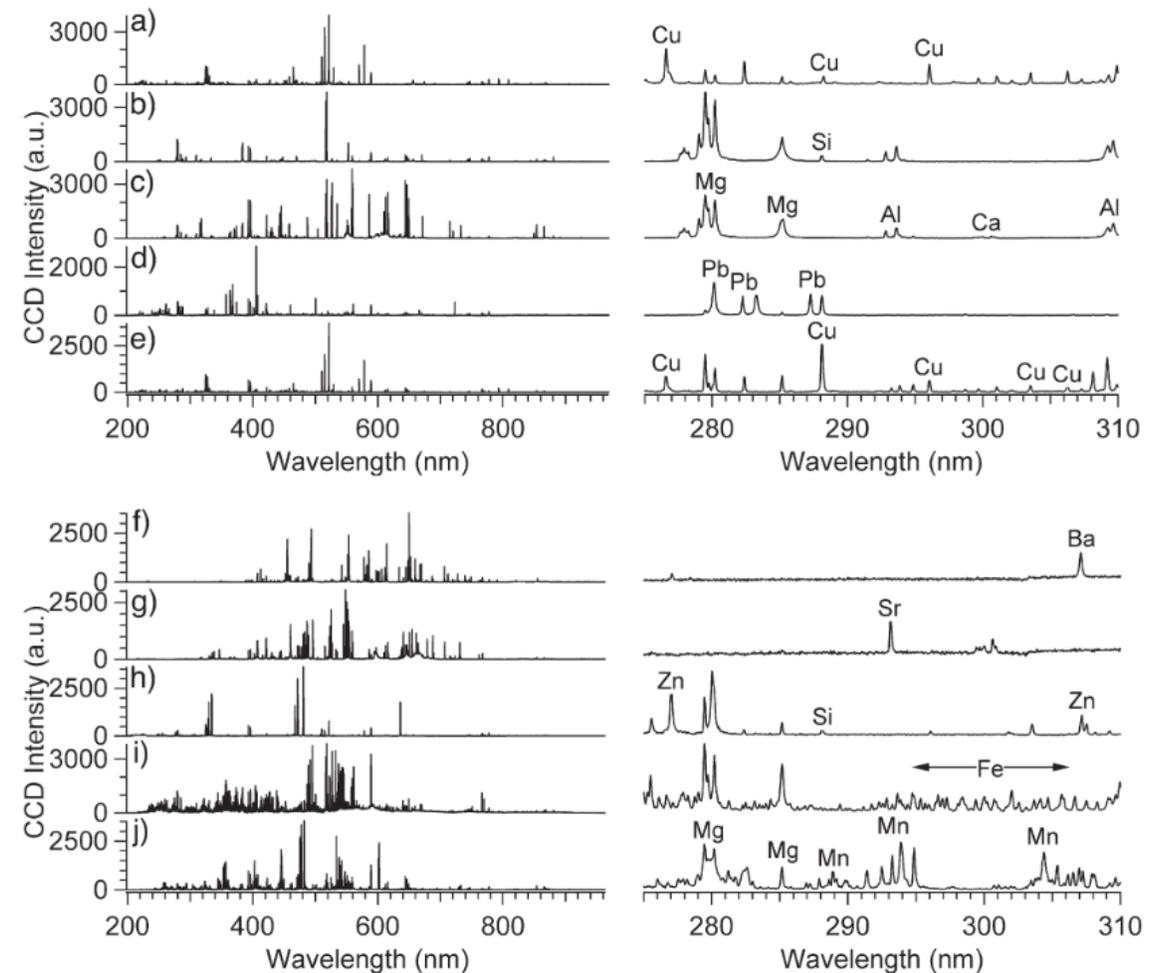
- Es un tipo de sistema OES en el que se usa un pulso laser altamente energético como la fuente de excitación generando un plasma sobre la muestra la que atomiza y excita.
- **LIBS puede analizar cualquier muestra (sólido, líquido o gas) ya que todos los elementos emiten luz si la temperatura es suficientemente alta.**
- LIBS opera enfocando un laser en un área pequeña de la superficie del material, generando un plasma de $100,000^{\circ}\text{K}$ y su ablación. Durante este período no se puede hacer ninguna medición útil, pues es emisión continua. Sin embargo, al bajar la temperatura (después de $10\ \mu\text{s}$) el plasma se expande a velocidades supersónicas y **emite líneas de fotones características**, las que son analizadas con el detector.



Mineralogía

- a) malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
- b) magnesita, MgCO_3
- c) dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- d) cerusita, PbCO_3
- e) azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
- f) witherita, BaCO_3
- g) estroncianita, SrCO_3
- h) esmithsonita, ZnCO_3
- i) siderita, FeCO_3
- j) rodocrosita, MnCO_3

Identificación rápida de minerales



RAMAN

- La dispersión es el cambio en los niveles energéticos de las moléculas irradiadas → cambia la longitud de onda de los fotones.
- El cambio en λ es característico para cada enlace molecular.
- Proporciona información sobre **estructura química**.
- La Raman, distingue CO , CO_2 y H_2CO_3 .

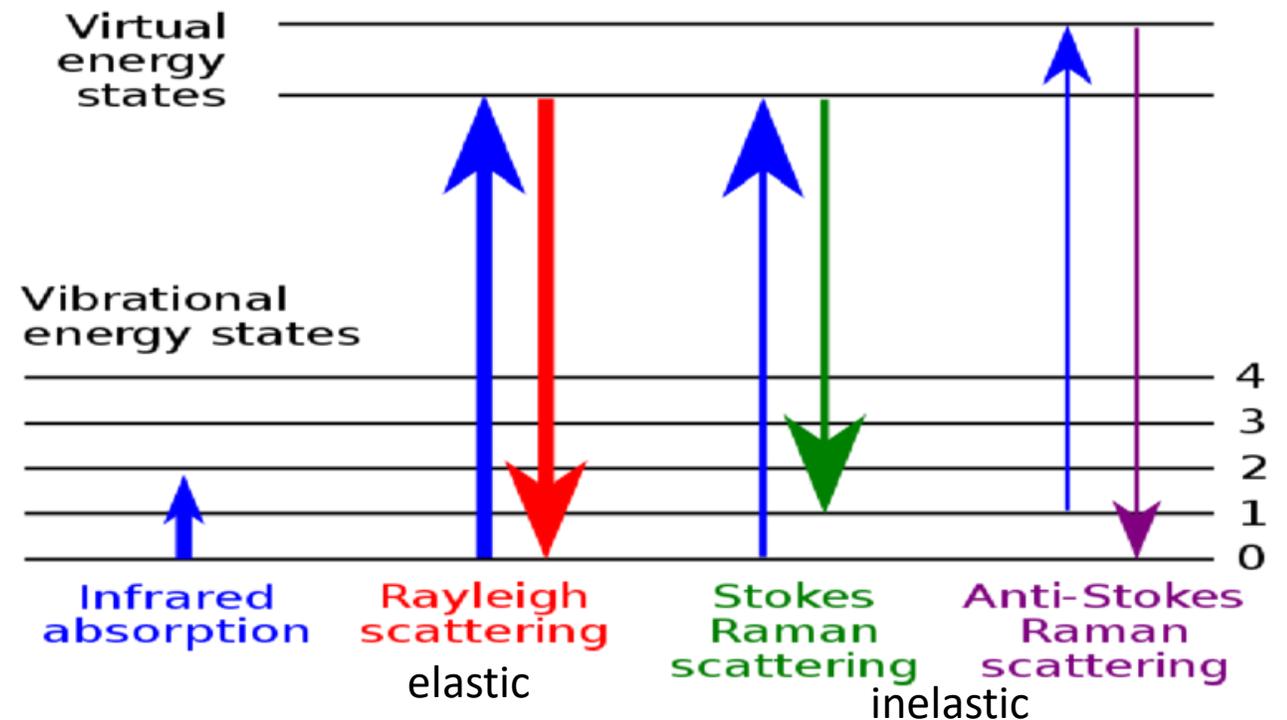
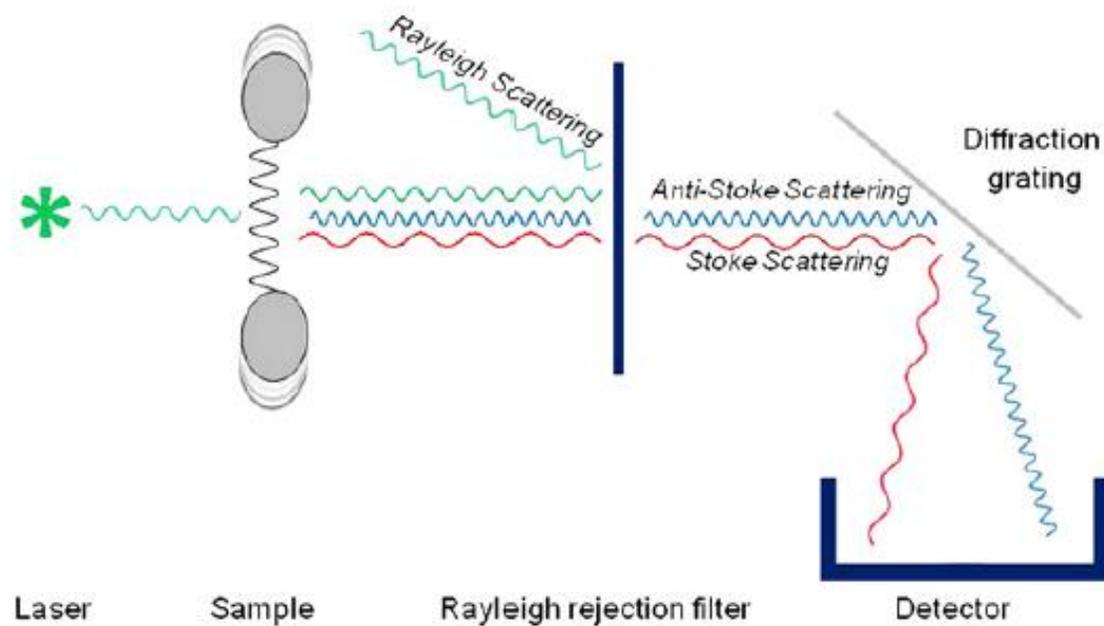


Fig. 3. Schematic diagram of a Raman spectrometer.

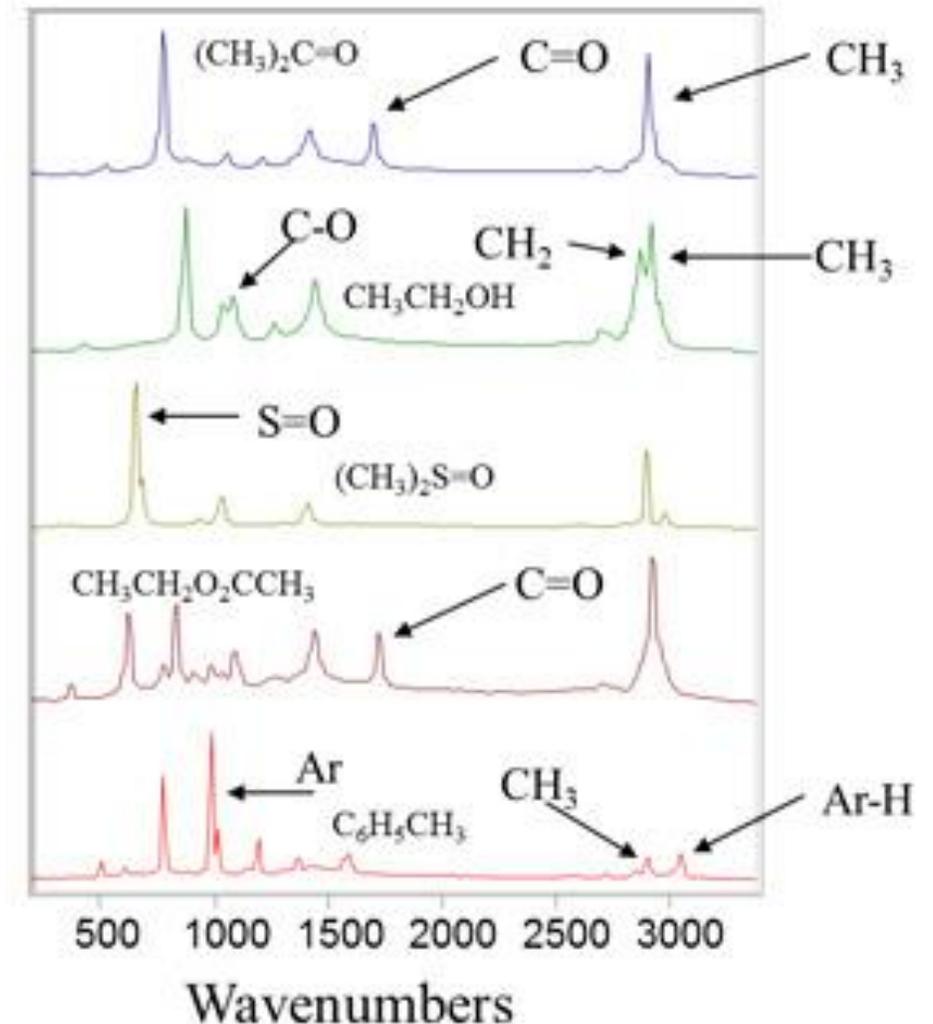
- La espectroscopía Raman es como la huella digital de una estructura molecular.

Espectroscopía Raman



- ✓ Proporciona información sobre la composición o las características de un material
- ✓ Tiempos cortos de medición.
- ✓ Se pueden analizar áreas pequeñas (micrómetros).
- ✓ **No es destructiva.**
- ✓ **La muestra no necesita preparación.**

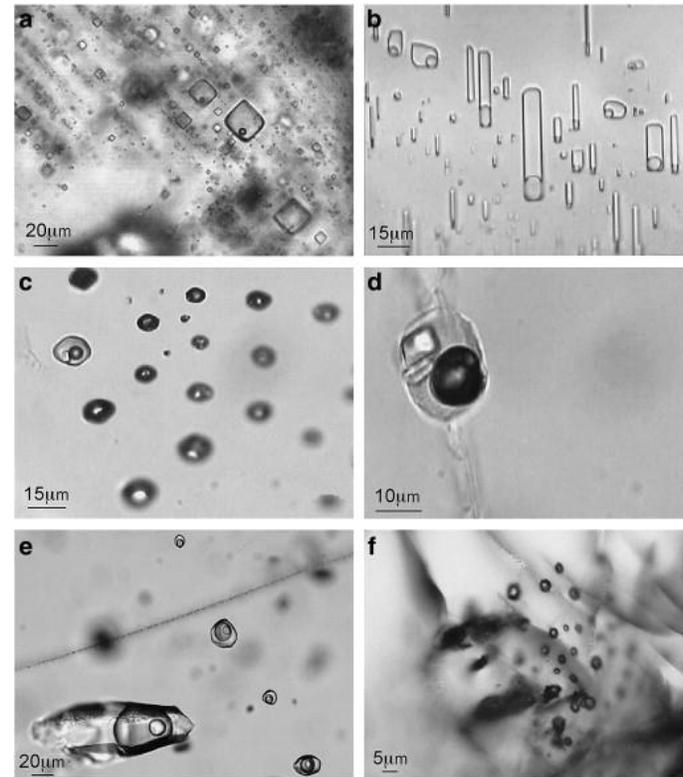
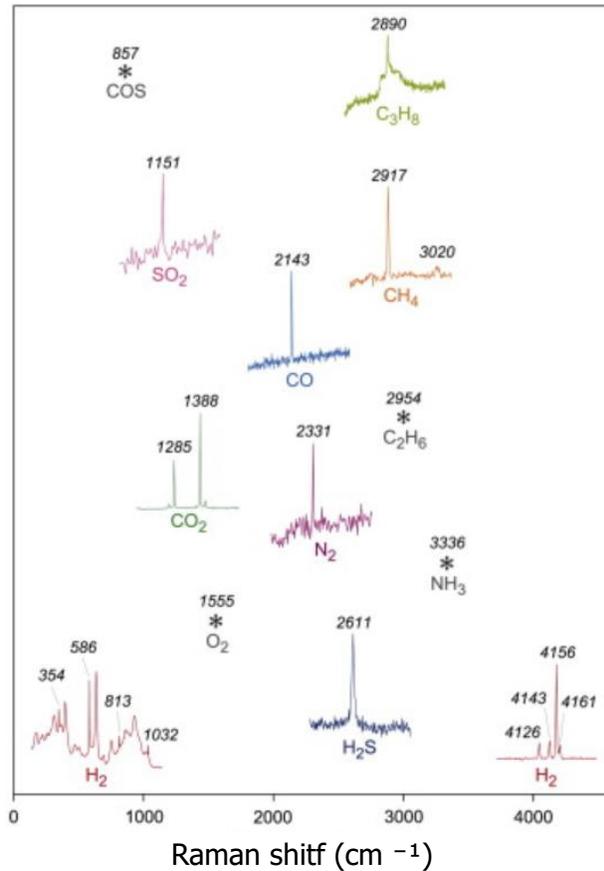
Figure R-1 Example Raman Spectra of Various Molecules





Mineralogía

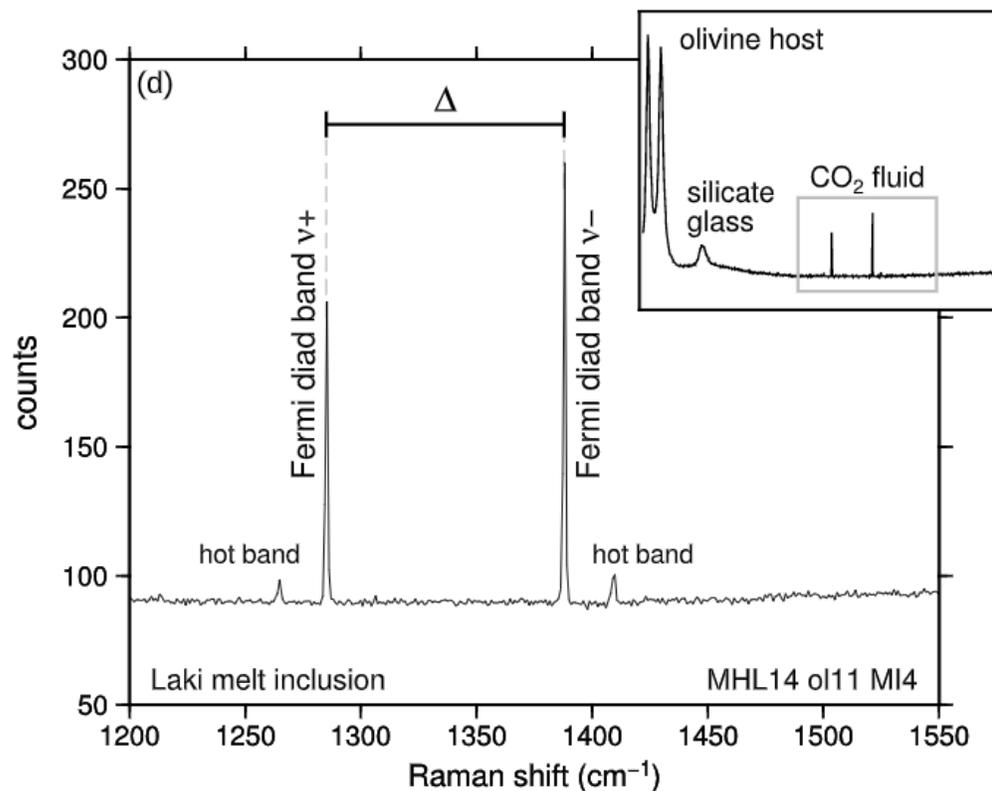
Inclusiones
fluidas



Microfotografías de inclusiones fluidas: a) inclusiones fluidas primaria de H₂O en [halita](#), b) Inclusiones fluidas primarias de H₂O en [anhidrita](#). c) Plano de inclusiones de H₂O líquida y vapor en [sanidina](#), d) Inclusiones fluidas de H₂O en [calcita](#), e) Inclusiones fluidas en trifase H₂O-CO₂ (L₁ + L₂ + G) desde un [cuarzo](#), f) Inclusiones fluidas de CO₂ en [ortopiroxeno](#).

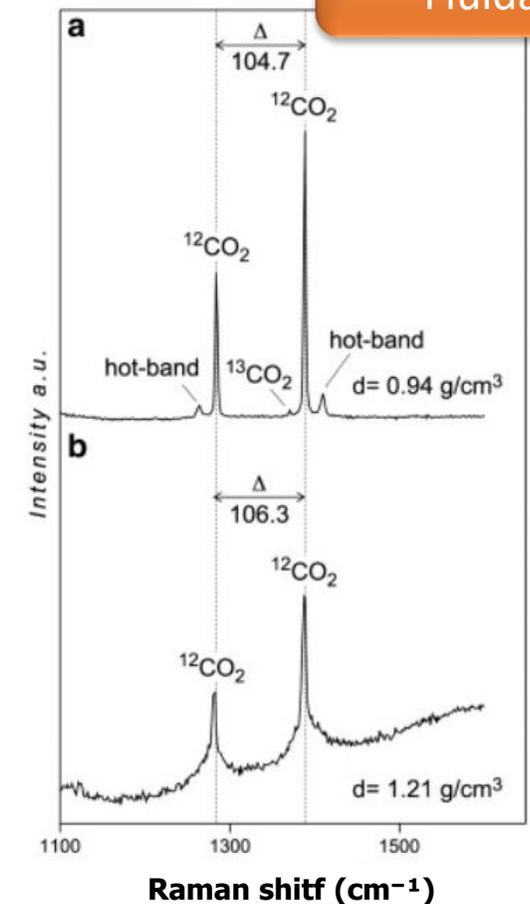


Mineralogía



Espectroscopia Raman aplicada a mediciones de densidad de CO_2 . La densidad de fluidez depende de la distancia entre los dobletes de Fermi (Δ).

Inclusiones Fluidas



LIBS

Raman

Equipo



Mineralogía en la Cadena de Valor

- **1. Exploración**
- **2. Estudios de factibilidad**
- 3. Desarrollo previo a extracción (Caminos, túneles, maquinaria, etc)
- **4. Minería**
- **5. Procesamiento del mineral (concentración)**
- **6. Fundición → Contaminación**
- 7. Refinación
- 8. Mercadeo
- **9. Planes de Cierre → Relaves y potenciales fuentes de contaminación**

Exploración y Mineralogía

- **En la exploración es quizás donde más se utiliza la mineralogía.**
- **Para las buenas prácticas se requieren análisis mineralógicos detallados** para caracterizar los depósitos y definir los blancos de exploración.
- La presencia de algunos minerales permiten definir de qué tipo de depósito se trata, por ejemplo,
 - la presencia de enargita es diagnóstica de los epitermales de oro de alta sulfidización y es la conexión con los pórfidos cupríferos en profundidad.
 - La presencia de vetillas de cuarzo con molibdenita en intrusivos es característica de los pórfidos cupríferos, etc.
- En general, la mineralogía se determina preliminarmente con una inspección visual hecha por un geólogo, se seleccionan muestras para análisis químicos, estudios petrográficos y estudios mineralógicos más detallados.
- Algunos utilizan algoritmos de estimaciones de la abundancia mineralógica basándose en la geoquímica, pero no da una solución única.

Exploración y Mineralogía

- Imágenes satelitales contienen información capturada por espectrógrafos.
- Existen varios equipos portátiles que se ocupan:
- **PIMA** ó Terraspec → excelente para minerales de alteración
- **Pistola de FRX** → determina la composición química de sólidos, desde el Mg al Uranio (no determina el Na, ni elementos más livianos: Li, B, C, N)
- **Pistola LIBS** → Determina la composición química de sólidos, líquidos y gases y casi cualquier elemento. Pero depende de cómo esté configurado. (determina Li, B, C, N).
- **Pistola Raman** → Determina compuestos químicos diversos, sólidos, líquidos y gases.

Estudios de Prefactibilidad y estimación de Recursos

- “El equipo de geología tiene dentro de su misión proporcionar información sobre las características físicas, químicas y **mineralógicas** del material a extraer, constituyendo el punto de partida del proceso extractivo.”
- Modelo Geológico: Distribución de litologías, **zonas de alteración, mineralización y las leyes**. Distribución de impurezas importantes...
- **Acá la mineralogía es fundamental...** Sin embargo, gran parte se basa en inspecciones visuales de los sondajes los que son contrastados con estudios esporádicos y no sistemáticos, a diferencia de los análisis químicos.
- El Código Jorc establece que se debe incluir la complejidad mineralógica al reportar recursos minerales para todas las clasificaciones de recursos inferidos, indicados y medidos.
- Para las leyes las empresas mineras envían duplicados para las tareas de QA/QC, una buena práctica debiera también incluir la mineralogía.

Procesamiento

- La mineralogía es importante también pues ayuda determinar las causas y a cuantificar algunos problemas que suelen presentarse, tales como:
- Rocas de resistencia mayor a la conminución, como las rocas silicificadas, con mayor consumo energético.
- Problemas en la flotación de **minerales**, como las arcillas, o como la covelina que envuelve minerales estériles como la pirita, las que disminuyen la ley de los concentrados.
- Problemas de liberación o de permeabilidad del acceso de soluciones lixiviantes a la mena, como las piritas con inclusiones de oro.
- Problemas de recuperación o de impurezas importantes, As, Hg, etc.

Planes de Cierre, caracterización de los Pasivos Mineros

- Este es un tema cuya importancia va en aumento.
- Una caracterización mineralógica detallada temprana puede ayudar a predecir y controlar la ocurrencia de problemas de drenaje ácido de mina.
- Pirita versus marcasita: Ambas tienen fórmula FeS_2 , pero la marcasita (ortorrómbica) es mucho más inestable en condiciones ambientales que la pirita (isométrica) y por lo tanto reacciona mucho más rápido.
- **Además, el reconocimiento temprano de minerales accesorios que potencialmente sean mena subordinadas, puede hacer viable un procesamiento selectivo durante las etapas de flotación y no tardíamente después que el relave se ha depositado.**
- Esto va en la línea de una minería circular.

Conclusiones

- Nuevas técnicas son importantes porque:
- Permiten una aceleración en los tiempos de respuesta, algunas pueden hacerse instantáneamente.
- Un mayor número de análisis debido a la disminución en los costos y su rapidez de respuesta
- Objetividad en la identificación de minerales, sin descuidar las texturas
- Un QA/QC de las zonas de alteración y mineralización del modelo geológico, con técnicas independientes.
- Un método independiente de control de los análisis químicos con información útil que actualmente no se aprovecha.

FIN

- Muchas gracias por su atención