



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
GEOLOGÍA**

ESTIMACIÓN DEL PORCENTAJE DE SULFURO DE MENA DE COBRE EN TESTIGOS DE PERFORACIÓN MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER

Memoria para optar al título de Geóloga

Fernanda Antonia Pérez Silva

Profesor Guía: Dr. Germán Enrique Velásquez Acosta
Profesor Co-Guía: Dr. Jonnathan Eduardo Álvarez Fuentes
Profesor Comisión: MSc. Abraham Elías González Martínez

Concepción, 2024

AGRADECIMIENTOS

Esta memoria fue patrocinada por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), en colaboración con la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. El acceso al equipo de análisis LIBS fue otorgado por el Dr. Jorge Yáñez Solorza, perteneciente al Departamento de Química Analítica e Inorgánica y los análisis correspondientes a la caracterización mineral fueron proporcionados por el Instituto GEA. Este trabajo de memoria está enmarcado en el proyecto FONDECYT INICIACIÓN N°11230695, financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), Chile. Quisiera agradecer sinceramente al Dr. Germán Velázquez y al Dr. Jonnathan Álvarez por su guía y fundamental apoyo a lo largo de todo este proyecto. Su dirección fue primordial en todo el proceso; su empatía y buena disposición permitieron que todo fluyera y fuera un agradable trabajo desde el comienzo. Gracias por confiar en mi capacidad y por enseñarme tanto. También me gustaría agradecer a todo el GEA por su financiamiento, buena disposición y por ser tan acogedores conmigo. Disfruté mucho trabajar con todos ustedes. Así mismo, agradezco a mis compañeros del equipo LIBS, Marcela e Iván, con quienes vivimos todo este proceso desde el inicio y nunca dudaron en darme una mano cuando la necesité. Y a mis profesores de Geología, por las inspiradores conversaciones en terreno, las cuales fomentaron mi amor por la carrera. A mis padres, Cristian y Marcela, por siempre creer en mí y en mis capacidades; así como a mis hermanas, Montserrat y Josefa, por ser mi apoyo incondicional en todo lo que hago. A mi tío Álvaro y mis primos, a mis tatas Toño y Ely, quienes siempre han estado para regalarme en los momentos que la universidad era demasiado abrumante. A mis amigos Espi, Palmó, Nat, Igna, Guti, Javi, Benja, Mati y Nico, quienes han sido mi roca desde el primer año de carrera y nunca me han fallado, ni siquiera en los peores momentos. Gracias por las infinitas risas, los puntaparrazos, las largas horas de estudio, inolvidables carretes y por ser siempre tan reales. Los quiero mucho, ustedes son la razón de que hubiera llegado tan lejos, y me llena de alegría poder decir que lo logramos. A Luci y Vale, quienes siempre han estado ahí y han visto todo mi crecimiento en la carrera desde fuera. Y a todos los amigos que conocí estos últimos años, que han hecho todo el proceso más entretenido. Finalmente, a mi tía Prici, si ella no me hubiera sugerido la Geología como carrera, nada de esto hubiera pasado, muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDOS	iii
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABLAS	viii
INDICE DE ANEXOS	ix
RESUMEN	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Planteamiento del problema	2
1.3 Solución por evaluar y caso de estudio	5
1.4 Objetivos	5
1.4.1 Objetivo General.....	5
1.4.2 Objetivos Específicos	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Caracterización Operacional en la industria minera.....	6
2.1.1 Caracterización Mineral	6
2.2 Caracterización avanzada: química mineral	8
2.2.1 Microsonda Electrónica (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis)	9
2.2.2 Ablación Laser LA-ICP-MS	10
2.2.3 LIBS como técnica analítica de frontera	10
2.3 Técnicas quimiométricas y análisis multivariado.....	14
2.3.1 Métodos No Supervisados:.....	15
2.3.2 Métodos Supervisados:	16
3. METODOLOGÍA Y MATERIALES	18

3.1	Caracterización convencional de la mineralogía de las muestras en estudio	18
3.1.1	Descripción mineralógica (mena y ganga) en microscopio petrográfico: pulidos transparentes y briquetas	18
3.1.2	Mineralogía cuantitativa automatizada mediante QEMSCAN.....	22
3.2	Determinación de la mineralogía por método de frontera: LIBS	24
3.2.1	Adquisición de los datos	24
3.2.2	Procesamiento de datos por técnicas quimiométricas	26
3.2.3	Análisis exploratorio de los datos del cubo espectral.	27
3.2.4	Generación de imágenes de iso-concentración.....	29
3.2.5	Calibración y Validación de un modelo quimiométrico de clasificación mediante LIBS y redes neuronales artificiales (ANN)	30
3.2.6	Generación de imágenes mineralógicas y estimación de porcentaje mineral	32
3.2.7	Prueba de aplicación real	32
4.	RESULTADOS: Caracterización mineral indirecta de frontera por LIBS	34
4.1	Determinación de los elementos de interés en el espectro sumado	34
4.2	Análisis exploratorio PCA.....	35
4.3	Reducción de señales.....	39
4.4	Generación de imágenes de isoconcentración para los elementos de interés	40
4.5	Generación de imágenes mineralógicas a partir de datos LIBS	44
4.6	LIBS-ANN vs QEMSCAN: Estimación del porcentaje de calcopirita	49
4.7	Resultados de la muestra problema VCM008.....	55
5.	DISCUSIÓN.....	58
5.1	Estimación del porcentaje de calcopirita por LIBS-ANN vs QEMSCAN.....	60

5.2	Estimación del porcentaje de calcopirita por LIBS-ANN: Perspectivas, desafíos y posibles soluciones.....	62
6.	CONCLUSIÓN.....	65
7.	REFERENCIAS	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Ilustración esquemática del proceso de logueo de sondaje.	3
Figura 2.1 Análisis mineral por medio de microscopio electrónico.	7
Figura 2.2 A. Equipo QEMSCAN. B Porta muestra.	8
Figura 2.3 Microsonda.	9
Figura 2.4 Proceso de formación del plasma. Modificado de Noll et al. (2018).	12
Figura 2.5 Configuración tradicional del Equipo LIBS. Modificado de Santos et al. (2014).	13
Figura 3.1 Fotos de cortes pulidos transparentes. A. VCM-015. B. VCM-017. C.VCM-023.	18
Figura 3.2 Microfotografías de los principales minerales y/o alteración VMC-015.	19
Figura 3.3 Microfotografías de los principales minerales y/o alteración VMC-017.	20
Figura 3.4 Microfotografías de los principales minerales y/o alteración VMC-023.	21
Figura 3.5 Imágenes QEMSCAN. A. VMC-015. B. VMC-017. C. VMC-023. El área marcada por el cuadrado negro delimita la zona ablacionada.	23
Figura 3.6 Configuración LIBS “in house”. Universidad de Concepción.	24
Figura 3.7 Briquetas posterior a la ablación láser. A. VCM15. B. VCM17. C. VMC23. ...	25
Figura 3.8 Imagen representativa del cubo espectral (3D) de adquisición de datos (A) y la reducción de las señales espectrales (B). Elaboración propia.	26
Figura 3.9 Muestra VMC-023. Suma de todos los espectros de la muestra. (12.288 variables).	28
Figura 3.10 Muestra VMC-023. Suma de todos los espectros de la muestra con variables reducidas. (376 variables).	29
Figura 3.11 Briqueta muestra problema VCM008.	33
Figura 4.1 Señales de longitud de onda principales para los elementos presentes en la muestra VMC-023	35
Figura 4.2 PC1vsPC2 Muestra VMC-023.	37
Figura 4.3 PC1vsPC4 Muestra VMC-023.	38
Figura 4.4 Rangos espectrales de los elementos principales para la calcopirita $CuFeS_2$	39

Figura 4.5 Imágenes de isoconcentración para el área analizada bajo LIBS en la muestra VMC-015.	41
Figura 4.6 Imágenes de isoconcentración para el área analizada en la muestra VMC-017.	42
Figura 4.7 Imágenes de isoconcentración para el área analizada en la muestra VMC-023.	43
Figura 4.8 Imagen mineralógica por LIBS para la muestra VMC-015.	47
Figura 4.9 Imagen mineralógica por LIBS para la muestra VMC-017.	48
Figura 4.10 Imagen mineralógica por LIBS para la muestra VMC-023.	48
Figura 4.11 Comparación imágenes mineralógicas obtenidas mediante QEMSCAN (A, C, E) y LIBS-ANN (B, D, F) para las muestras VMC-015, VMC-017 y VMC-023, respectivamente.	50
Figura 4.12 Imagen mineralógica de la muestra problema VMC-008.	56

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de minerales encontrados en descripción petrográfica.	21
Tabla 2. Porcentaje en peso de los minerales obtenidos por QEMSCAN.	23
Tabla 3. Patrones mineralógicos para calibración.	31
Tabla 4. Número de píxeles de “patrón mineralógico” usados en la calibración, por cada mineral.	31
Tabla 5. Valores de clase para cada mineral con color asignado.	32
Tabla 6. Varianza explicada acumulada del análisis exploratorio muestra VMC-023. ...	36
Tabla 7. Rangos espectrales de la matriz espectral reducida, utilizados para la calibración.	40
Tabla 8. Matriz de confusión para el set calibración/validación (70%) del modelo generado mediante ANN.	45
Tabla 9. Matriz de confusión para el set de testeo (30%) del modelo generado mediante ANN.	45
Tabla 10. Comparación y representación visual gráfica del porcentaje (%v/v) de minerales presentes en las muestras VMC-015, VMC-017 y VMC-023 obtenido mediante LIBS-ANN vs porcentajes en peso obtenido mediante QEMSCAN.	52
Tabla 11. Error relativo (%) entre el valor obtenido (%v/v) LIBS-ANN vs (%p/p) QEMSCAN	54
Tabla 12. Conteo de píxeles de la clasificación generada por el modelo LIBS-ANN y porcentajes obtenidos de la muestra VMC-008.	57

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1	71
---------------	----

RESUMEN

Chile se ha convertido hoy en día en uno de los principales productores mundiales de cobre. La creciente demanda de este metal ha impulsado la búsqueda y explotación de depósitos a mayores profundidades con menas de sulfuros, planteando el desafío de caracterizar estos depósitos mediante el logeo de testigos sondaje. El proceso convencional de caracterización mineral de estos testigos se basa en la descripción visual, por parte de un experto, junto con la validación de esta descripción por técnicas de mineralogía automatizada. Sin embargo, este proceso es altamente consumidor de tiempo y dinero. Es por esto, en esta memoria se evaluó la viabilidad de usar la Espectrometría de Plasma Inducido por Láser (LIBS) como una técnica complementaria para caracterizar la mineralogía de manera indirecta, y potencialmente agilizar dicho proceso. El objetivo de este estudio fue la estimación del porcentaje de calcopirita en muestras de sondaje mediante el uso de LIBS, validando los porcentajes obtenidos con métodos convencional automatizados, como el QEMSCAN. Se utilizaron tres muestras de estudio (VMC-015, VMC-017 y VMC-023), las cuales fueron analizadas por LIBS, y caracterizadas mineralógicamente por métodos convencionales. El tratamiento de los datos LIBS por técnicas quimiométricas, junto con la generación de imágenes de isoconcentración, condujo a la creación de un modelo matemático a partir de redes neuronales (ANN), el cual generó imágenes mineralógicas para cada muestra. Estas imágenes entregaron una distribución espacial pixelada de cada uno de los minerales presente en la muestra, permitiendo comparar los %v/v obtenidos con LIBS con los %p/p obtenidos por QEMSCAN. Para la calcopirita se obtuvieron porcentajes modales relativamente cercanos (LIBS vs QEMSCAN), con un error relativo aceptable para el objetivo de este estudio. Si bien estos resultados son prometedores, existen problemáticas que afectaron la adquisición y procesamiento de los datos, para las cuales se proponen variadas soluciones, tanto para mejorar el modelo, como para estudios mineralógicos más específicos, usando esta técnica. Finalmente, el modelo LIBS desarrollado en este estudio permitió estimar el porcentaje de calcopirita en muestras de testigos, sugiriendo que el modelo LIBS-ANN puede ser una valiosa herramienta complementaria para optimizar el logeo de sondaje.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Durante las últimas décadas Chile se ha consolidado como uno de los mayores productores de Cu a nivel mundial, impulsado por el aumento en el requerimiento de este metal como materia prima crítica para la transición energética, ya que, al tener propiedades conductoras únicas, lo convierte en un material difícil de sustituir, con proyecciones de un incremento de hasta 40 veces más para el 2100 (Schipper et al., 2018).

La principal fuente de la economía mundial se obtiene en depósitos metalíferos llamados pórfidos cupríferos (PDC), los cuales son depósitos de gran tonelaje, pero baja ley asociados a *stocks* y diques que se conectan con intrusivos de gran tamaño que generan mineralización mediante la acción fluidos hidrotermales. Se estima que de aquí al 2100 todas las reservas de cobre provendrán de PDC, debido a que poseen recursos a mayor escala.

La alta demanda de cobre ha generado una sobreexplotación y consecuente agotamiento de los recursos disponibles en o cerca de superficie, principalmente menas de oxidados de Cu. La búsqueda de nuevos recursos de Cu se orienta a depósitos a mayor profundidad (Ghorbani et al., 2023), i.e., mineralización primaria y/o secundaria, los cuales se caracterizan por tener menores leyes de Cu, respecto a los depósitos en superficie (Northey et al., 2014) y con sulfuros de mena como la calcopirita, bornita, calcosina y covelina, siendo por lejos la calcopirita el mineral de mena más abundante. La transición hacia exploración y subsecuente explotación de recursos más profundos, en la corteza continental, está basada principalmente en campañas exploratorias mediante perforaciones llamadas sondajes, de las cuales se obtienen testigos sólidos de roca de centenas a miles metros de largo. Actualmente en la mina los Bronces, Chile, se generan pozos de sondeo de una profundidad “media” equivalente a 1.600 metros, sin embargo se pueden generar perforaciones de mayor profundidad considerándose

“profundas” de 2.500 a 4.000 metros y “muy profundas” sobre los 4.000 metros (Sanchez, 2016).

1.2 Planteamiento del problema

Para evaluar los recursos disponibles en profundidad y llevar a cabo la planificación minera para la explotación, el estudio de sondajes es de vital importancia, siendo los testigos de perforación “la muestra” por excelencia de la cadena de valor minero (Gy, 2004). La hoja de ruta de caracterización operacional para los testigos de perforación inicia con la descripción visual (logueo de sondaje; Figura 1.1) de la mineralogía (de mena y ganga), la estimación del % modal de la mena y la determinación de otras características geológicas (e.g., alteraciones, estructuras, etc.), trabajo que es realizado por una “persona competente, i.e., un geólogo. Basado en los resultados de la descripción visual, el geólogo selecciona muestras (e.g., 5 metros) y especímenes (algunas decenas de centímetros; Figura 1.1). A partir de análisis químicos en muestra total, se determinan las leyes, para los metales de interés. Estos análisis requieren de la preparación de las muestras (e.g., reducción de 5 metros de muestras entre 0,25 a 5 gramos), generan residuos sólidos y de ácidos (con impacto ambiental), y suman costos a la hoja de ruta de la caracterización operacional.

La hoja de ruta para la caracterización operacional continua con la preparación de briquetas y/o cortes pulidos transparentes, a partir de los especímenes, para el estudio petrográfico (Figura 1.1); y termina con la validación por técnicas de mineralogía automatizada para la cuantificación mineral, basada en microscopía electrónica de barrido (AM-SEM; Schulz et al. (2020)); como la microscopía QEMSCAN reconocida en la industria minera como el “*gold standard method*” en cuantificación mineral.

Esta caracterización tiene como desafíos que es altamente consumidora de tiempo, siendo el análisis o logueo de sondajes la actividad que causa más demora. En términos generales está consiste en la descripción mineral visual, con lupa de la campaña de sondaje por un geólogo experto (Figura 1.1), el cual estima un porcentaje de concentración de los minerales de interés los cuales se definen como “mena” y de los

minerales accesorios restantes denominados “ganga”. Los sondajes se almacenan en cajas de 4 compartimientos, donde se determina la ley visual por cada 5 metros de sondaje (ver Figura 1.1). Dado que no todos los sondajes presentan la misma litología o grado de alteración, los resultados de la ley pueden variar entre un sondaje y otro. Es importante tener en cuenta el factor de error humano en todo este proceso. Además, se analizan especímenes i.e., muestras representativas de la roca, en el laboratorio para verificar los resultados, los cuales representan largas distancias, ya que cada campaña de sondaje puede abarcar hasta 5.000 metros de perforación. Por lo tanto, los valores proporcionados pueden no ser exactos y podrían dar lugar a errores en la determinación de la ley.

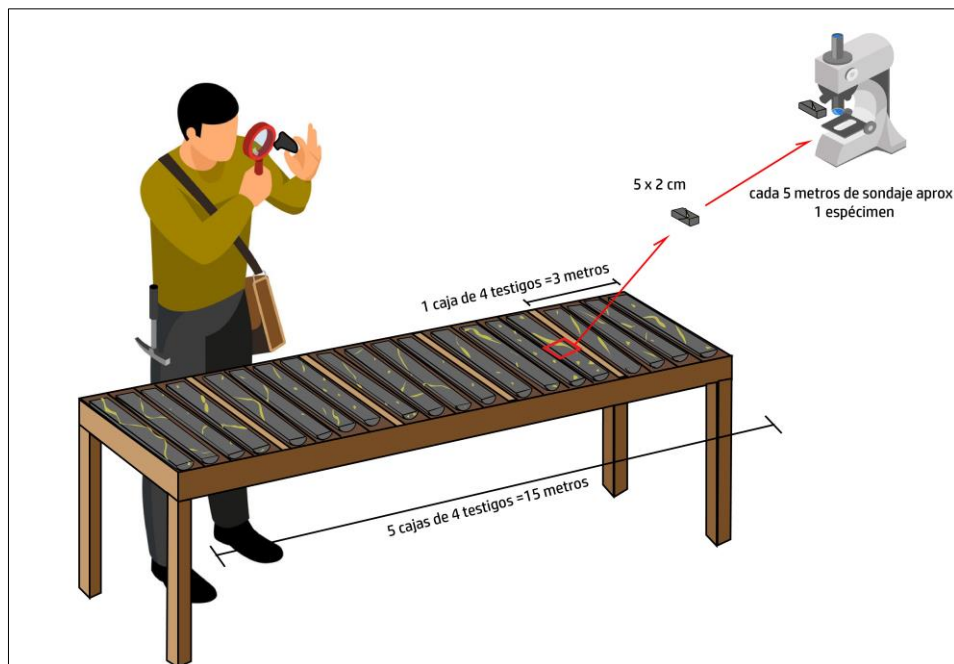


Figura 1.1 Ilustración esquemática del proceso de logeo de sondaje. Elaboración propia. Nótese la diferencia de escala entre el espécimen a analizar y la longitud del sondaje.

Los especímenes seleccionados son preparados para la construcción de briquetas pulidas de 5cmx2cm, las cuales son caracterizadas en un microscopio petrográfico y/o analizadas bajo técnicas de microscopía automatizada como el anteriormente

mencionado QEMSCAN, que significa “Evaluación Cuantitativa de Materiales mediante Microscopio Electrónico de Barrido”. Sin embargo, la validación final de la mineralogía por QEMSCAN tiene varias limitaciones. Requiere un entorno controlado, una preparación de muestra laboriosa que incluye pulido, carbonización o metalización de la superficie, un tiempo de análisis prolongado (e.g., 5-8 horas por muestra), requiere un tratamiento de los datos y alto costo operacional asociado a la especialización que requiere el profesional a cargo. Considerando que se recolectará un espécimen por cada 5 metros de sondaje para el caso de 1.000 metros de sondaje, serían 200 briquetas a estudiar para validar la descripción mineralógica visual (logueo de sondaje). Suponiendo que sólo se analiza por mineralogía automatizada un ~10% de las briquetas, se supone una demora de aprox. 100 horas y una validación mineral para aprox. sólo 100 centímetros (20 briquetas x 5cm) de los 1.000 metros de sondaje = relación 0,1/1.000.

Para rellenar este “vacío de validación” en los sondajes se buscan técnicas de frontera en la caracterización mineral que puedan ser complementarias a las técnicas operacionales y finalmente ayuden a la optimización de la hoja de ruta.

Metodologías como la Espectrometría de Plasma Inducido por Laser (LIBS) y las imágenes hiperespectrales (HSI) son cada vez más consideradas en la industria minera internacional y actualmente están siendo evaluadas como técnicas complementarias de descripción mineral indirectas para el logueo de sondaje (Moncayo et al., 2018). Estas técnicas presentan como ventaja comparativa, con respecto a la caracterización operacional, que no requieren de la selección y sobre todo de la preparación de las muestras, pudiendo ser implementadas directamente sobre el sondaje. La espectroscopia LIBS entrega datos de química mineral, que permite identificar de forma indirecta la mineralogía del objeto de estudio y a su vez conocer el mineral portador específico para cada metal: de interés económico y/o contaminante, por lo que su aplicación en la industria minera es promisoría (Harmon et al., 2019).

La técnica LIBS consiste en un láser pulsado de alta intensidad, que es enfocado sobre la superficie de un material a estudiar, generando un μ -plasma compuesto por átomos y

iones excitados electrónicamente. Cuando estos átomos vuelven a su estado base, emiten longitudes de onda característicos de cada elemento que esté presente en la muestra (Moncayo et al., 2018; Sandoval-Muñoz et al., 2022). La emisión resultante es recolectada y guiada hasta un espectrómetro óptico, que genera un espectro de emisión atómica, a partir del cual se puede obtener la composición elemental de la muestra. A partir del tratamiento de los datos obtenidos, mediante la quimiometría, se pueden generar imágenes de distribución multielementales, con resolución micrométrica, lo que permite el reconocimiento indirecto de la mineralogía presente en la muestra (Harmon et al., 2019).

1.3 Solución por evaluar y caso de estudio

Como caso de estudio se utilizarán muestras de testigos de perforación de un pórfido cuprífero (región central de Chile), las cuales serán analizadas mediante la técnica LIBS (Noll et al., 2018) y se propone como “prueba de concepto” a evaluar: estimar el porcentaje de calcopirita presente en las muestras de sondaje por LIBS. Los resultados serán validados por mineralogía automatizada QEMSCAN, siguiendo la hoja de ruta convencional para la caracterización mineral operacional.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Determinar el porcentaje de Calcopirita en muestras de sondaje mediante LIBS.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar la química mineral de las muestras de sondaje por espectroscopia de LIBS.
- Determinar la mineralogía de manera indirecta a partir de la química mineral obtenida por LIBS y métodos multivariados.
- Caracterizar la mineralogía de las muestras de sondaje por métodos convencionales de descripción mineral.
- Validar la mineralogía indirecta en comparación con la caracterización mineral obtenida por métodos convencionales.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Caracterización Operacional en la industria minera

En la cadena de valor minero, la caracterización de sondajes es de vital importancia en el proceso de exploración, para delinear las dimensiones exactas y el contenido de metal de interés (*endowment*) en depósito, de manera que no se pierda el enorme capital de invertido. La metodología más empleada es la medición y descripción visual de los testigos, determinando aspectos como la litología, mineralogía, estructuras geotectónicas y zonas de alteración, esta información va complementada de estudios de análisis químicos de muestra total y mineralógicos de especímenes.

2.1.1 Caracterización Mineral

Etapa 1: Descripción visual

La primera etapa dentro de la caracterización mineral consiste en una descripción visual de cada metro de testigo de sondaje, mediante el uso de lupa y rayador por un geólogo experto, el cual está encargado de identificar los minerales de interés económico o mena y los minerales de ganga, que corresponde a aquellos minerales que no presentan valor o que su aprovechamiento es muy costoso. Una vez definidos los minerales se estima un porcentaje de la concentración del mineral de mena lo que se llama “ley visual”.

Etapa 2: Microscopia Óptica

Para corroborar la ley visual obtenida, y no sobreestimar ni subestimar los recursos, se recogen especímenes (e.g., cada 5 metros de sondaje) de los cuales se preparan briquetas y cortes pulidos transparentes, que se analizan en un microscopio óptico, mediante luz reflejada, y así estimar una ley visual más certera. Los minerales de mena son opacos en luz transmitida, por lo que la luz reflejada es esencial para distinguir correctamente la mena.

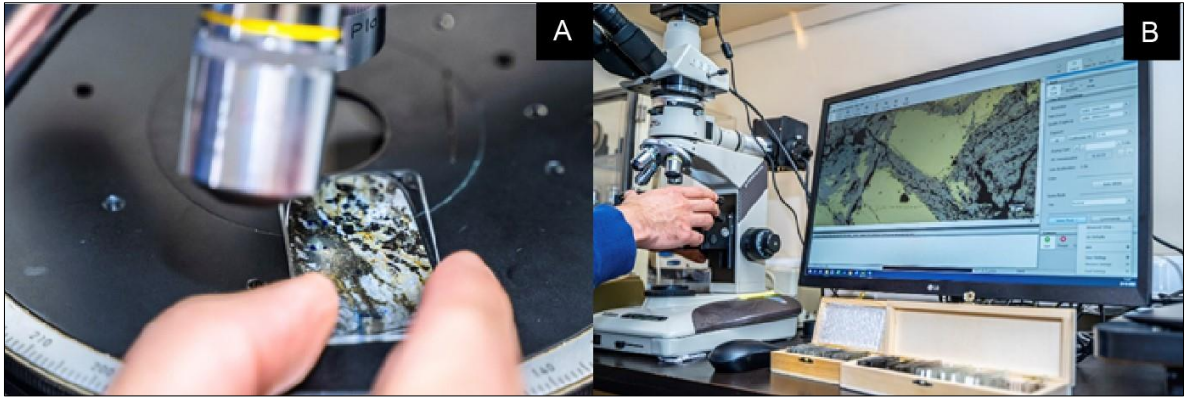


Figura 2.1 Análisis mineral por medio de microscopio electrónico. A. Foto de cerca del corte transparente. B. Imagen digital que se obtiene del microscopio en el computador. Extraído del sitio web GEA. (<https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-de-microscopia-optica/>, 2023).

Etapas 3: QEMSCAN: Mineralogía Automatizada y cuantificación mineral

Las etapas de descripción previamente descritas dependen del ojo experto, las cuales no están exentas del error humano, tanto por la posible inexperiencia del profesional asignado, por hacer estimaciones con rapidez para cumplir metas en el proyecto, o por la fatiga provocada por la jornada laboral. Para reducir estos errores y que no se generen pérdidas en la extracción, se requieren de técnicas analíticas más meticulosas que complementen el proceso. La Evaluación Cuantitativa de Minerales Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (e.g., QEMSCAN), desarrollado por CSIRO Minerals en Australia (Butcher et al., 2011), es un sistema de análisis que difiere de otros sistemas de análisis de imágenes, en que está configurado para medir la variabilidad mineralógica basándose en la química a escala micrométrica.

Consta de un microscopio electrónico de barrido (SEM), equipado con cuatro detectores de rayos X de dispersión de energía con elementos ligeros y una unidad de procesamiento electrónico. Se basa en la obtención de una imagen de la muestra, la cual se genera debido a las interacciones de la muestra con un haz de electrones incidentes que la barre. La interacción electrón-muestra origina la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, que son característicos de los

elementos presentes en la muestra. En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra, la cual es visualizada en un monitor convencional. El reconocimiento de minerales en cada punto de análisis tarda aproximadamente 1 ms, lo que permite obtener conjuntos de datos muy grandes (normalmente >200.000 determinaciones mineralógicas por hora). Esta medición debe ser al vacío, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. El resultado que se obtiene es la cuantificación de la proporción (en % peso) de los minerales que contiene la muestra analizada (Goodall et al., 2005).

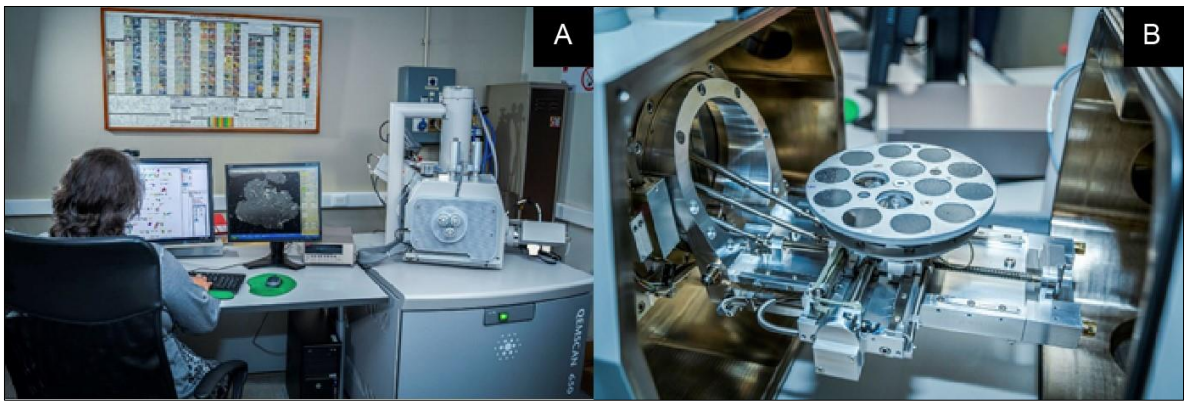


Figura 2.2 A. Equipo QEMSCAN. B Porta muestra. Extraído del sitio web GEA. (<https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-de-microscopia-electronica-gemscan/>, 2023).

2.2 Caracterización avanzada: química mineral

Los estudios de química mineral cumplen un papel fundamental en la industria minera al proporcionar conocimientos fundamentales tanto en los procesos de exploración, extracción, procesamiento y gestión de minerales. En el caso de la aplicación para el análisis de muestras, se identifican y cuantifican los elementos contenidos en los minerales que conforman de roca, mediante técnicas analíticas como la microsonda electrónica (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis), ablación láser acoplada a un espectrómetro de masa (ICP-MS) y LIBS.

2.2.1 Microsonda Electrónica (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis)

El análisis de microsonda electrónica (EPMA) es una técnica no destructiva, de gran precisión y sensibilidad, de análisis elemental muy valiosa en mineralogía y petrología, la cual permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de sustancias sólidas a escala micrométrica. Su principio de funcionamiento consiste en la excitación de la superficie de la muestra (previamente pulida) mediante un haz de electrones, acelerados entre 15 y 35 keV y focalizados en un diámetro que oscila entre 1 y 2 μm . Los rayos X característicos generados en la muestra son detectados por espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS) (Castellanos, 2005).

EPMA es una técnica analítica poderosa de alta resolución espacial, que tiene la capacidad de realizar un análisis cuantitativo de los elementos lo que permite la determinación de la ley de estos. Sin embargo, existen limitantes operacionales, como el alto costo por muestra, el tiempo que toma la preparación de las muestras, necesita condiciones de laboratorio controladas, tiene limitaciones en la detección de elementos ligeros y la profundidad de análisis. Es difícil su implementación en “*operational mining labs*” y es difícil escalar los resultados obtenidos a la totalidad de la roca.



Figura 2.3 Microsonda. Extraído del sitio web GEA. (<https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-microsonda-electronica/>).

2.2.2 Ablación Laser LA-ICP-MS

La “Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente con Ablación por láser” en inglés Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, es una técnica analítica avanzada que combina la ablación por láser (LA) con la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Esta técnica se utiliza para el análisis elemental de muestras sólidas, permitiendo la determinación cuantitativa y cualitativa de una amplia gama de elementos químicos presentes en una muestra. Funciona enfocando un láser de alta energía en la superficie de la muestra sólida lo que provoca la ablación de una pequeña cantidad de material de la muestra en forma de aerosol de partículas microscópicas, el aerosol se introduce en un plasma acoplado inductivamente, el cual es una fuente de alta energía que ioniza las partículas del aerosol en iones cargados, estos se separan y se dirigen a un espectrómetro de masa el cual cuantifica los iones y determina la composición elemental de la muestra.

LA-ICP-MS tiene la capacidad de generar análisis directo de muestras sólidas, se caracteriza por su alta sensibilidad y capacidad para detectar elementos en concentraciones extremadamente bajas, sin embargo, requiere de un enfoque específico para calibrarse, además el plasma puede ser inestable y requiere equipos costosos y especializados, lo que puede limitar su accesibilidad en algunos laboratorios (Miliszkiewicz et al., 2015).

2.2.3 LIBS como técnica analítica de frontera

Se propone la utilización del método de frontera automatizado Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) como técnica complementaria para estandarizar y hacer más efectivo el proceso de logueo geológico. Debido a que al requerir de preparación mínima de muestras y un ambiente no controlado, este podría barrer grandes áreas de superficie del testigo.

LIBS, o *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* en inglés, es una técnica de espectroscopía de emisión atómica utilizada para determinar la composición elemental de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. Esta técnica se basa en la generación de un

plasma a través de un láser monocromático de alta energía que impacta la superficie de la muestra en pulsos cortos. El plasma alcanza una temperatura tan elevada que vaporiza e ioniza el material impactado. Cuando los electrones excitados se enfrían, regresan a su estado fundamental y emiten radiación electromagnética correspondiente al espectro de luz visible, ultravioleta y ultrarrojo cercano. La radiación liberada contiene líneas espectrales características de cada elemento presente en la muestra ablacionada. La radiación liberada se concentra mediante espejos que dirigen las señales obtenidas a un espectrómetro, este identifica y diferencia las señales obtenidas (Harmon & Senesi, 2021). Posteriormente se analizan estos datos comparando las señales con bibliotecas de líneas espectrales para identificar los elementos y se utilizan las intensidades de cada señal para cuantificar la concentración en la que estos se encuentran, lo que permite la generación de imágenes hiperespectrales y de distribución multielemental con resolución micrométrica y con una sensibilidad que puede llegar a las partes por billón (ppb) (Moncayo et al., 2018).

Generación del plasma

La técnica LIBS se rige por la física del plasma, el cual corresponde a un gas altamente ionizado. Entender el proceso de formación del plasma y como este interactúa y evoluciona con la muestra es fundamental para que la técnica funcione adecuadamente y entregue óptimos resultados. El proceso de generación del plasma se encuentra representado en la Figura 2.4. Los pulsos del láser se concentran en la superficie del espécimen a analizar, la energía irradiada se concentra y el material comienza a evaporarse (3), Se genera una mezcla entre el vapor del material y el gas atmosférico que genera un plasma por la alta temperatura (4), esto lleva a la excitación de los electrones de los átomos de cada uno de los elementos que constituyen a la muestra, a medida que el plasma comienza a enfriarse cada elemento emite una radiación específica (5), la cual es posteriormente identificada mediante un espectrómetro. Posterior al plasma en el lugar del impacto queda un cráter (8) del cual sus dimensiones dependerán de las propiedades del mineral impactado, el número y la duración de los pulsos, y de la intensidad y longitud de onda del láser (Noll et al., 2018).

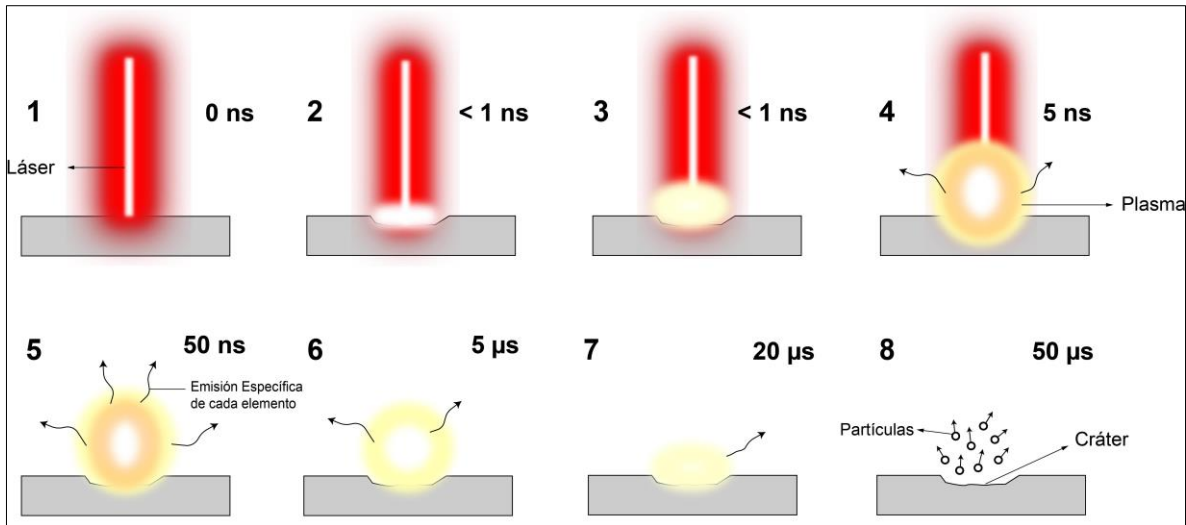


Figura 2.4 Proceso de formación del plasma. Modificado de Noll et al. (2018).

La duración del plasma depende de los parámetros escogidos para el láser, aunque típicamente se encuentra en un rango entre los 0,5-10 μs y todo el proceso puede repetirse con frecuencias de 10Hz a 1kHz dependiendo de la capacidad del láser.

Configuración del equipo

Una de las características que posee la técnica LIBS que la hace destacarse de otras técnicas analíticas es la simplicidad del equipo. Sin importar de donde proviene el equipo o el tipo, si este se encuentra en forma portátil o instalado en un laboratorio debe tener 4 componentes principales: el cabezal láser, lentes ópticos para enfocar y redirigir el láser para que impacte la muestra y posteriormente coleccionar la luz emitida al enfriarse el plasma, un sector en donde se genera el plasma y un espectrómetro que recibe la luz espectral, en conjunto con un computador que procesa la información adquirida (Figura 2.5).

El sistema de detección espectral resulta un aspecto crítico en la instrumentación LIBS. La resolución espectral, sensibilidad, velocidad de funcionamiento y el rango de longitud de onda cubierto está directamente relacionado al tipo de espectrómetro y detector empleado y definen el rendimiento del sistema (Jolivet, 2019).

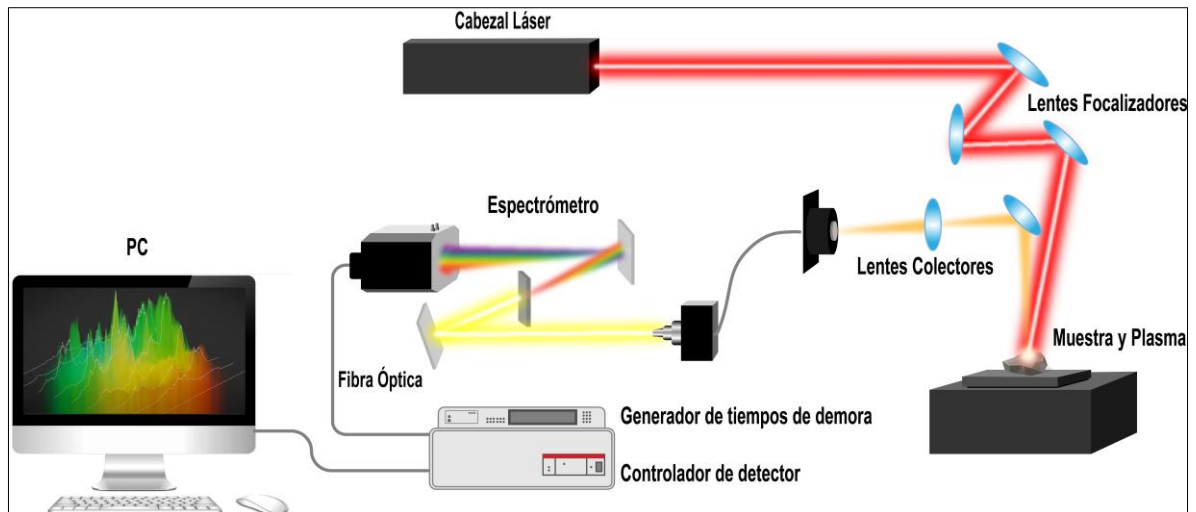


Figura 2.5 Configuración tradicional del Equipo LIBS. Modificado de Santos et al. (2014).

Aplicaciones de LIBS

LIBS es una técnica versátil que tienen la capacidad de proporcionar mediciones rápidas y precisas de la composición elemental, lo que la hace valiosa en una amplia variedad de campos científicos, dentro de las áreas más importantes en las que tiene aplicaciones se encuentran la arqueología, biomédica, distintas áreas industriales y las geociencias.

LIBS ha sido utilizado en el área de la arqueología y conservación de patrimonio para analizar la composición química de pinturas, vidrio, cerámica, monumentos y otros materiales históricos, ayudando a determinar la autenticidad de las piezas analizadas. Se utiliza también en la industria metalúrgica para determinar la composición de aleaciones metálicas y garantizar la calidad de estas, en la industria nuclear para el análisis de muestras radioactivas y en la gestión de residuos nucleares, en la industria farmacéutica se utiliza en el área de control de calidad para verificar la pureza de los ingredientes activos y también tiene aplicaciones en la industria eléctrica y petrolera. Las ciencias biomédicas también utilizan LIBS como técnica para analizar la composición de tejidos biológicos, como huesos, dientes y cabello, así también se ha propuesto como herramienta útil en el campo de la ciencia forense.

Las imágenes espectrales generadas por LIBS, han entregado información importante sobre la composición de variadas rocas y minerales, tanto para los estudios de geología de campo, como para la exploración y prospección de nuevos yacimientos minerales. Así también variados estudios han examinado las heterogeneidades químicas de muestras minerales para evaluar su cuantificación elemental, clasificar minerales y establecer su origen y procedencia. Nuevas investigaciones han proporcionado información importante sobre la caracterización del contenido de elementos de tierras raras (REE) en minerales.

El análisis de los componentes minerales de rocas de las cuales se conoce su tiempo geológico permite el estudio y comprensión de los climas en las que estas se depositaron. Actualmente LIBS se ha utilizado en misiones espaciales, analizando la composición de Marte en las exploraciones planetarias generadas por la NASA y en el análisis de meteoritos, permitiendo así mayor conocimiento de la composición del universo (Wang et al., 2014).

2.3 Técnicas quimiométricas y análisis multivariado

Debido a la alta cantidad de señales obtenidas por cada cráter ablacionado por el láser, los tamaños de superficie analizada, además de efectos inherentes a la técnica como variación del pulso, auto-absorción de las señales, baja repetibilidad, entre otros, es necesario realizar tratamiento de los datos para reducir la cantidad de señales, con el fin de facilitar el manejo y la interpretación de la información.

La quimiometría es una disciplina que combina los principios de la química con herramientas matemáticas y estadísticas para analizar y resolver problemas relacionados con la medición e interpretación de datos químicos. Una parte importante de esta es la calibración de instrumentos químicos y la creación de modelos matemáticos que relacionen las mediciones obtenidas, permitiendo predecir o estimar valores desconocidos a partir de los datos experimentales. Esta disciplina manipula, procesa y analiza grandes conjuntos de datos, seleccionando las variables más relevantes y eliminando las redundantes o irrelevantes para mejorar la precisión del modelo. Existen variadas técnicas quimiométricas que se pueden utilizar y la elección de la técnica

adecuada depende del problema específico que se esté abordando y de los datos disponibles. En el caso de un gran conjunto de datos en los cuales se desconocen las etiquetas o valores característicos de los datos, se utilizan métodos no supervisados donde una de las técnicas más utilizadas corresponde al análisis de componentes principales (PCA), y en el caso que, si se conozcan estas características, se utilizan métodos supervisados como la Regresión Parcial de Mínimos Cuadrados (PLSR) o las Redes Neuronales Artificiales (ANN) (Cavanillas López, 2014).

2.3.1 Métodos No Supervisados:

Son técnicas de aprendizaje automático utilizadas en estadística para descubrir patrones ocultos o estructuras intrínsecas en conjuntos de datos sin la necesidad de etiquetas o categorías previamente definidas. El algoritmo tiene la capacidad de identificar patrones por sí mismo.

PCA

El Análisis de Componentes Principales o en inglés PCA es una técnica utilizada en estadística y en el aprendizaje automático e inteligencia artificial, que se utiliza para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Funciona encontrando un nuevo conjunto de variables, llamados componentes principales, que capturan la varianza máxima en los datos. Su propósito es disminuir la cantidad de variables o características mientras se mantiene la información importante, se representa matemáticamente en la ecuación 1:

$$X_{(n \times p)} = T_{(n \times d)} * L^T + E_{(n \times p)} \quad \text{Ec. 1}$$

The diagram shows three matrices arranged in a row, separated by an equals sign. The first matrix is labeled 'X' and has dimensions 'n' on the left and 'p' on the top. The second matrix is labeled 'T' and has dimensions 'n' on the left and 'd' on the top. The third matrix is labeled 'L^T' and has dimensions 'd' on the left and 'p' on the top.

Donde X corresponde a la matriz de covarianza original de los datos, esta muestra las relaciones entre todas las combinaciones posibles de variables en los datos, con n filas de objetos y p columnas de variables. T corresponde a la matriz de *scores* con filas n y columnas d que definen los componentes principales respectivos. L se define como la matriz de *loadings* con columnas d y filas p . T corresponde a la transposición de la matriz y E es el error asociado.

La idea básica del PCA es aproximar la matriz original X como un producto de dos matrices más pequeñas llamadas *scores* y *loadings*, reduciendo así la cantidad de datos originales, pero manteniendo la mayor cantidad de información posible. Finalmente se proyectan los datos originales en el espacio definido por los componentes principales, creando un nuevo conjunto de datos con una dimensionalidad reducida (Cavanillas López, 2014).

2.3.2 Métodos Supervisados:

Son técnicas de aprendizaje automático en las que un algoritmo se entrena utilizando un conjunto de datos que contiene ejemplos de entrada junto con sus correspondientes etiquetas o resultados conocidos. La idea principal es que el algoritmo aprenda a hacer predicciones basadas en la relación entre las entradas y las etiquetas de entrenamiento. Algunos ejemplos de algoritmos supervisados incluyen regresión lineal, árboles de decisión y redes neuronales, entre otros. Estos métodos son muy útiles cuando se dispone de un conjunto de datos con etiquetas o resultados conocidos y se desea automatizar la tarea de hacer predicciones o clasificaciones en nuevos datos.

Métodos lineales: PLSR

La Regresión Parcial de Mínimos Cuadrados (Partial Least Squares Regression, PLSR) es una técnica estadística utilizada en el análisis de regresión y reducción de dimensionalidad. Se utiliza para predecir un conjunto de variables dependientes a partir de un conjunto de variables independientes o predictoras. PLSR es particularmente útil cuando se trata de variables colineales (de correlación alta) entre las variables predictoras. Funciona mediante la creación de componentes latentes las cuales son

combinaciones lineales de las variables originales, estos se construyen de manera que se relacionen con la máxima varianza posible las variables originales y que estén en relación con la variable respuesta (Hervé, 2003). Para evaluar la eficacia del modelo PLSR, generalmente se utiliza la validación cruzada, que implica dividir el conjunto de datos en subconjuntos de entrenamiento y prueba, y evaluar el rendimiento del modelo en datos no vistos (Helland, 2006).

Métodos No lineales: ANN

Las Redes Neuronales Artificiales o ANN en inglés Artificial Neural Network corresponde a un modelo matemático y computacional inspirado en el funcionamiento del cerebro humano. Se componen de nodos o unidades, interconectados en capas, cada nodo es una unidad de procesamiento que realiza cálculos en su entrada y produce una salida.

Las redes neuronales requieren de un proceso de entrenamiento en el cual se ingresan un conjunto de datos de entrada con sus correspondientes datos de salida esperadas. La red de neuronas se ajusta mediante algoritmos de optimización para minimizar la diferencia entre las salidas previamente escogidas y las salidas reales, estos procesos de entrenamiento se repiten varias veces hasta que la red converge a un modelo donde las predicciones son lo más precisas posible (Aldabas-Rubira, 2002; Cavanillas López, 2014; Pérez Guerrero, 2020).

El tratamiento de datos a gran escala puede hacer que las técnicas tradicionales sean más bien ineficientes o que tengan dificultad para analizar la amplitud de los datos, a diferencia de los métodos de ANN. Por lo que ANN es una poderosa y apropiada herramienta para trabajar con LIBS en el análisis y procesamiento de datos (Li et al., 2021). Dada la excelente relación demostrada por autores como Harmon and Senesi (2021), Li et al. (2021), El Haddad et al. (2013), Herreyre et al. (2023), entre otros, LIBS asociado a redes neuronales es lo que vamos a utilizar en el proyecto.

3. METODOLOGÍA Y MATERIALES

3.1 Caracterización convencional de la mineralogía de las muestras en estudio

3.1.1 Descripción mineralógica (mena y ganga) en microscopio petrográfico: pulidos transparentes y briquetas

Para este estudio se fabricaron briquetas de 4x2,5 cm y cortes pulidos transparentes (30 micrones) 4x2,5 cm, para 3 especímenes (VMC-015, VMC-017 y VMC-023) (Figura 3.1), los cuales fueron descritos petrográficamente usando un microscopio óptico binocular modelo NIKON OPTIPHOT 2-POL (Nikon Corporation, Japón), para el reconocimiento de los minerales tanto mena y ganga con luz reflejada, luz transmitida y nicoles cruzados, usando objetivos Nikon modelo Serie M Plan de 2X, 5X, 10X, 20X y 50X de aumento.

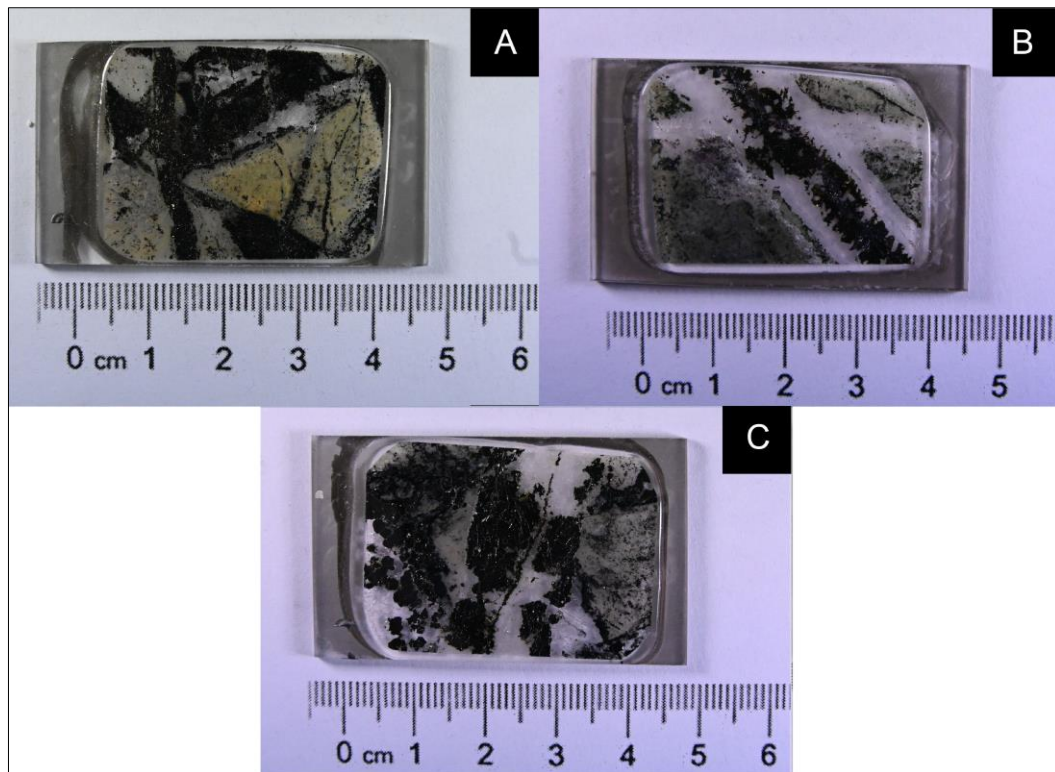


Figura 3.1 Fotos de cortes pulidos transparentes. A. VCM-015. B. VCM-017. C.VCM-023.

En la muestra VMC-015 (Figura 3.2) el mineral de mena que se encuentra en mayor abundancia corresponde a la calcopirita (Ccp), la cual se caracteriza por su color amarillo latón y anisotropía débil café a gris verdoso ubicada rellenando vetillas y de forma

diseminada. Dentro de la ganga metálica el corte presenta pirita (Py) identificada por su color blanco con un leve tinte amarillento, alta reflectividad e isotropía, así como en un muy leve porcentaje rutilo, el cual se caracteriza por su color gris blanco y sus reflejos internos amarillos en nicols cruzados de forma diseminada a través del corte. Se observa en el corte una alteración filica por la presencia de cuarzo secundario (Qz) rellenando las vetillas y la presencia de pirofilita agregada en cúmulos, presenta una alteración argílica intermedia reconocida por arcillas amorfas, las cuales le dan un aspecto sucio al corte, así como anhidrita (Anh) de altos colores de birrefringencia e incoloro en nicols paralelos.

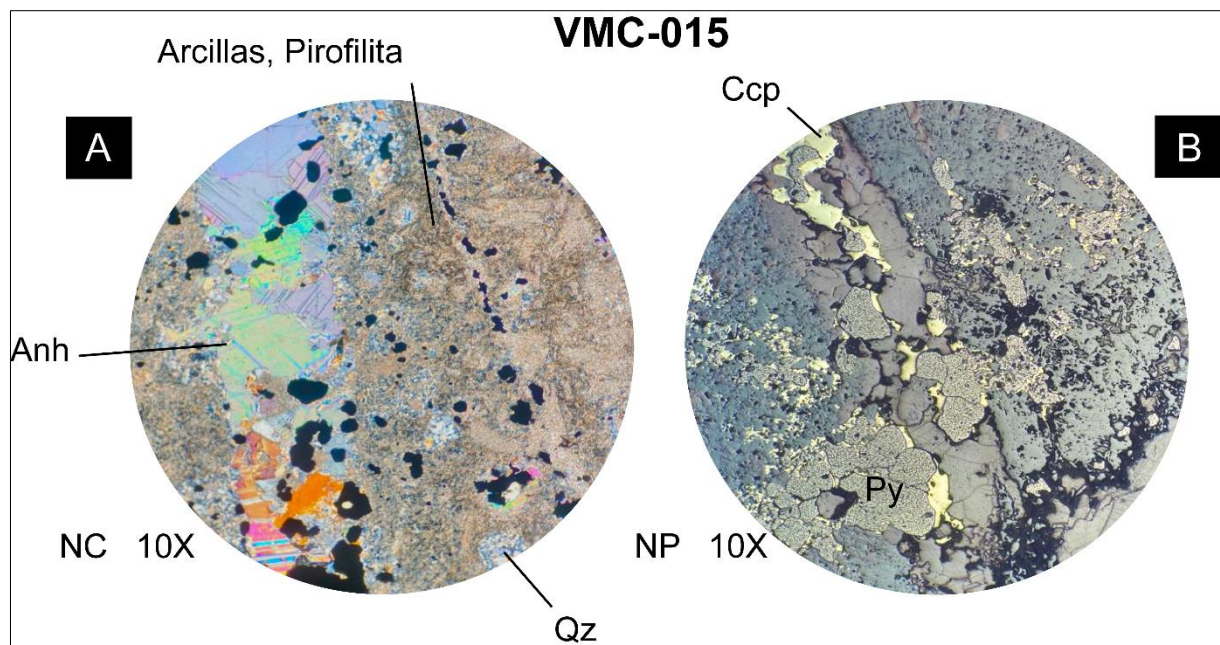


Figura 3.2 Microfotografías de los principales minerales y/o alteración VMC-015. A) en luz transmitida; B) en luz reflejada. Qz: cuarzo; Anh: anhidrita; Ccp: calcopirita, Py: pirita. NC: nicols cruzados. NP: nicols paralelos.

En la muestra VMC-017 (Figura 3.3) el mineral de mena que se encuentra en mayor abundancia, al igual que en la muestra anterior, corresponde a la calcopirita distribuida rellenando vetillas, sin embargo, este corte a diferencia del anterior en la ganga metálica tiene la presencia en menor porcentaje de hematita (Hm), reconocida por su característico color gris-blanco y anisotropía levemente azulada con reflejos internos rojizos y rutilo.

Dentro de la mineralogía de ganga presenta una alteración argílica intermedia reconocida por arcillas amorfas, alteración propilítica por la presencia de clorita identificada por su color verde en nicoles paralelos y tonalidades cafés en nicoles cruzados, y argílica avanzada por la presencia de pirofilita agregada en cúmulos, identificada por sus altos colores de interferencia y alunita dispuesta también en cúmulos, distinguible por su forma alargada con bajos colores de interferencia. Se observa además una alteración potásica posterior a la alteración de la roca por la presencia de anhidrita y cuarzo secundario rellenando vetillas.

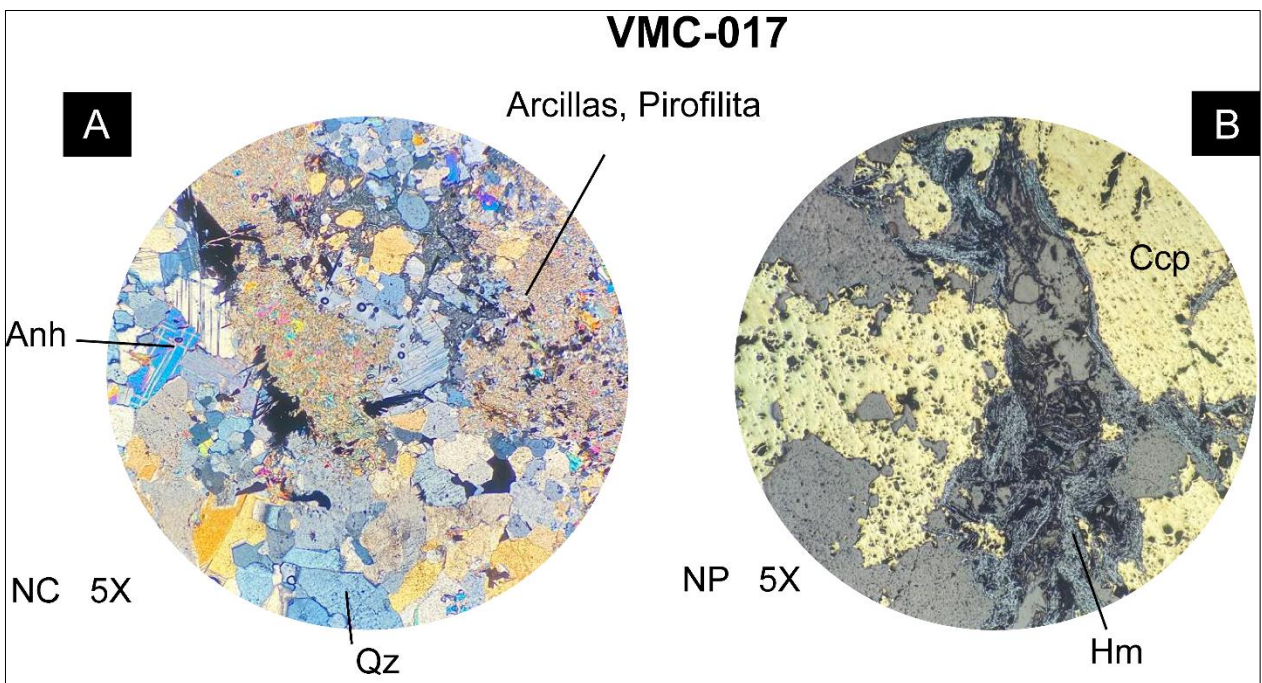


Figura 3.3 Microfotografías de los principales minerales y/o alteración VMC-017. A) en luz transmitida; B) en luz reflejada. Qz: cuarzo; Anh: anhidrita; Ccp: calcopirita, Hm: hematita. NC: nicoles cruzados. NP: nicoles paralelos.

La muestra VMC-023 (Figura 3.4) presenta calcopirita como mineral principal de mena dispuesto rellenando vetillas, como ganga metálica presenta un gran porcentaje de piritita rellenando vetillas y en cúmulos. Dentro de la ganga se observa una alteración potásica por la presencia de anhidrita rellenando espacios vetillas y en cumulo, alteración propilítica por la presencia de clorita.

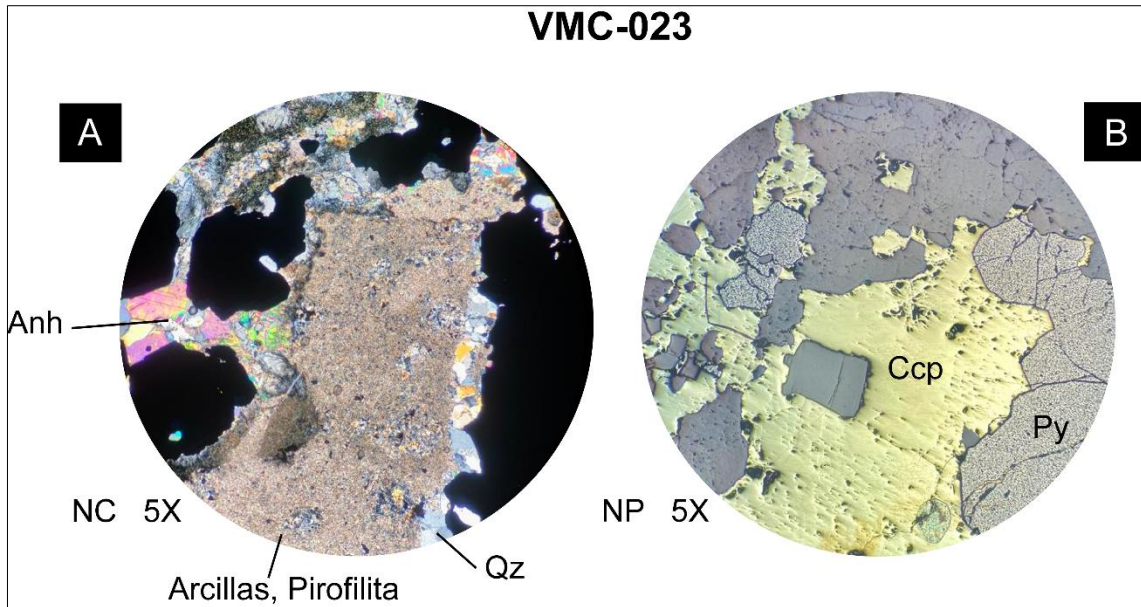


Figura 3.4 Microfotografías de los principales minerales y/o alteración VMC-023. A) en luz transmitida; B) en luz reflejada. Qz: cuarzo; Anh: anhidrita; Ccp: calcopirita, Py: pirita. NC: nicols cruzados. NP: nicols paralelos.

Tabla 1. Resumen de minerales encontrados en descripción petrográfica.

	Mena			Ganga		
	Mineral	Fórmula	Elementos de interés	Mineral	Fórmula	Elementos de interés
VMC-015 VMC-023	Calcopirita	CuFeS ₂	Cu, Fe, S	Pirita	FeS ₂	Fe, S
				Cuarzo	SiO ₂	Si
				Anhidrita	CaSO ₄	Ca, S, O
				Mica blanca	Al ₂ SiO ₅	Al, Si, K
				Clorita	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(Mg,Fe) ₃ (OH)	Mg, Al, Si, O
VMC-017	Calcopirita	CuFeS ₂	Cu, Fe, S	Hematita	Fe ₂ O ₃	Fe, O
				Cuarzo	SiO ₂	Si
				Anhidrita	CaSO ₄	Ca, S, O
				Mica blanca	Al ₂ SiO ₅	Al, Si, K
				Clorita	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(Mg,Fe) ₃ (OH)	Mg, Al, Si, O

3.1.2 Mineralogía cuantitativa automatizada mediante QEMSCAN

Se realizó la caracterización mineralógica automatizada de las muestras (VMC-015, VMC-017 y VMC-023) mediante un equipo QEMSCAN FEG Quanta 650 (FEI Company, Estados Unidos). Facilitado por el Instituto de Geología Económica Avanzada (GEA) de la Universidad de Concepción. El equipo dispone de un detector de electrones retro dispersados (BSD) y un amplificador de señal. Además, dispone de 2 detectores EDS - X Flash Detector (Bruker, Alemania). Las briquetas fueron previamente metalizadas, en un metalizador automático (Jeol, JFC-1100E ion sputter, Estados Unidos). En este proceso se coloca una fina capa de carbono sobre la muestra, la cual mejora las propiedades de conducción de electricidad. Las muestras fueron llevadas a la cámara de medición la cual se encuentra al vacío (7×10^{-4} Pascal). La energía de irradiación del haz de electrones fue de 25 kV, focalizadas en un *spot* de 5 μm de resolución provocando así la emisión de electrones retro dispersados y de rayos X, las cuales fueron colectadas por los respectivos detectores e interpretadas por el *software* del QEMSCAN. El campo de análisis definido fue de 1.500 μm con un valor de 10 μm por unidad. Los datos obtenidos fueron procesados mediante el *software* iDiscover v5.2 (FEI Company, Estados Unidos). El tiempo de análisis por muestra, fue de aproximadamente 5 horas.

De la caracterización QEMSCAN se obtienen imágenes pixeladas, 2D y en falso color en donde cada píxel conserva su información elemental y mediante el *software* se generan filtros personalizados que permiten cuantificar, determinar especies de mena y ganga, tamaño, textura y otros similares. De estas imágenes (Figura 3.5) se puede observar que las fases minerales se dividen en 2 grupos principales, el primero de ellos corresponde a los minerales de mena, es decir, aquellas que representan un valor para su extracción, y el segundo grupo son los minerales de ganga, aquellos sin un valor económico.

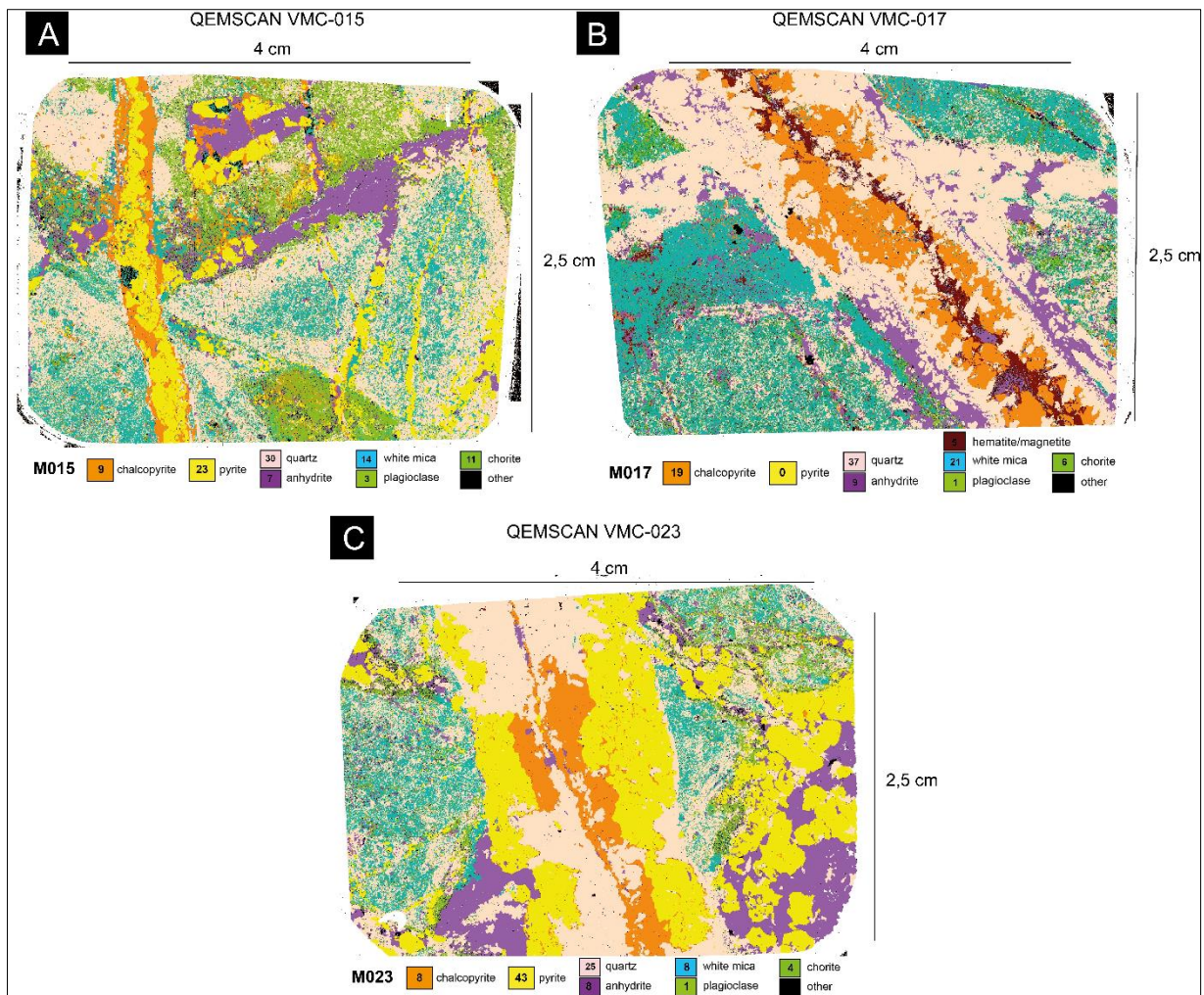


Figura 3.5 Imágenes QEMSCAN. A. VMC-015. B. VMC-017. C. VMC-023.

Tabla 2. Porcentaje en peso de los minerales obtenidos por QEMSCAN.

Muestra	Mineral	% en peso	Muestra	Mineral	% en peso	Muestra	Mineral	% en peso
VMC-015	Calcopirita	9	VMC-017	Calcopirita	19	VMC-023	Calcopirita	8
	Pirita	23		Hematita	5		Pirita	43
	Cuarzo	30		Cuarzo	37		Cuarzo	25
	Anhidrita	7		Anhidrita	9		Anhidrita	8
	Mica blanca	14		Mica blanca	21		Mica blanca	8
	Clorita	11		Clorita			Clorita	4
	Plagioclasa	3		Plagioclasa	1		Plagioclasa	1
	Fases no reconocidas	3		Fases no reconocidas	2		Fases no reconocidas	3

3.2 Determinación de la mineralogía por método de frontera: LIBS

Las muestras fueron caracterizadas mediante un equipo LIBS de configuración “*in house*” facilitado por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (Figura 3.6). El equipo cuenta con un cabezal láser Nd: YAG (Litron Nano LG-310, Reino Unido) cuya duración de pulso es de 7 ns, una tasa de repetición de 10 Hz y una potencia máxima de 300 mJ, operado a la longitud de onda fundamental de 1.064 nm. El sistema de colección fue a través de un arreglo de fibra óptica hacia un espectrómetro CCD de 6 canales con arreglo Czerny Turner (Applied Spectra, Aurora Spectrometer, Estados Unidos). El rango espectral de detección alcanza entre los 185-1.050 nm a una resolución entre 0,1- 0,9 nm. El equipo opera con un controlador de tipo Q-Switch Delay (QSD) para controlar los tiempos de adquisición de datos (tiempo de retardo e integración).

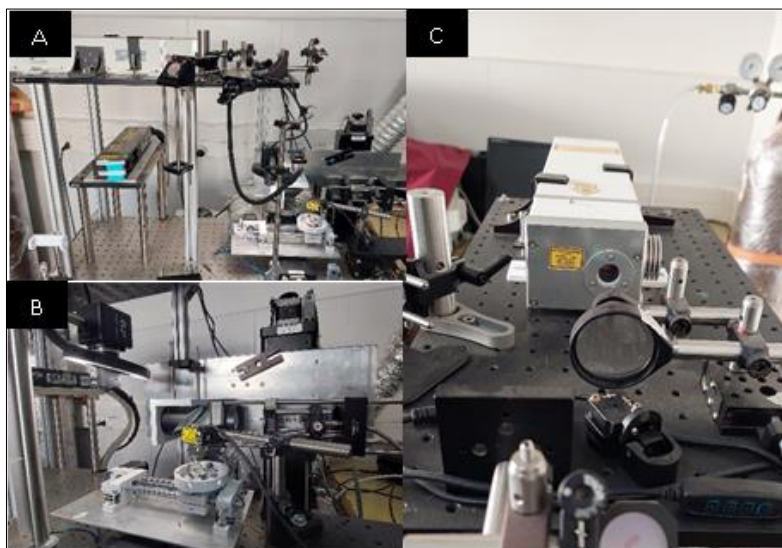


Figura 3.6 Configuración LIBS “*in house*”. Universidad de Concepción.

3.2.1 Adquisición de los datos

La medición de los especímenes se realizó a 165 mJ, equivalente al 55% de la potencia máxima del láser, con un tiempo de retardo de 0,7 μ s y un tiempo de integración de 1,0 ms. El *set-up* utilizado alcanza un tamaño de cráter de ablación de 500 μ m (tamaño de “spot”) y 250 μ m de espaciado entre *spots*. El tiempo de análisis requerido para cada espécimen fue de aproximadamente una hora. El tamaño de la superficie analizada por

LIBS para las muestras VCM-015, VCM-017 y VCM-023 fue de 3,8 x 2,5 cm, 3,5 x 2,5 cm, 4 x 2,5 cm respectivamente, que corresponde a: 49 x 36, 48 x 36 y 53 x 37 píxeles según el tamaño de *spot* (500 μm) utilizados para los análisis (Figura 3.7).

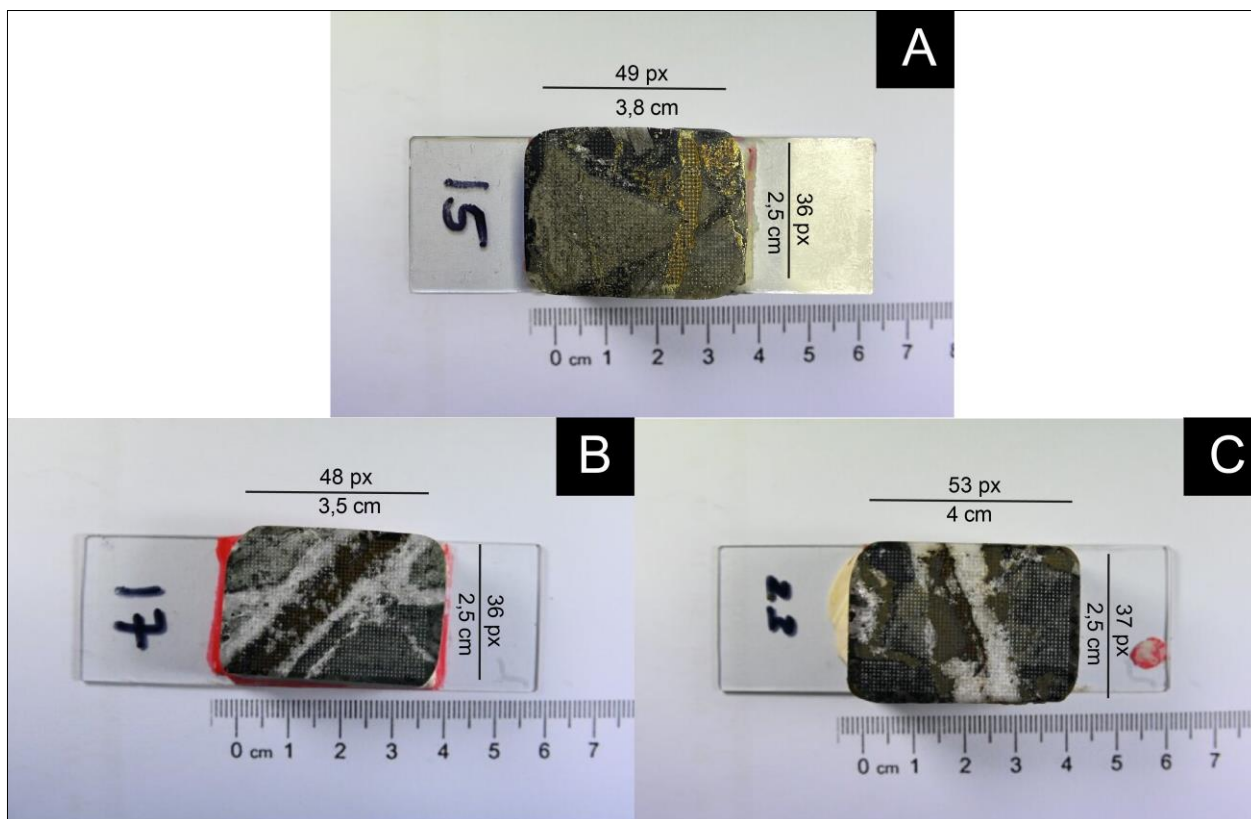


Figura 3.7 Briquetas posterior a la ablación láser. A. VCM-015. B. VCM-017. C. VCM-023.

La cantidad de “spots” o puntos de ablación generados, para cada espécimen fue de 1.764, 1.728 y 1.961, respectivamente. Estos puntos de ablación son considerados como píxeles durante el tratamiento de los datos. Para cada punto de ablación, se registraron las señales de las longitudes de onda (λ), emitida por los elementos presentes en la muestra. Cada píxel registra una serie de 12.288 longitudes de onda (Figura 3.8A), las cuales van desde el espectro de luz visible, ultravioleta e infrarrojo cercano. Las intensidades de estas señales están en directa relación con la concentración de los elementos detectados. Los datos resultantes para cada muestra generan un cubo

espectral de datos (Figura 3.8A), teniendo como componentes X, Z los píxeles (área de superficie analizada) y como componente Y las longitudes de onda (λ).

Así se obtiene un cubo espectral total (Figura 3.8A) para cada muestra de: 49x36 (píxeles) x 12.288 λ = 21.676.032 datos, 48x36x12.288= 21.233.664 datos y 53x37x12.288=24.096.768 datos, respectivamente. En resumen, los datos adquiridos por el análisis LIBS se cuentan en un orden de magnitud de decenas de millones de datos, por lo cual una metodología especial debe ser implementada para el procesamiento de estos.

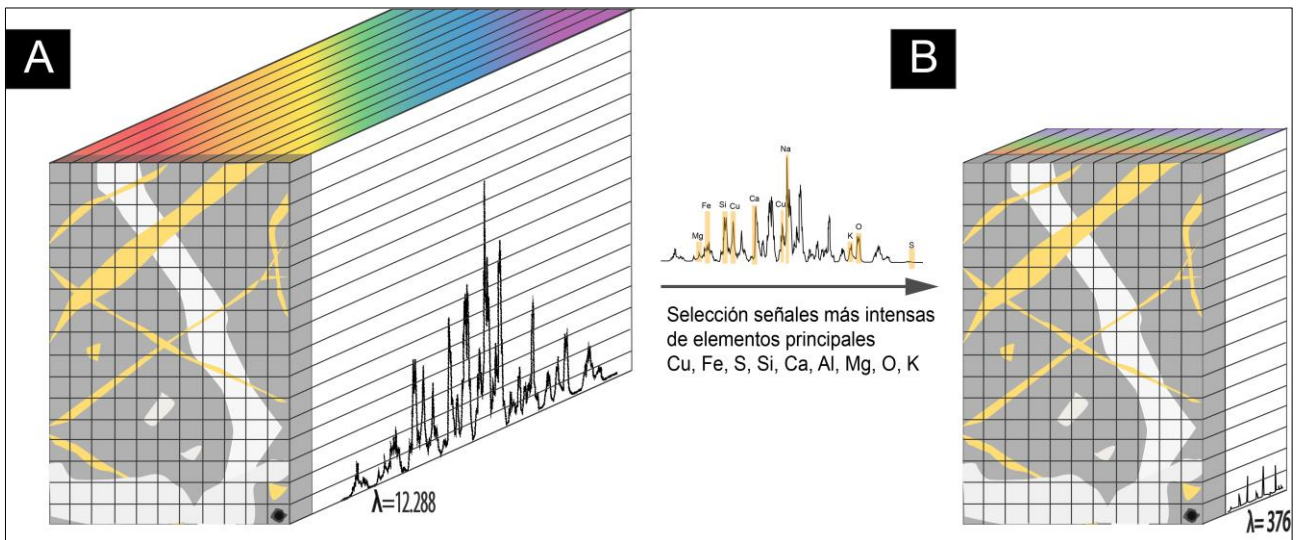


Figura 3.8 Imagen representativa del cubo espectral (3D) de adquisición de datos (A) y la reducción de las señales espectrales (B). Elaboración propia.

3.2.2 Procesamiento de datos por técnicas quimiométricas

El hecho de tener un cubo espectral con datos en el orden de magnitud de millones hace necesario utilizar técnicas quimiométricas para su estudio. Así, los datos obtenidos fueron preprocesados mediante una corrección de línea base (BLC), con la función Whittaker, basado en mínimos cuadrados ponderados (Olver et al., 2010). Este procedimiento permite reducir matemáticamente el efecto del ruido de fondo de las señales LIBS y el número de valores negativos en los espectros, producidos por los errores instrumentales

durante la detección. Posteriormente, los datos fueron normalizados por el área total de los espectros LIBS y almacenados para los posteriores análisis.

3.2.3 Análisis exploratorio de los datos del cubo espectral.

Etapas 1: Análisis espectroscópico de las señales:

El análisis espectroscópico consistió en identificar mediante las señales espectrales obtenidas, los elementos químicos que conforman la muestra analizada. Utilizando el programa Excel (Microsoft, Washington, USA), en conjunto con OriginLab 2016 (OriginLab Corporation, Massachusetts, USA) se graficaron los espectros LIBS sumados de cada muestra (e.g., muestra VMC-023; Figura 3.9), incorporando toda la información espectral obtenida desde la superficie analizada. Esto permitió crear un espectro general de cada espécimen, con la finalidad de observar e identificar las señales más intensas, además de posibles interferencias espectrales. También se compararon las señales experimentales obtenidas, con una base de datos espectral de referencia obtenida desde la “National Institute of Standards and Technology” (*NIST LIBS Database*, [NIST LIBS Database](#)). Para facilitar la identificación de los elementos mayoritarios de interés en las muestras, se utiliza la base mineralógica obtenida, desde las técnicas convencionales de caracterización (ver Tabla 1 & 2).

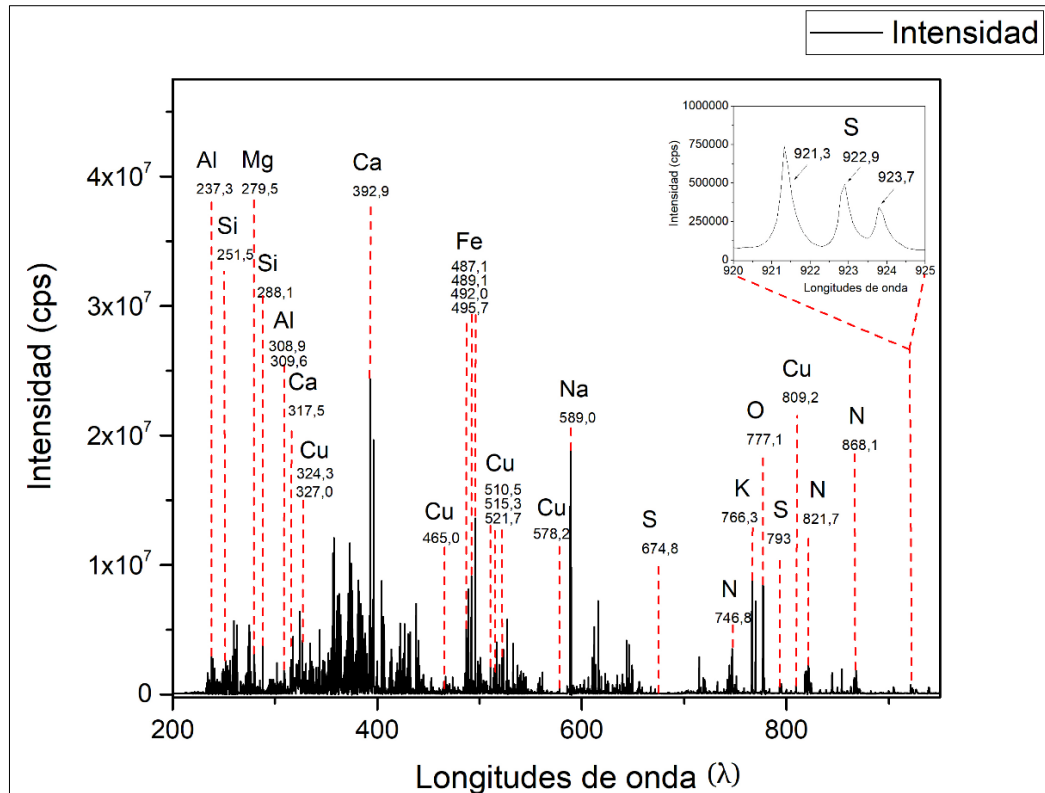


Figura 3.9 Muestra VMC-023. Suma de todos los espectros de la muestra. (12.288 variables).

Etap 2: Análisis de componentes principales y reducción de variables:

Caracterizadas las señales más importantes en los espectros LIBS (e.g., Figura 3.9), se realizó un análisis de componentes principales (PCA) utilizando la herramienta PLS-ToolBox 8.92 (Eigenvector Research Incorporated), incorporada en Matlab R2023a (Mathworks, California, U.S). Con ello se valoraron las relaciones existentes entre la química elemental y la mineralogía descrita mediante los métodos convencionales. Dependiendo del procesamiento de los datos, el número de componentes principales (PC's) seleccionado y la varianza explicada por estos, será posible identificar interacciones y patrones químicos que definan cada muestra desde las matrices de "scores" y "loadings". Así, los cubos espectrales generados (Figura 3.8B), luego de la reducción de variables poseerán, dimensiones reducidas principalmente en el eje Y (Número de longitudes de onda; Figura 3.10). La información generada desde el análisis PCA, fue la base utilizada para el desarrollo de los modelos supervisados de clasificación.

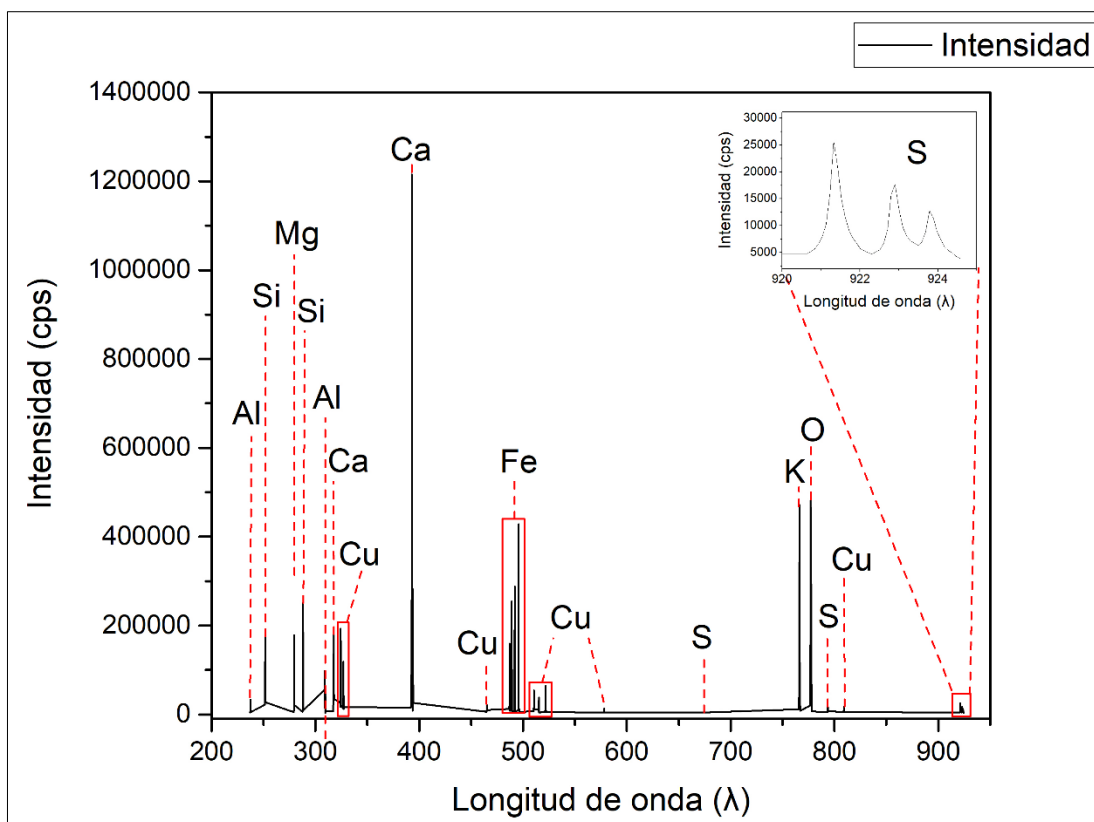


Figura 3.10 Muestra VMC-023. Suma de todos los espectros de la muestra con variables reducidas. (376 variables).

3.2.4 Generación de imágenes de iso-concentración

Considerando la reducción de información espectral realizada en el punto anterior, se generaron imágenes de iso-concentración de los elementos de interés (ver Tabla 1). Estas imágenes corresponden a una presentación visual de la distribución espacial de un elemento químico específico en la superficie de una muestra, asociado a su intensidad de señal y que presente una baja interferencia con señales de otros elementos.

Utilizando la herramienta Matlab R2023a, se reordenaron los datos en forma de vector y luego se calculó el área bajo la curva de la señal espectral del elemento de interés, mediante la función = "trapz" (e.g., Cu, 510,32-510,82 nm). Este cálculo se realiza para cada píxel de la muestra analizada (e.g., muestra VMC-023 = 1.961 píxeles), según el

elemento en estudio. Finalmente, la información es reorganizada a su estructura original mediante la *función* = “*reshape*” para graficar la imagen de iso-concentración final.

3.2.5 Calibración y Validación de un modelo quimiométrico de clasificación mediante LIBS y redes neuronales artificiales (ANN)

Se desarrolló un modelo quimiométrico de reconocimiento de patrones y clasificación utilizando algoritmos de redes neuronales artificiales (ANN). Los datos utilizados como variables de entrada fueron seleccionados considerando dos factores importantes.

Primero: incorporación de las señales elementales más significativas, generadas de la reducción de variables obtenida en el análisis exploratorio de datos (análisis espectroscópico y PCA), e.g., señal para el Cu, Fe, S (Figura 3.10).

Segundo: selección de píxeles específicos, extraídos desde las muestras, cuya información espectral esté asociada químicamente a una fase mineral específica y no a un elemento químico específico, lo cual es definido en este trabajo como “patrón mineralógico” (Tabla 3). Este patrón responde a la información química presente en el espectro LIBS y también cumple con una serie de criterios según las intensidades de señal esperadas para la mineralogía que representa dicho patrón.

Como caso explicativo se considera la pirita (FeS_2), cuyo “patrón mineralógico” (Tabla 3). debe considerar intensas señales de hierro (Fe) y azufre (S), combinado con ausencia de señales intensas de otros elementos, como el cobre (Cu).

Como criterio metodológico, para la generación del modelo, se decidió considerar un mínimo de 150 píxeles de “patrón mineralógico” para cada fase mineral determinada por los métodos convencionales: calcopirita (Ccp), pirita (Py), cuarzo (Qz), magnetita/hematita (Mg/Hm), anhidrita (Anh), clorita (Chl), y mica blanca (Wm) (Tabla 4). Esto entregó como producto una matriz de datos de calibración de 891x376 (fases minerales x longitudes de onda).

Tabla 3. Patrones mineralógicos para calibración, basados en la intensidad de señal de los elementos constituyente obtenidos mediante LIBS.

Patrones mineralógicos	Cu	Fe	S	Ca	Si	Al	O	K	Mg
Py	< 300	> 950	>20	< 300	<100	<250	<300	<300	<100
Ccp	>100	>500	>20	< 300	<100	<250	<300	<300	<100
Qz	<100	<400	<20	< 300	>300	<250	>300	<300	<100
Anh	<100	<400	>5	>300	<100	<250	>200	<300	<100
Wm	<100	<400	<20	<300	>100	>250	>200	>300	<100
Chl	<100	<400	<20	<300	>100	>250	>200	<350	>300
Mg/Hm	<100	>500	>10	<300	<100	<250	>300	<300	<100

La condición de 150 píxeles como criterio estadístico para validar el modelo propuesto, que cumplieran las condiciones de cada mineral, se cumplió para 5 de las clases estudiadas, exceptuando la hematita presente en la muestra VMC-017, que sólo 28 píxeles cumplían con los criterios y la clorita que se encontraba en bajo porcentaje en las muestras, por lo cual sólo se encontraron 113 píxeles. Estos datos se ordenaron en una nueva planilla Excel en orden alfabético, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Número de píxeles de “patrón mineralógico” usados en la calibración, por cada mineral.

Mineral	Píxeles
Anh	150
Ccp	150
Chl	113
Mg/Hm	28
Py	150
Qz	150
Wm	150

Estos píxeles generaron una matriz total con la información espectral compuesta por 891 píxeles (que representan una fase mineral específica), 376 longitudes de onda que representan la química elemental reducida y las etiquetas que describen los minerales

en estudio (7 Clases). Para la calibración se utilizaron 2 capas de ANN a través del Toolbox Classification Lerner (Matlab R2023a) donde se dividió la matriz total en un grupo para la calibración (70%) y un grupo para testeo (20%). Para reducir el riesgo de sobreajuste o subajuste, se utilizó validación cruzada, mediante KFold, generando divisiones de la matriz de calibración (10%). El desempeño del modelo se valoró mediante las matrices de confusión generadas.

3.2.6 Generación de imágenes mineralógicas y estimación de porcentaje mineral

Una vez generado el modelo, este se exportó y se aplicó a todos los datos obtenidos usando la función $[yfit, scores]$ entregada por Matlab, para que el modelo entrenado asigne una clase a los píxeles, según las características escogidas en la calibración. Una vez definidas las clases, se utilizó la herramienta de ploteo de contorno y se especificó un color a cada clase, de la siguiente manera:

Tabla 5. Valores de clase para cada mineral con color asignado.

Clase	Nombre	Abreviación	Color
0	<i>Background</i>		
1	Anhidrita	(Anh)	
2	Calcopirita	(Ccp)	
3	Clorita	(Chl)	
4	Hematita	(Hm)	
5	Pirita	(Py)	
6	Cuarzo	(Qz)	
7	Mica Blanca	(Wm)	

Las imágenes mineralógicas resultantes obtenidas con el modelo se compararon con las imágenes de referencia generadas por técnica analítica convencional QEMSCAN para una validación final.

3.2.7 Prueba de aplicación real

El modelo generado y validado, con las muestras VMC-015, VMC-017 y VMC-023, se aplicó de forma preliminar en una muestra problema, i.e., una briqueta de testigo de

sondaje real (VMC008) de dimensiones de 8,5x5,8 cm (Figura 3.11). Esta prueba de concepto se realizó con la finalidad de valorar la aplicabilidad y dar un primer acercamiento de la técnica LIBS a la industria minera.



Figura 3.11 Briqueta muestra problema VCM008.

Esta briqueta fue ablacionada con la técnica LIBS con la misma configuración y condiciones que las muestras piloto (Ver apartado 3.2). Creando un cubo espectral de gran dimensión: 68x90 puntos de ablación, equivalente a 6.120 pixeles, cada uno con 12.288 longitudes de onda. Este cubo espectral fue procesado siguiendo el modelo de calibración, y los resultados se utilizaron para crear una imagen mineralógica, con el fin de evaluar si el modelo es capaz de reconocer el mineral de mena de cobre presente en este.

4. RESULTADOS: Caracterización mineral indirecta de frontera por LIBS

En este apartado se presenta la caracterización mineral indirecta obtenida por LIBS. Para este propósito: 1) Se determinó la presencia de los elementos de interés asociado a cada fase mineral, mediante el reconocimiento de la longitud de onda característica para cada uno de los elementos (apartado 4.1). 2) Se realizó un análisis de componentes principales para explorar cómo se agrupan las señales de las longitudes de onda de los elementos de interés, en relación con la fórmula química de los minerales (apartado 4.2), por cada píxel. 3) Se llevó a cabo la reducción del cubo de datos espectrales, mediante la selección de las señales más importantes, para crear un cubo espectral reducido (apartado 4.3). 4) Con la identificación de la longitud de onda característica de cada elemento de interés, se estableció su distribución en la muestra analizada, representado como imágenes de iso-concentración (apartado 4.4). La combinación visual de estas imágenes permite inferir la presencia de posibles minerales presentes en la muestra. 5) A partir de la generación de un modelo de calibración, usando redes neuronales (LIBS-ANN), creado de la selección de 891 píxeles clasificados en 7 clases, se generaron imágenes mineralógicas, de manera indirecta y automatizada, con la finalidad de calcular el porcentaje en volumen en el que los píxeles se distribuyen en la muestra (apartado 4.5). 6) Finalmente, se aplicó el modelo generado a los datos LIBS de la “muestra problema”, i.e., VMC-008, para evaluar la aplicabilidad del modelo en muestras desconocidas y de mayor tamaño (apartado 4.5).

4.1 Determinación de los elementos de interés en el espectro sumado

De acuerdo con la caracterización mineralógica convencional, las muestras de estudio están conformadas por las fases minerales: calcopirita, como principal mineral de mena, acompañada por: cuarzo, pirita, anhidrita, mica blanca, clorita y hematita. Por lo cual los elementos químicos de interés a reconocer en el espectro sumado serían. Cu, Fe, S, Si, Ca, O, Al, K y Mg.

En la Figura 4.1 se pueden observar las señales reconocidas para los principales elementos, de acuerdo con la longitud de onda principal asociada: Cu (324,3; 327; 465,1;

510,5; 515,3; 521,3; 578,2; 809,3 nm), Fe (489,1; 492; 495,8 nm), S (921,3; 922,9; 923,8 nm), Si (288 nm), Ca (396,6 nm), O (777,3 nm), Al (237,3 nm), K (766,3 nm) y Mg (279,5 nm), otras longitudes de onda encontradas se encuentran en mayor detalle en la Figura 3.9. Estas longitudes de onda principales demuestran que es posible identificar los elementos de interés mediante el espectro LIBS.

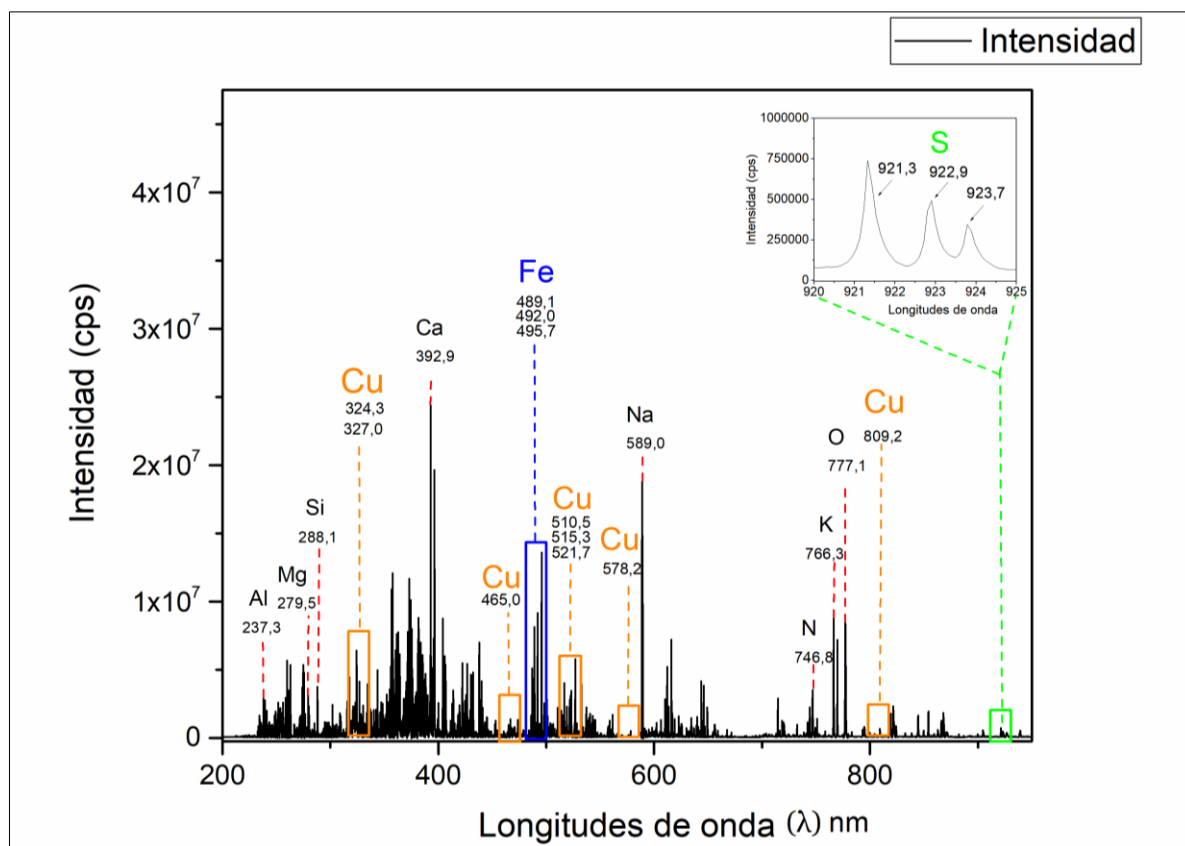


Figura 4.1 Señales de longitud de onda principales para los elementos presentes en la muestra VMC-023.

4.2 Análisis exploratorio PCA

Para este análisis se trabajó con una varianza explicada acumulada sobre el 90%, con el fin de abarcar la mayor información posible de los datos representada por un conjunto específico de componentes principales. Aquí, los datos se representan mediante gráficos de *scores* y *loadings*, los cuales demuestran las correlaciones químico-mineralógicas asociadas a cada una de las muestras. Tomando como caso de ejemplo la muestra VMC-

023, se escogió trabajar con cuatro componentes principales, i.e., PC1, PC2, PC3 y PC4, ya que en conjunto explican un 93,2% de los datos (Tabla 6). La comparación de los gráficos de *scores* y *loadings* para los pares seleccionados de componentes principales (e.g., PC1 vs PC2 y PC1 vs PC4) se muestran en las Figuras 4.2 y 4.3, respectivamente, para el caso de la muestra VMC-023.

Tabla 6. Varianza explicada acumulada del análisis exploratorio muestra VMC-023.

Componentes Principales	Varianza explicada %	Varianza explicada acumulada %
1	58.88	58.88
2	18.28	77.16
3	11.24	88.4
4	4.8	93.2
5	2.18	95.38
6	1.2	96.58
7	0.81	97.39
8	0.65	98.04

En la Figura 4.2 se comparan los resultados obtenidos entre los componentes principales 1 y 2, pudiéndose observar que los círculos en el gráfico de *scores*, los cuales corresponden cada uno a cada píxel del cubo espectral obtenido, tienden a agruparse en grupos o “*clusters*” y estos se comparan con los datos entregados en el gráfico de *loadings*, el cual indica la longitud de onda a la que se asocian. En este caso específico se observan 3 grupos de píxeles, coloreadas en verde donde en el primer cuadrante se encuentran dispersos un grupo asociado a las señales 372,9, 492, 495 y 526 nm, las cuales son señales características del hierro (Fe), en el segundo cuadrante se ve un grupo asociado a las señales 392,8, 392,8, 396,4 y 396,5 nm, las cuales son señales características del calcio (Ca) y en el tercer cuadrante se observa un grupo asociado a las señales 588,9, 589 nm correspondientes al sodio (Na) y 766 y 769 nm correspondientes al potasio (K). De este gráfico se puede resaltar que el Fe esta aparte del Ca y K-Na, implicando que estos elementos deberían estar en fases minerales distintas.

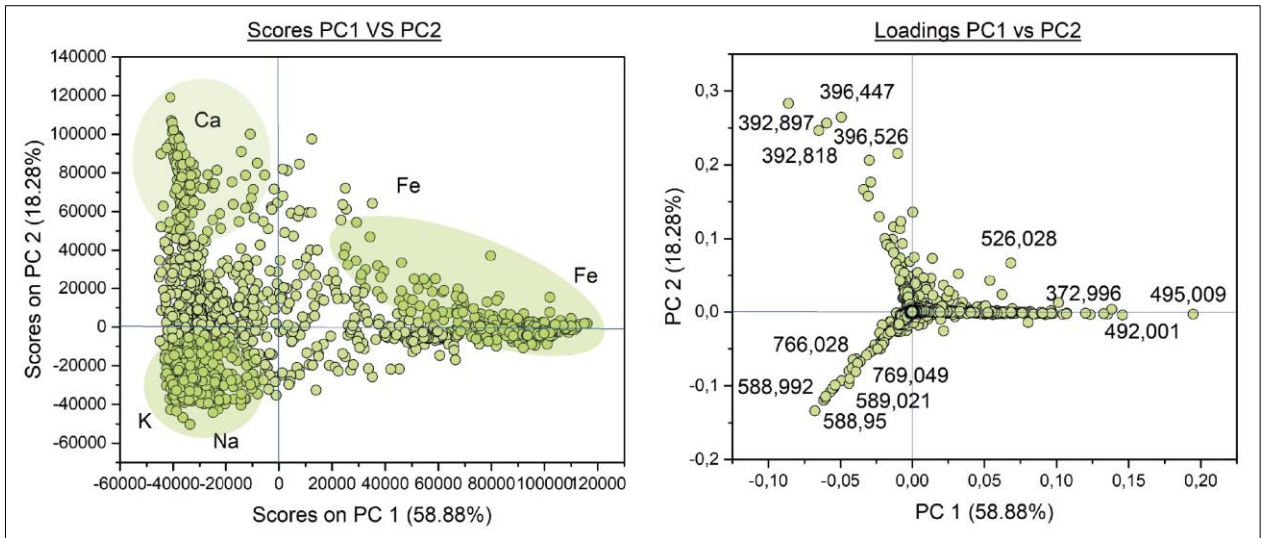


Figura 4.2 PC1vsPC2 Muestra VMC-023.

En la Figura 4.3 se comparan los resultados entre los componentes principales 1 y 3, para la misma muestra. Se puede observar en el gráfico de *scores* que se generan 3 grupos de píxeles, coloreados en morado, en el primer cuadrante se observa un grupo de píxeles asociado a las señales 324,3, 327, 510 y 521,8 nm las cuales son las señales características para el cobre (Cu), en el tercer cuadrante se ve un grupo de píxeles asociado a la señal 634,5 nm, característica del silicio (Si) y en el cuarto cuadrante un grupo asociado a las señales 489,1, 492, 495,7 nm asociadas al hierro (Fe). Se observan además en el segundo cuadrante píxeles asociados a las señales 392,8 nm calcio (Ca) y 589,4 nm sodio (Na), pero en el gráfico de *scores* las señales se encuentran dispersas, lo cual no permite definir un grupo preciso, pero es indicativo de la presencia de ambos elementos. De este gráfico se puede resaltar que el Cu, el Fe se encuentran en fases separadas, pero se pueden observar píxeles que pueden estar asociados a ambos elementos (píxeles del primer cuadrante que se encuentran en medio de ambos *clusters* de elementos) y que estos se encuentran aparte de elementos como el Ca-Na y el Si, lo cual implicaría que estos elementos están en fases distintas separadas.

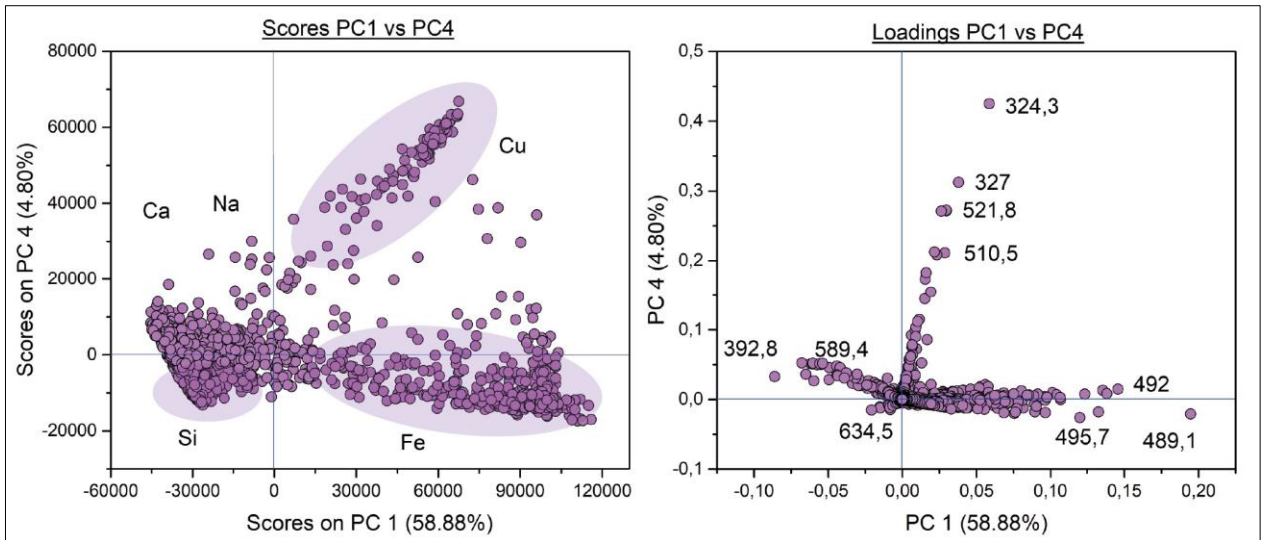


Figura 4.3 PC1vsPC4 Muestra VMC-023.

La interrelación de elementos como el O, Al y Mg, se muestran en los gráficos para otros componentes principales (Anexo 1); al igual que los resultados para las otras muestras estudiadas, i.e., VMC-015 y VMC-017. En el caso del O, esto se debe a que, a pesar de ser un elemento mayoritario, este puede estar interferido por la presencia de oxígeno ambiental y en el caso de Al y Mg, estos corresponden a elementos minoritarios, que si es cierto están presentes en la muestra no son los más representativos.

En resumen, de los gráficos obtenidos por el análisis exploratorio PCA, el cual permite reducir la cantidad de datos, manteniendo las variables más representativas, se logró agrupar los datos en “clusters” principales asociados a los elementos Cu, Fe y Si, con agrupaciones secundarias para Ca, Na, K, lo cual es indicativo que la muestra ablacionada tiene minerales fuertemente relacionados con los elementos Cu, Fe, Si en fases minerales distintas.

Esto permite enfocarnos en las señales químicas características de estos elementos (asociados a los minerales principales), para reducir el cubo espectral de manera que sea más manejable.

4.3 Reducción de señales

La reducción de longitudes de onda, generada mediante el análisis PCA (Ver Etapa 2, Metodología 3.2.3), permitió la creación de una matriz reducida de 376 señales, las cuales correspondían a las señales que abarcaban los peaks más intensos de los elementos de interés en cada muestra, e.g., para el espectro sumado de la muestra VMC-023; se resaltan las señales de interés los elementos químicos asociados a la calcopirita, (Figura 4.4). Se agregaron las longitudes de onda características asociadas a elementos de interés como Al, Si, Mg, Ca, Cu, Fe, K y O, más el azufre (S), el cual es un elemento principal de los sulfuros, pero que no fue posible observar en el análisis PCA, debido a la baja intensidad de sus señales. Los rangos espectrales seleccionados para cada elemento se encuentran en la Tabla 7.

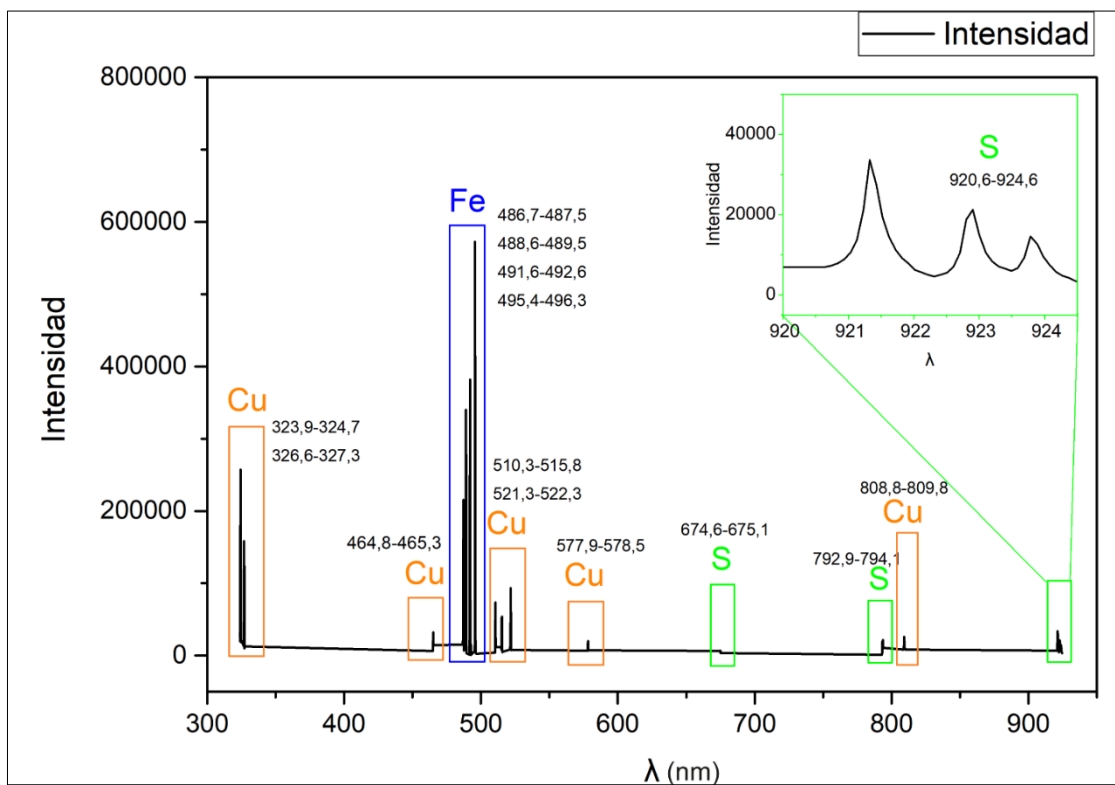


Figura 4.4 Rangos espectrales de los elementos principales para la calcopirita CuFeS₂

Tabla 7. Rangos espectrales (en nm) de la matriz espectral reducida, utilizados para la calibración.

Elemento	Al	Si	Mg	Ca	Cu
Rango de longitudes de onda	237,153- 237,666 308,83-309,815 393,767- 396,054	251,324-251,76 287,796- 288,423	279,246- 279,713	317,034- 317,921 392,105- 393,688 396,133- 397,233	323,926-324,718 326,649-327,35 464,831-465,389 510,32-515,844 521,288-522,269 577,944-578,514 808,771-809,767
Elemento	Fe	S	K	O	
Rango de longitudes de onda	486,764- 487,527 488,668- 489,504 491,623- 492,604 495,384- 496,282	674,576- 675,068 792,957- 794,089 920,637- 924,569	765,703- 767,216	776,426- 778,547	

Estos rangos espectrales identificados corresponden a las longitudes de onda que deberían ser estudiadas en detalle para cada elemento de interés y así determinar la distribución de los elementos en las muestras estudiadas.

4.4 Generación de imágenes de isoconcentración para los elementos de interés

A partir de la metodología descrita se generaron, posterior al tratamiento de los datos, las imágenes de isoconcentración para los elementos de interés, con su señal asociada, i.e., la longitud de onda específica que se utilizó para generar cada imagen. A continuación, se presentan las imágenes de concentración para las muestras VMC-015, VMC017 y VMC023 respectivamente (Figura 4.5, Figura 4.6 y Figura 4.7). Las señales utilizadas fueron las siguientes: Mg (279 nm), Si (288 nm), Al (394 nm), Cu (324 nm), Ca (393 nm), Fe (495 nm), K (766 nm), O (777 nm) y S (921 nm).

Imagen óptica con área analizada
4 cm

VMC-015

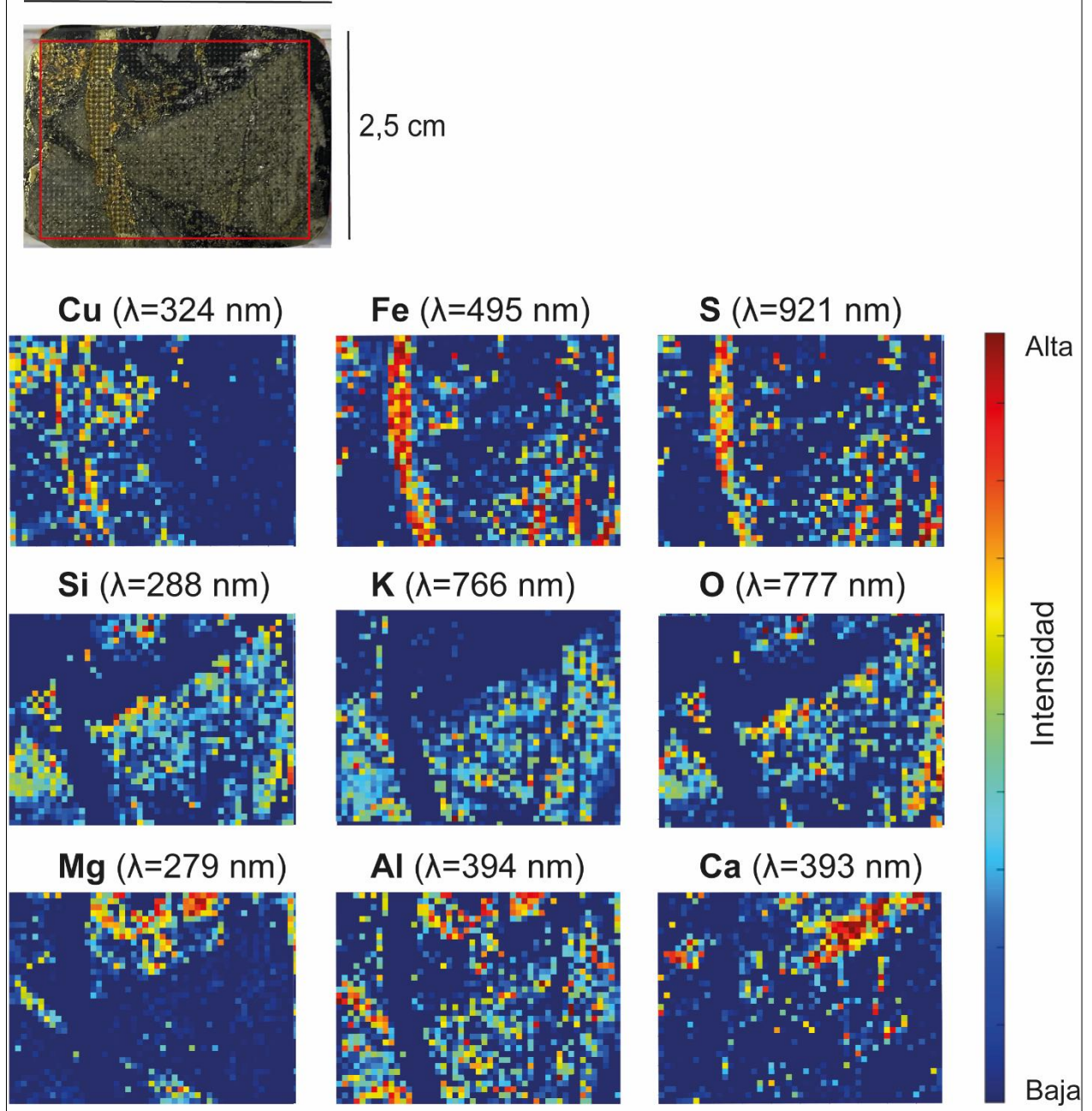


Figura 4.5 Imágenes de isoconcentración para el área analizada bajo LIBS en la muestra VMC-015.

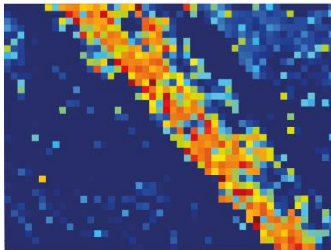
Imagen óptica con área analizada
4 cm

VMC-017

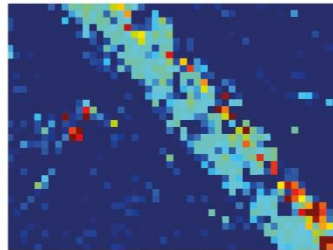


2,5 cm

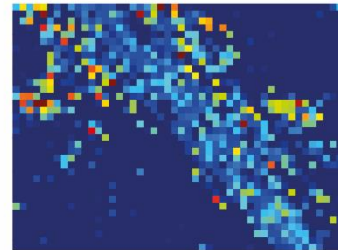
Cu ($\lambda=324$ nm)



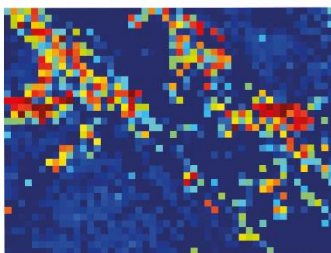
Fe ($\lambda=495$ nm)



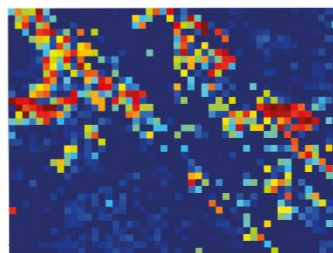
S ($\lambda=921$ nm)



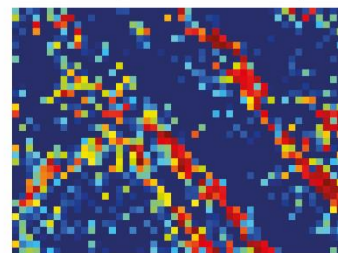
Si ($\lambda=288$ nm)



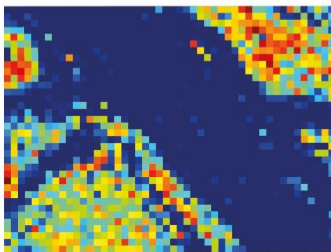
O ($\lambda=777$ nm)



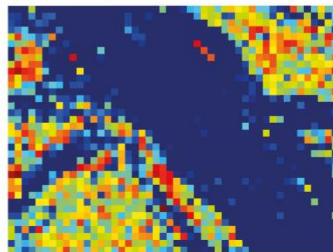
Ca ($\lambda=393$ nm)



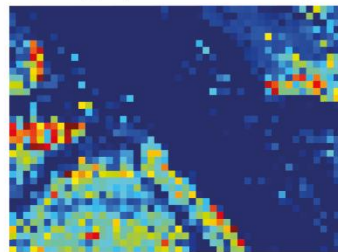
K ($\lambda=766$ nm)



Al ($\lambda=394$ nm)



Mg ($\lambda=279$ nm)



Alta

Intensidad

Baja

Figura 4.6 Imágenes de isoconcentración para el área analizada en la muestra VMC-017.

Imagen óptica con área analizada
4 cm

VMC-023

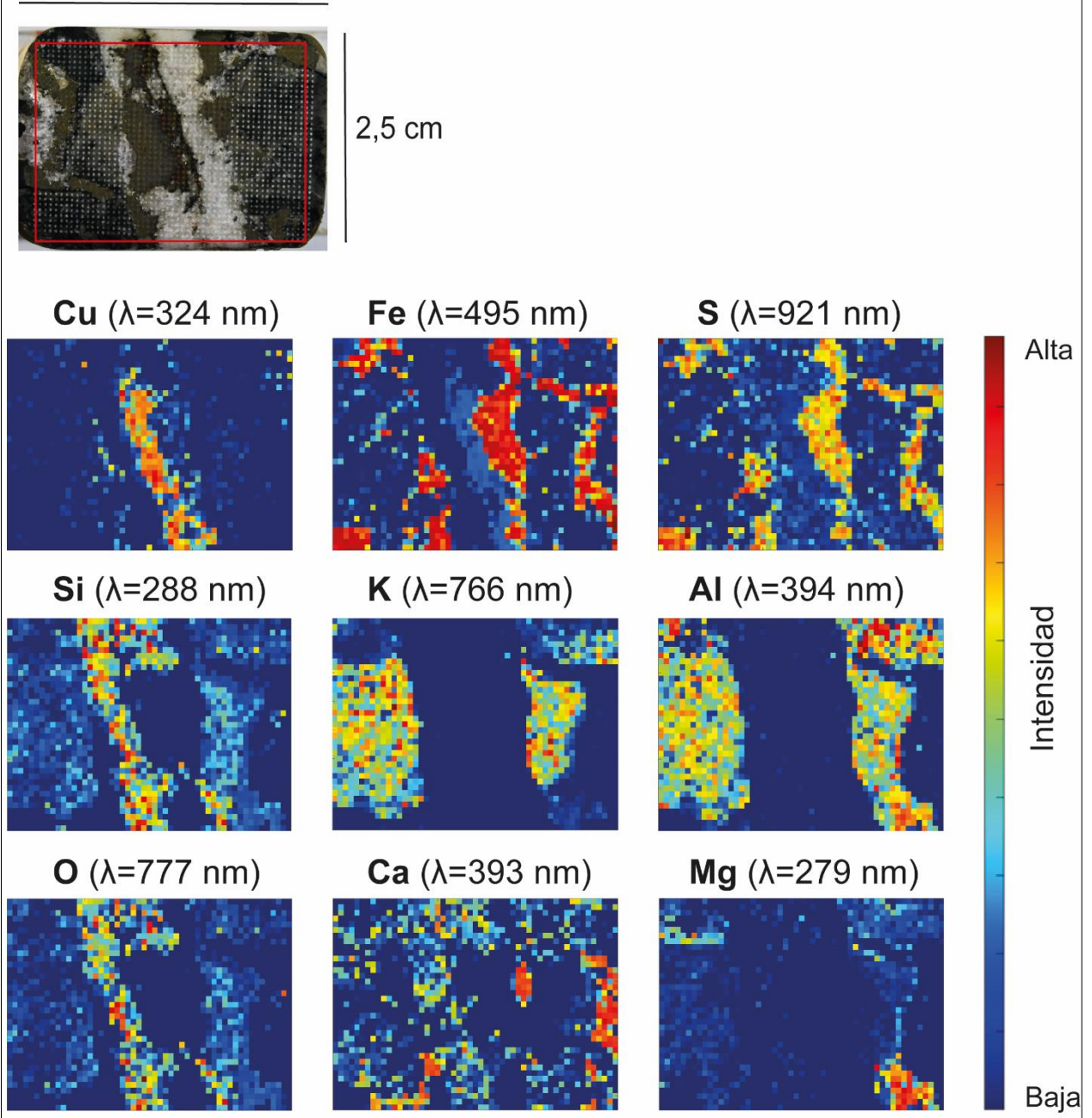


Figura 4.7 Imágenes de isoconcentración para el área analizada en la muestra VMC-023.

En estas imágenes se presenta la distribución de los elementos de acuerdo con la intensidad de la señal, es decir, los colores más cálidos representan las zonas de mayor

concentración para el elemento, mientras que los colores más fríos indican una menor concentración y el color azul oscuro indica la ausencia de señal para el elemento en dicha área. Una observación detallada de estas imágenes permite identificar asociaciones mineraloquímicas presentes en cada muestra. Por ejemplo, al combinar las imágenes de Cu, Fe y S, se puede inferir la distribución de un sulfuro de hierro-cobre, e.g., calcopirita (CuFeS_2), y los sectores sin señal de Cu, pero con Fe y S, permiten reconocer las áreas donde se pudiera encontrar la pirita (FeS_2). En este mismo orden de ideas, combinando visualmente las imágenes de Si y O, con ausencia de los otros elementos, permiten inferir la distribución del cuarzo (SiO_2); las imágenes de Al, K con alta intensidad de señal, combinadas con los sectores de menor intensidad del Si permiten reconocer la distribución de aluminosilicatos. Las imágenes del Ca, tomando como referencia las zonas de mayor intensidad, en combinación con los sectores de menor intensidad en las imágenes del S y O, permiten identificar las zonas donde puede estar presente la anhidrita (CaSO_4). Finalmente, tomando las zonas de mayor intensidad en la imagen para Mg, en combinación con señales de intensidad moderada para Si y Al, se puede inferir las zonas de ocurrencia para la clorita ($(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$).

Con estos resultados se muestra que es posible inferir la presencia de fases minerales, combinando visualmente la distribución espacial de elementos asociados. Sin embargo, en este trabajo se persigue la determinación indirecta automatizada de las fases mediante el análisis espectral de las señales obtenidas por el análisis LIBS.

4.5 Generación de imágenes mineralógicas a partir de datos LIBS

Con el propósito de determinar un resultado cuantitativo de la mineralogía se propone la creación de imágenes mineralógicas, para la generación de estas imágenes se propone en este trabajo un nuevo modelo mediante la selección de “píxeles” mineralógicos, es decir, combinación de señales de longitudes de onda para un mineral, más que sólo un elemento. Para esto se definieron 7 clases de fases mineralógicas presentes en las muestras, para etiquetar los datos entregados por LIBS, las 7 clases ordenadas alfabéticamente por su abreviación consistían en: anhidrita (Anh), calcopirita (Ccp), clorita (Chl), hematita (Hm), pirita (Py), cuarzo (Qz) y mica blanca (Wm). Los criterios para la

selección de cada clase se encuentran descritos en la Tabla 3 de la Etapa 3.2.5. Finalmente se definieron 891 píxeles para la calibración del modelo.

El modelo de calibración desarrollado en este trabajo aplicando redes neuronales, se llevó a cabo mediante 2 capas de ANN, utilizando como datos de entrada un 70% de la matriz reducida de 891 (píxeles de las fases minerales escogidas) x 376 (longitudes de onda reducidas) datos, y usando un 20% de validación cruzada, alcanzó una tasa de acierto media del 98.9% (Tabla 8). El modelo fue probado, mediante el set de testeo equivalente al 30% de los datos restante, que alcanzó una asertividad media del 97.8% (Tabla 9).

Tabla 8. Matriz de confusión para el set calibración/validación (70%) del modelo generado mediante ANN.

	Anh	Ccp	Chl	Hm	Py	Qz	Wm	%Sn
Anh	105	0	0	0	0	0	0	100
Ccp	0	105	0	0	0	0	0	100
Chl	0	0	78	0	0	0	2	97.5
Hm	0	0	0	19	1	0	0	95
Py	0	0	0	0	104	0	0	100
Qz	0	0	0	0	0	103	2	98.1
Wm	0	0	1	0	0	1	103	98.1
%Pr	100	100	98.7	100	99	99	96.3	98.9

Tabla 9. Matriz de confusión para el set de testeo (30%) del modelo generado mediante ANN.

	Anh	Ccp	Chl	Hm	Py	Qz	Wm	%Sn
Anh	44	0	0	1	0	0	0	97.8
Ccp	0	42	0	0	0	1	2	93.3
Chl	0	0	33	0	0	0	0	100
Hm	0	0	0	8	0	0	0	100
Py	0	0	0	1	45	0	0	97.8
Qz	0	0	0	0	0	44	1	97.8
Wm	0	0	0	0	0	0	45	100
%Pr	100	100	100	80	100	97.8	93.8	97.8

Para evaluar el rendimiento de nuestro modelo, basado en LIBS-ANN, se determinaron las cifras de mérito convencionales (FOM, por sus siglas en inglés) utilizadas para los modelos de clasificación multivariante. Estas se obtienen a partir de las matrices de confusión de los conjuntos de calibración/validación y de testeo. La sensibilidad (Sn), la precisión (Pr) y la exactitud (Acc) se determinaron según las ecuaciones 2, 3 y 4:

$\text{Sensitivity (Sn)} = \frac{\text{TP}}{\text{TP} + \text{FN}}$	Ec. 2
$\text{Precision (Pr)} = \frac{\text{TP}}{\text{TP} + \text{FP}}$	Ec. 3
$\text{Accuracy (Acc)} = \frac{\text{TP} + \text{TN}}{\text{TP} + \text{TN} + \text{FP} + \text{FN}}$	Ec. 4

Donde TP representa los verdaderos positivos (el mineral correctamente clasificado como positivo) y TN representa los verdaderos negativos (el mineral correctamente clasificado como negativo). Además, FN indica falsos negativos (el mineral clasificado incorrectamente como negativo) y FP indica falsos positivos (el mineral clasificado incorrectamente como positivo).

Las matrices de confusión, presentes en las Tablas 8 y 9, indican el porcentaje de precisión (%Pr) y sensibilidad (%Sn) de los datos, lo que se puede entender, como el porcentaje en el que los píxeles son asignados a una de las siete clases ingresadas a la calibración, e.g., si un píxel presenta características idénticas a una de las clases, se le asignara esa clase con un 100%. Mientras que el valor resultante de la diagonal corresponde a la exactitud (Acc) de la matriz evaluada.

Con el modelo validado, este se aplicó para el set de datos reducidos LIBS de los 3 especímenes en estudio VMC-015, VMC-017 y VMC-023. Con ello, se clasificaron cada uno de los píxeles, según las 7 clases definidas (anhidrita, calcopirita, clorita, hematita,

pirita, cuarzo y mica blanca), para luego reorganizar los datos obtenidos y generar imágenes mineralógicas para cada espécimen (Figura 4.8, 4.9 y 4.10).

A continuación, se presentan las imágenes para las 3 muestras en estudio, en la cual se representan las 7 clases mineralógicas: calcopirita (en naranja), anhidrita (en morado), cuarzo (en color beige), pirita (en amarillo), mica blanca (en celeste), clorita (en verde) y hematita (en rojo). En donde se tengan píxeles no asociados a una de las 7 clases el área estará representada en negro, considerado como el *background* o fondo.

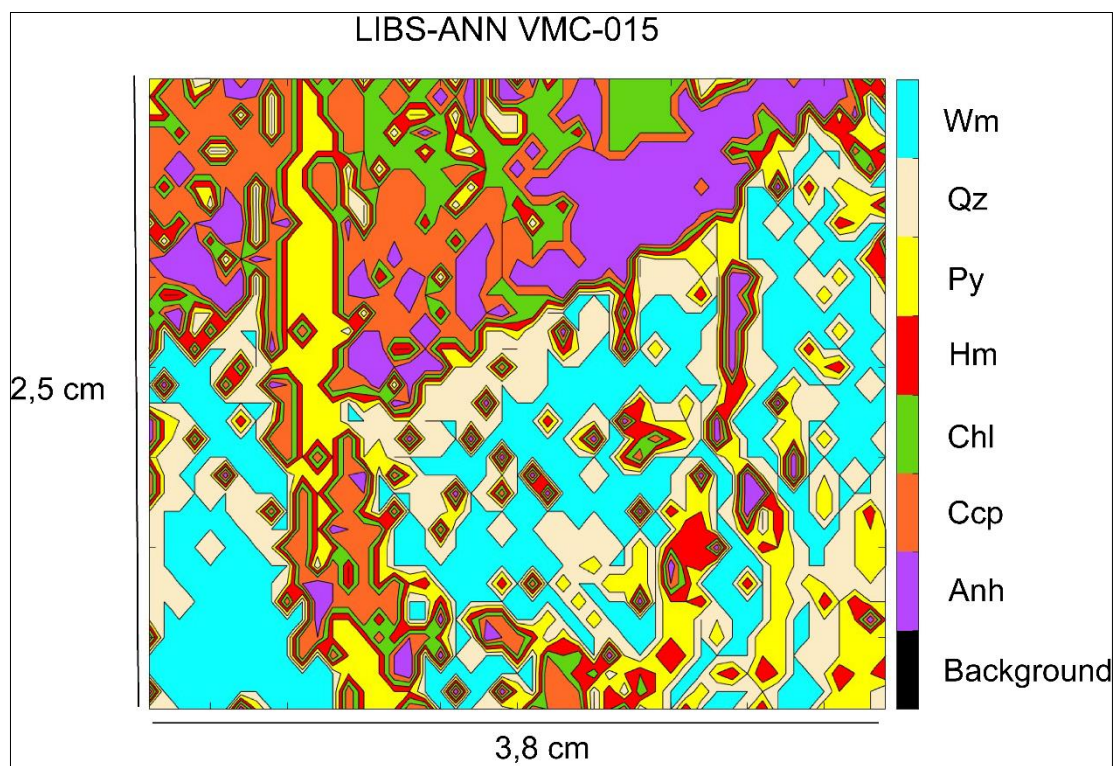


Figura 4.8 Imagen mineralógica por LIBS para la muestra VMC-015.

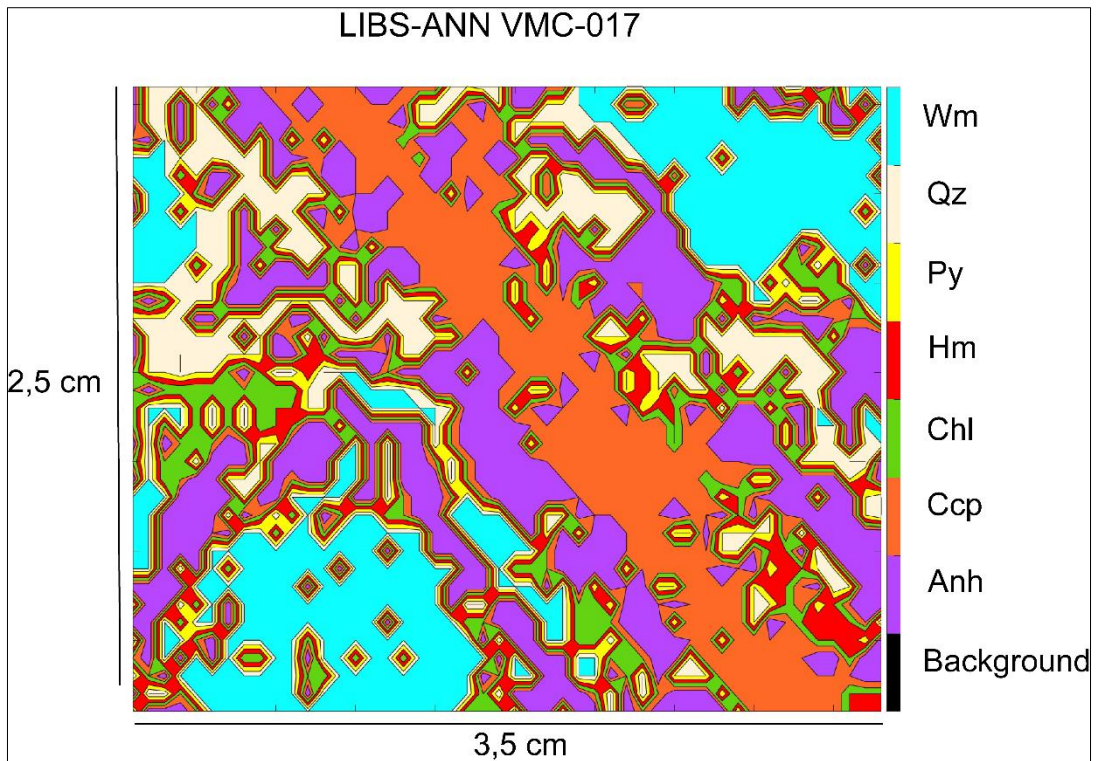


Figura 4.9 Imagen mineralógica por LIBS para la muestra VMC-017.

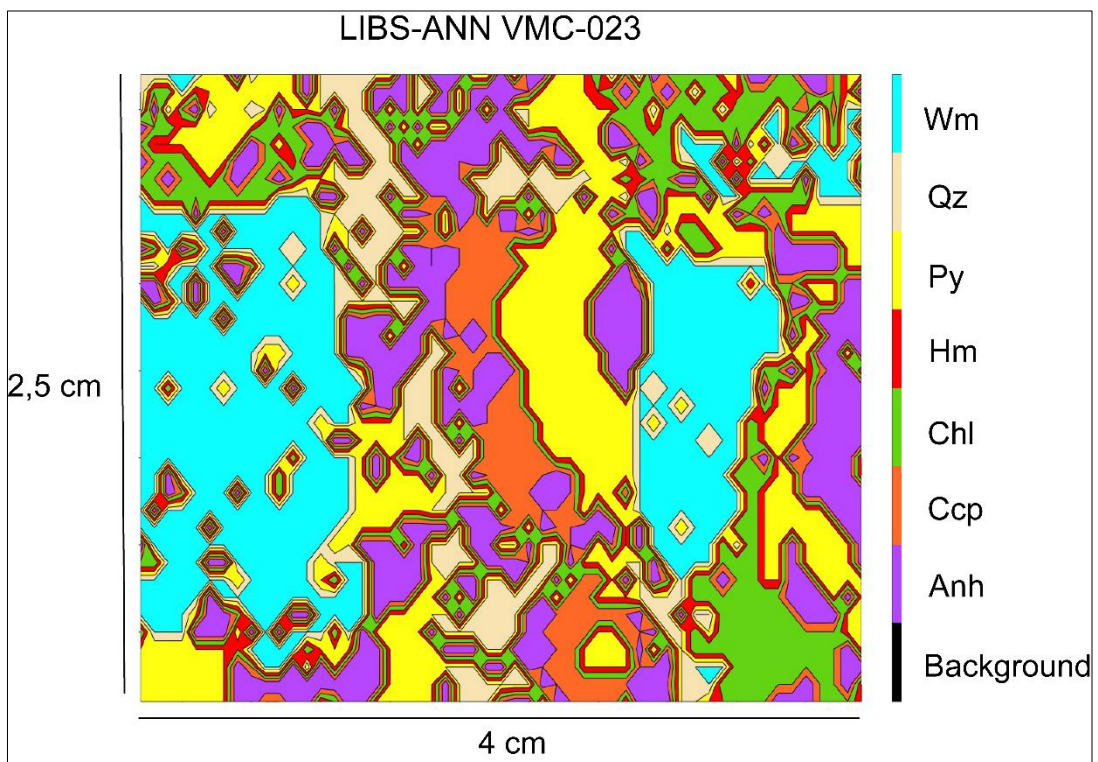


Figura 4.10 Imagen mineralógica por LIBS para la muestra VMC-023.

Debido a que el modelo fue creado con métodos matemáticos, que escogen una clase para cada píxel, la distribución de los minerales se muestra de forma geométrica entregando una “imagen pixelada”, que no representa la textura mineralógica real, sin embargo, el propósito de este estudio no es determinar relaciones texturales, sino estimar y evaluar el porcentaje de mineral con respecto a los métodos convencionales en este caso el método de medición mineralógica cuantitativa automatizada QEMSCAN.

Se observa en las imágenes mineralógicas obtenidas que los límites de los minerales no se encuentran bien definidos, e.g., en el caso de la Figura 4.8 muestra VMC-015 se observa la presencia de pirita, representada en amarillo, pero esta pareciera estar rodeada por clorita y hematita, sin embargo, esto se debe a un fenómeno generado por el modelo llamado “efecto borde”, donde se ven colores en los bordes de los minerales, pero estos no representan píxeles clasificados por el modelo.

4.6 LIBS-ANN vs QEMSCAN: Estimación del porcentaje de calcopirita

Si bien la comparación entre las imágenes QEMSCAN y LIBS puede ser utilizada para estimar las proporciones de los minerales de las siete clases definidas, en los párrafos siguientes se presenta el análisis para la calcopirita, ya que es el objeto de este estudio. Las imágenes presentes en la Figura 4.11 permiten comparar los resultados obtenidos por el “*gold standard method*”, i.e., QEMSCAN con las imágenes generadas a partir de los datos LIBS-ANN para cada una de las muestras.

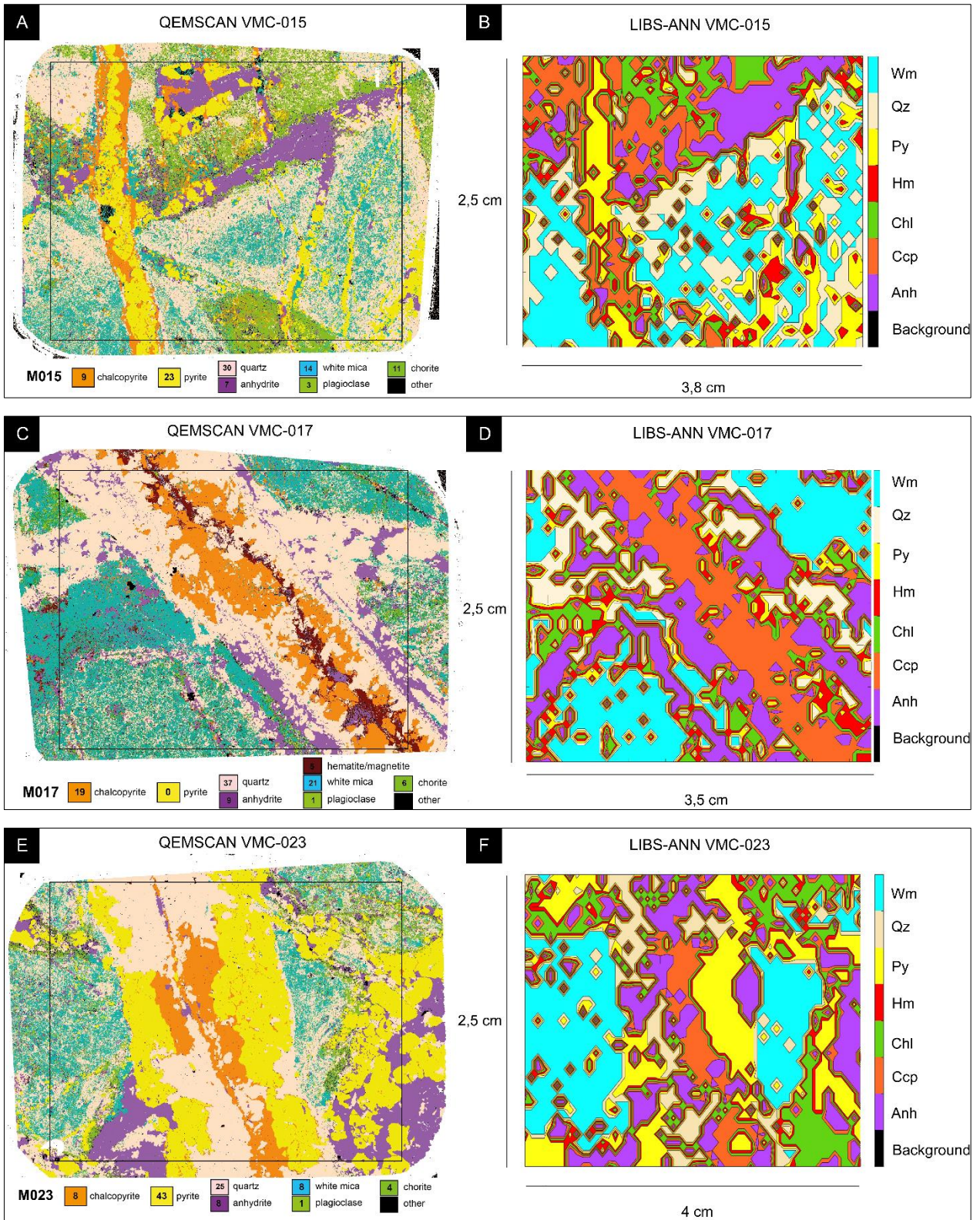


Figura 4.11 Comparación imágenes mineralógicas obtenidas mediante QEMSCAN (A, C, E) y LIBS-ANN (B, D, F) para las muestras VMC-015, VMC-017 y VMC-023,

respectivamente. El cuadro inserto en las imágenes QEMSCAN representa las zonas analizadas por LIBS.

Si bien con LIBS-ANN no se espera determinar relaciones texturales, al comparar las imágenes QEMSCAN con las imágenes generadas por LIBS-ANN, se observa que algunas relaciones se conservan e.g.: i) el caso de las vetillas de pirita en las Figuras 4.11 A y B, se observa una distribución de pirita en una veta principal al sector izquierdo de las imágenes, e incluso se pueden observar vetillas finas en el sector derecho; ii) otro ejemplo es en el caso de la distribución en veta de la anhidrita (Figura 4.11 A, B, C y D) o en cúmulo (Figura 4.11 E y F).

Por otra parte, en ciertos sectores se confunden ciertos minerales, e.g., en la imagen QEMSCAN (Figura 4.11 A) se ve una menor proporción de calcopirita que en la imagen LIBS-ANN (Figura 4.11 B), mientras que en la esquina superior izquierda de la imagen QEMSCAN la calcopirita se encuentra diseminada en cuarzo, y en la LIBS-ANN se observa mayoritariamente solo calcopirita sin cuarzo.

En este mismo orden de ideas, se observa que al comparar las figuras 4.11 C y D, para el caso del cuarzo y la anhidrita, en la imagen LIBS-ANN hay una mayor cantidad de anhidrita con respecto al cuarzo observado en la imagen QEMSCAN, lo cual se puede deber al tamaño del *spot* de ablación, en donde al ser ablacionados los minerales en un mismo *spot* se liberan ambas señales, pero al tener la señal del calcio una mayor intensidad que la del silicio, se interfieren, produciendo que el modelo reconozca más anhidrita que la que realmente existe en la muestra, algo parecido ocurre con la relación entre clorita, cuarzo y mica blanca, sin embargo, estos minerales no son el objetivo de este estudio, por lo que en el caso de que se quisiera estimar correctamente su porcentaje, habría que hacer cambios en el modelo y en la adquisición de datos para estimarlos correctamente.

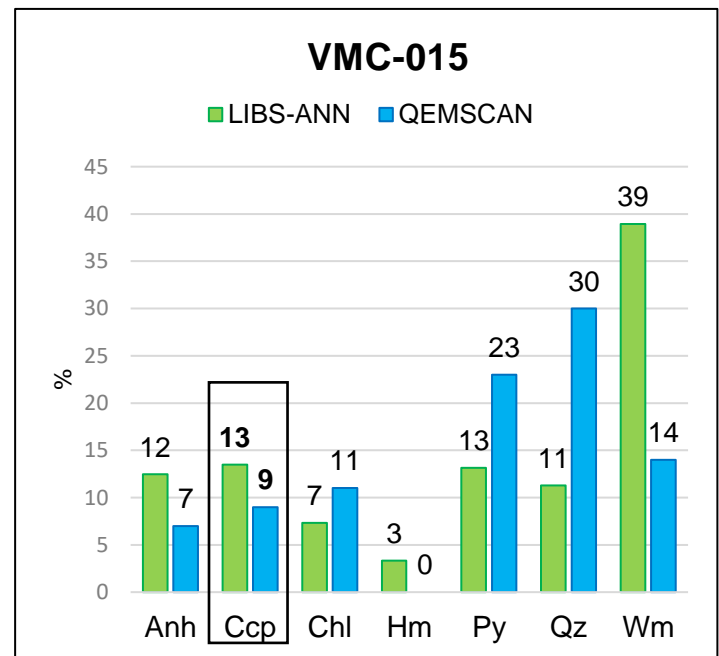
Independientemente de la comparación textural, para estimar la concentración de las fases minerales se cuantificaron los píxeles totales, clasificados como un mineral específico según la ecuación 5:

$$C\left(\% \frac{v}{v}\right) = \frac{PM}{PT} \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

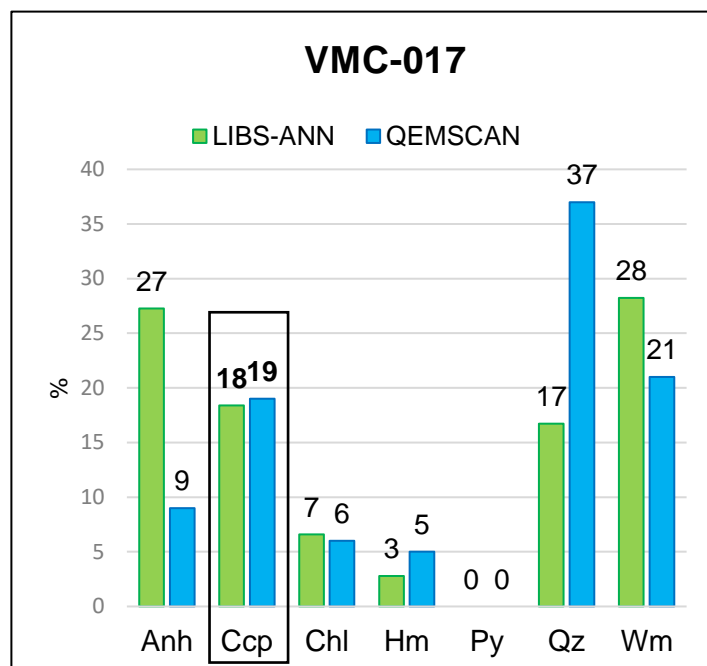
Donde C corresponde al porcentaje en volumen de la fase mineral presente en la muestra (e.g., calcopirita), PM corresponde a los píxeles del mineral clasificado, y PT corresponde a los píxeles totales analizados en el espécimen. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 10. Es importante mencionar que el área ablacionada por la técnica LIBS es menor a la analizada vía QEMSCAN, por lo que hay que tener en cuenta que los porcentajes LIBS van a ser un poco más altos.

Tabla 10. Comparación y representación visual gráfica del porcentaje en volumen (%v/v) de minerales presentes en las muestras VMC-015, VMC-017 y VMC-023 obtenido mediante LIBS-ANN vs porcentajes en peso (%p/p) obtenido mediante QEMSCAN.

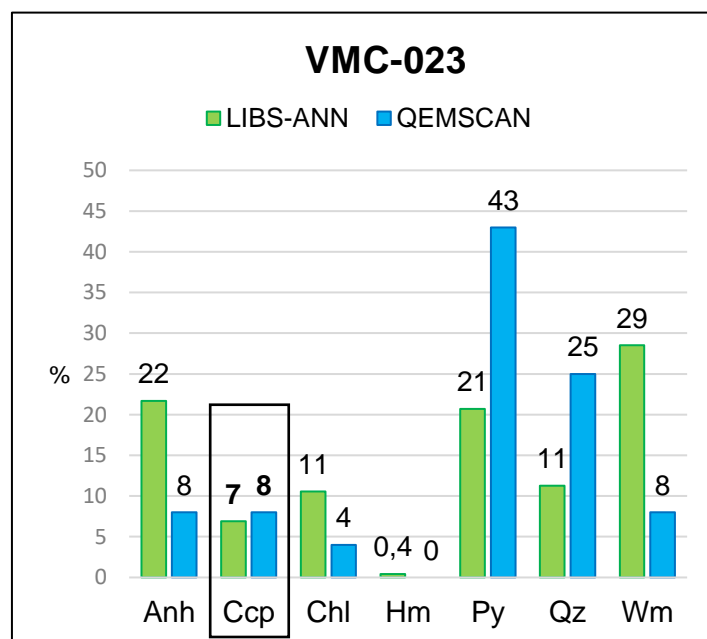
Muestra	VMC-015		
Método	LIBS-ANN	QEMSCAN	
Píxeles totales	1764	-	
Mineral	Píxeles por clase	%	% en peso
Anh	220	12	7
Ccp	238	13	9
Chl	129	7	11
Hm	59	3	0
Py	232	13	23
Qz	199	11	30
Wm	687	39	14
Otras Fases	-	-	6
Total	1764	100	100



Muestra	VMC-017		
Método	LIBS-ANN	QEMSCAN	
Pixeles totales	1728	-	
Mineral	Pixeles por clase	%	% en peso
Anh	471	27	9
Ccp	318	18	19
Chl	114	7	6
Hm	48	3	5
Py	0	0	0
Qz	289	17	37
Wm	488	28	21
Otras Fases	-	-	3
Total	1728	100	100



Muestra	VMC-023		
Método	LIBS-ANN	QEMSCAN	
Pixeles totales	1961	-	
Mineral	Pixeles por clase	%	% en peso
Anh	425	22	8
Ccp	135	7	8
Chl	207	11	4
Hm	8	0,4	0
Py	406	21	43
Qz	221	11	25
Wm	559	29	8
Otras Fases	-	-	4
Total	1961	100	100



Los resultados preliminares, sin tener en cuenta la diferencia de área analizada para las muestras (Tabla 10), indican que para la muestra VMC-015, el % en volumen para la calcopirita es de un 13% según cálculos de LIBS-ANN y un 9% según QEMSCAN, para la muestra VMC-017 18% para LIBS-ANN y un 19% QEMSCAN y para la muestra VMC-023 un 7% LIBS-ANN y 8% para QEMSCAN. Lo obtenido con LIBS-ANN se compara en

buena medida con el “*gold standard method*” QEMSCAN, visualmente los porcentajes obtenidos para la calcopirita son muy parecidos, a excepción de la muestra VMC-015 en la cual se sobreestimó dicho valor, para comprender mejor la relación entre los porcentajes obtenidos se calculó el error relativo porcentual entre estos valores.

Se calculó el error relativo porcentual del porcentaje obtenido mediante LIBS-ANN con los resultados de referencia %p/p entregados por QEMSCAN (Tabla 11) según la ecuación 6:

$$\text{Er}(\%) = \frac{|X_i - X_v|}{|X_v|} \times 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Donde Er corresponde al error relativo porcentual, X_i corresponde al valor medido (LIBS-ANN), y corresponde X_v al valor referencia, es decir, lo entregado por QEMSCAN.

Tabla 11. Error relativo (%) entre el valor obtenido (%v/v) LIBS-ANN vs (%p/p) QEMSCAN.

Muestra	VMC-015	VMC-017	VMC-023
Mineral	Error relativo %	Error relativo %	Error relativo %
Anh	78	203	171
Ccp	50	3	14
Chl	34	10	164
Hm	0	44	0.0
Py	43	0	52
Qz	62	55	55
Wm	178	34	256

Para discutir el error relativo se expondrán los resultados de la calcopirita, dado que es el mineral objeto de estudio. Para la muestra VMC-015 se obtuvo un error relativo de un 50%, en la cual la imagen LIBS, sobreestimo el porcentaje de la calcopirita presente, para la muestra VMC-017 se obtuvo un error de un 3% y para la muestra VMC-023 un error del 14%, es importante recordar que se obtiene este error sin generar ningún tratamiento

extra de los datos y teniendo un área analizada por LIBS levemente más pequeña a la obtenida por QEMSCAN.

4.7 Resultados de la muestra problema VCM008

Para comprobar la aplicabilidad del modelo a mayor escala, se ingresaron en el modelo LIBS-ANN generado en este estudio, los datos LIBS de la muestra VMC-008. De esta forma el modelo entregó una imagen mineralógica (Figura 4.12), en la cual se observa una figura pixelada de falso color de 7x5,2 cm que indica la distribución de la clasificación de los píxeles analizados. Esta imagen mineralógica indirecta obtenida por LIBS es comparada con la imagen óptica del testigo, en la cual se resaltó las vetillas de anhidrita caracterizadas visualmente con lupa bordeadas con morado, de forma que se entienda mejor su distribución en la imagen mineralógica.

En general, la imagen indirecta LIBS logra resolver en gran medida la mineralogía de la muestra. Se reconoce una veta central conformada por anhidrita y clorita, con la calcopirita de forma diseminada a lo largo de la muestra, minerales como la pirofilita y la alunita asociadas a la fase mica blanca abarcan la muestra en su mayoría, se observan unos píxeles diseminados de cuarzo pero su presencia es muy escasa y los sectores coloreados de amarillo y rojo corresponden al anteriormente mencionado efecto borde ya que el conteo de los píxeles indica que no hay presencia ni de pirita ni hematita.

La imagen mineralógica obtuvo un porcentaje de mena de un 3% de Ccp, y de la ganga se obtuvo un 25% de Anh, 24% de Chl y un 47% de Wm. El conteo de los píxeles nos indica que los colores en los bordes que representan Hm y Py no representan píxeles clasificados, y que si es cierto se reconocen 15 píxeles de Qz estos no hacen más de un 0,2% de la muestra.

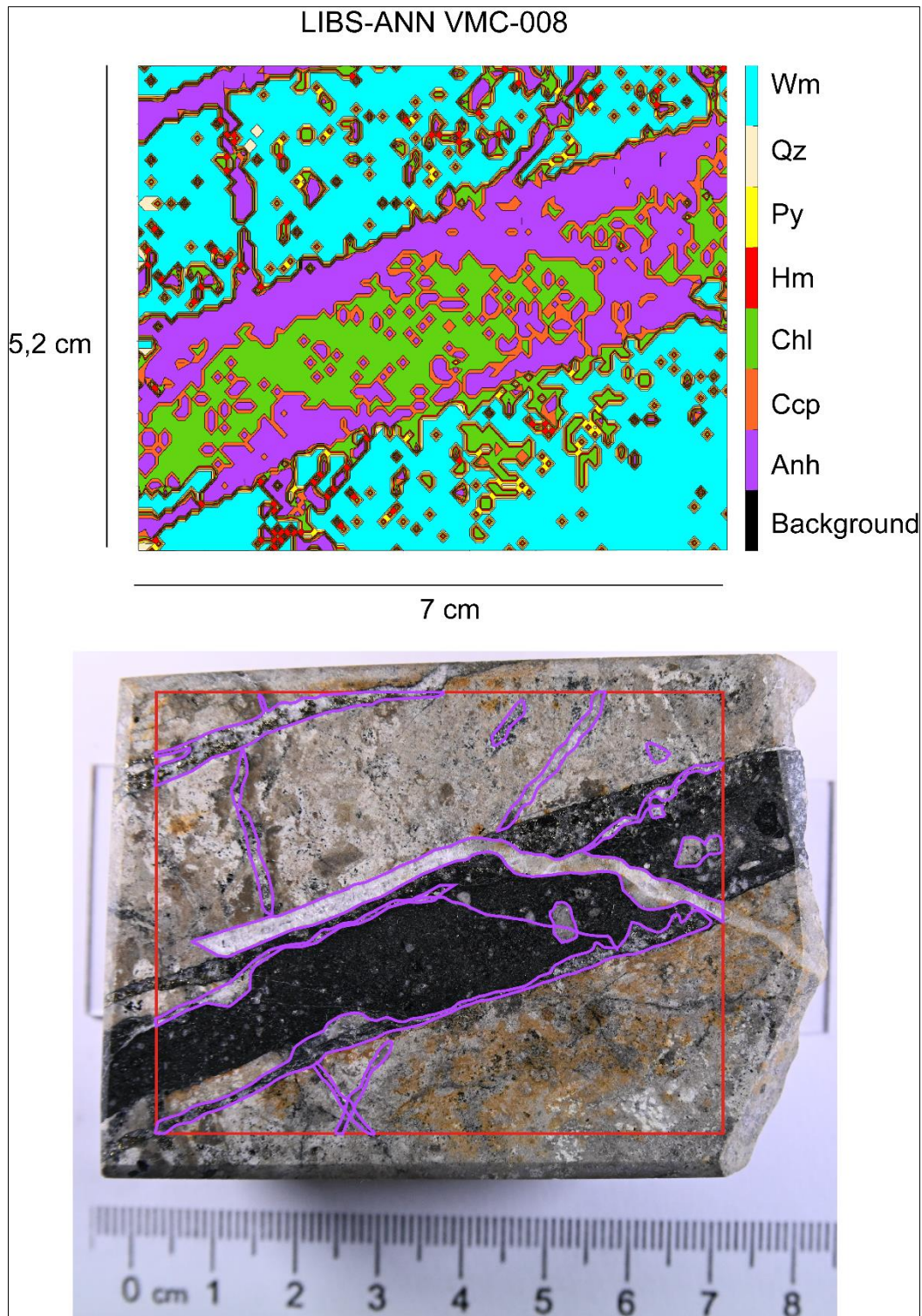


Figura 4.12 Imagen mineralógica de la muestra problema VMC-008. Las líneas en morado indican la distribución de las vetillas identificadas visualmente con lupa en el testigo

La Tabla 12 indica el conteo de píxeles y el porcentaje obtenido de cada mineral de la imagen por LIBS-ANN

Tabla 12. Conteo de píxeles de la clasificación generada por el modelo LIBS-ANN y porcentajes obtenidos de la muestra VMC-008.

Muestra	VMC-008	
Método	LIBS-ANN	
Píxeles totales	6120	
Mineral	Píxeles por clase	%
Anh	1552	25
Ccp	163	3
Chl	1492	24
Hm	0	0
Py	0	0
Qz	15	0.2
Wm	2898	47
Otras Fases	-	-
Total	6120	100

5. DISCUSIÓN

La descripción visual de las muestras permitió identificar las fases minerales predominantes de cada espécimen, así como sus relaciones texturales, definiendo de esta forma la mineralogía de mena (calcopirita) y ganga (anhidrita, clorita, cuarzo, hematita, pirita y aluminosilicatos como pirofilita, sericita y alunita). La cuantificación mineralógica de las muestras, para tener como dato de referencia, para comparar con los resultados LIBS (%v/v), fue realizada con la técnica de cuantificación mineral automatizada estándar QEMSCAN (%p/p), donde se obtuvieron porcentajes para calcopirita, anhidrita, clorita, cuarzo, hematita/magnetita, plagioclasa, mica blanca (agrupación de los aluminosilicatos) y otros minerales no identificados.

Una vez obtenidos los análisis de referencia para este estudio se procedió a realizar el análisis mediante la técnica LIBS. Se realizó un análisis espectroscópico de datos obtenidos, el cual permitió identificar las señales químicas que definen los minerales presentes en las muestras, teniendo en consideración la información obtenida en la etapa de caracterización operacional. Se utilizaron las señales más representativas para los elementos, como es el caso del Cu 324,3, 510,5, 521,7 nm., para el Fe 487,1, 492, 495,7 nm. y para el S 793, 921,3, 922,9 y 923,7 nm., cuyas señales presentan menor intensidad, debido a que la energía de ionización del azufre es alta, y requiere de mucha energía para ionizarse. En el rango del UV también fueron identificadas las señales del Al 237,3, 308,9 nm., Si 251,5 y 288,1 nm., Mg 279,5 nm, y Ca 317,5 y 392,9 nm, cuya señal es muy alta, caso contrario al S, cuya energía de ionización es baja, por lo cual tiende a presentar señales intensas siendo un interferente importante en las muestras. En el rango del espectro visible estaba presente la señal del Na 589 nm., la cual al igual que el Ca se ioniza con mucha facilidad, actuando también como interferente. Finalmente, en el rango del NIR se encontraban las señales del N 746,8, 821,7 y 868,1 nm., K 766,3 nm., y O 777,1 nm.

Mediante un análisis exploratorio PCA fue posible obtener *clusters* de las señales que sirven como herramienta visual para comprender la relación entre los píxeles y las longitudes de onda de los minerales presentes en la muestra. Al comparar los gráficos

de *scores* y *loadings* se observan 3 grupos de píxeles asociados a las señales características para Cu, Si y Fe, que se podrían asociar a calcopirita y cuarzo, y en menor medida se distingue la presencia de las señales de Ca y Na, pero no se observan grupos de píxeles asociados bien definidos. Las señales de S no son significativas en el PCA y se concentran en el centro de este. Esto se debe a su baja intensidad de señal, comparado con otros elementos, perdiendo relevancia. Las señales relacionadas a los *clusters* nos confirman las señales características más intensas a las que se asocian los píxeles. Estos resultados nos sirvieron para reducir la cantidad de datos de forma que sean más manejables, pero que representen a la mayoría de los datos, generando así una matriz más pequeña de 376 longitudes de onda.

A partir de la matriz de datos previamente reducida se seleccionó la señal más intensa de cada elemento y a partir de éstas se generaron imágenes de iso-concentración para cada una de las muestras (Figura 4.5, 4.6 y 4.7), donde es posible determinar la distribución de los elementos a través de la superficie de la muestra e inferir de forma cualitativa la distribución de las posibles fases minerales asociadas a dichos elementos. Esto se logra identificando las zonas de mayor intensidad de cierto elemento (colores cálidos) y relacionarlo con aquellos donde exista un solapamiento, e.g., al sobreponer las imágenes de Cu-Fe-S los sectores donde se observa que los píxeles más intensos se solapan permiten identificar un sulfuro de cobre-hierro, en nuestro caso calcopirita; la pirita se puede inferir con las imágenes de Fe-S, evitando relacionar los sectores donde no se solapa con el Cu. Los oxi-hidróxido de Fe se puede inferir mediante la relación de las imágenes de Fe-O. De esta misma manera la relación de píxeles asociado a las señales de Si y O, Al-K-O, como Ca-S representan aquellas zonas donde podrían estar presentes el cuarzo, los aluminosilicatos y la anhidrita, respectivamente.

Sin embargo, los resultados discutidos previamente, se fundamentan en un “tratamiento visual” de imágenes de iso-concentración. Para poder determinar y cuantificar la ocurrencia de una mineral es necesario generar imágenes mineralógicas. El modelo LIBS-ANN desarrollado en este estudio, calibrado a partir de un cubo hiperespectral de 891 (píxeles en conjunto de las 3 muestras) x 376 (reducción de longitud de onda), a

partir de las muestras VMC-015, VMC-017 y VMC-023, permitió así generar imágenes mineralógicas de falso color, para las muestras. Estas imágenes permitieron asignarle a cada punto ablacionado por el láser, el cual entregaba un patrón mineralógico específico, una de las 7 fases minerales estudiadas: anhidrita (Anh), calcopirita (Ccp), clorita (Chl), hematita (Hm), pirita (Py), cuarzo (Qz) y mica blanca (Wm), y así encontrar la distribución de estas a lo largo de la muestra. En otras palabras, cada punto de ablación se tomó como un píxel en una grilla y el modelo le asignó a cada píxel, una de las 7 clases, según las señales específicas, i.e., la combinación de estas, que cada punto liberaba.

5.1 Estimación del porcentaje de calcopirita por LIBS-ANN vs QEMSCAN

Para el propósito de este estudio, que corresponde a estimar el porcentaje de sulfuro de mena de cobre “calcopirita” presente en una muestra, el modelo proporciona una estimación con un error relativo de: VMC-015 = 50%, VMC-017 = 3% y VMC-023 = 14%, respectivamente.

En el caso de la muestra VMC-015, el modelo sobreestimó el porcentaje de calcopirita presente, es decir 13% por LIBS vs 9% por QEMSCAN, debido a que la calcopirita se encuentra distribuida de forma diseminada, lo que, combinado con el tamaño de ablación de 500 micras (en donde pueden ser ablacionadas más de una fase mineral), resulta en que si en un punto de ablación hay mezcla de calcopirita–cuarzo, al tener el cobre una señal más intensa (e.g., en comparación con Si), el modelo tiende a clasificar dicho píxel como calcopirita, en vez de definir una mezcla con otros minerales, como el cuarzo.

En el caso de la muestra VMC-023, el modelo subestimó el porcentaje de calcopirita presente, es decir 7% por LIBS vs 8% por QEMSCAN, debido a que la mena se encuentra principalmente distribuida en cúmulos y vetillas finas, en las cuales la calcopirita se encuentra en conjunto con anhidrita, la cual contiene Ca en su fórmula elemental. El Ca tiene una intensidad muy alta, en comparación al cobre, generando una confusión en el modelo que resulta en la sobreestimación del mineral asociado a este y por ende que se subestime el cobre al ablacionar ambos minerales juntos. A pesar de esto, el error (e.g., 14%), se consideraría un error aceptable a la escala de lo que se busca en este proyecto,

ya que siempre es preferible que el modelo subestime a que sobreestime el porcentaje existente.

En el caso de la muestra VMC-17, se obtuvo el error relativo aún más bajo que en el caso anterior, obteniendo los resultados más cercanos a los obtenidos mediante QEMSCAN con un error de un 3%, es decir 18% por LIBS vs 19% por QEMSCAN. En esta muestra el modelo subestimó el porcentaje de calcopirita presente, dado que la calcopirita se encuentra distribuida en vetillas de mayor tamaño que en los casos anteriores. Esto nos permite concluir que en el caso de que la mena tenga una textura diseminada, el modelo puede generar una interpretación errónea de la mena, i.e., subestimación o sobrestimación, con el tamaño de *spot* utilizado de 500 μm . En cambio, si la calcopirita se encuentra distribuida en vetillas o cúmulos el modelo entregará valores más precisos al evitar la confusión con elementos de alta intensidad en el punto de ablación.

Finalmente, se puede señalar que las diferencias obtenidas en el modelo (sobrestimación y/o subestimación), en amplia medida, dependen del tamaño del *spot*, ya que pueden ser ablacionadas más de una fase mineral en cada *spot*. Dependiendo de lo que se persigue como finalidad del análisis, se podría reducir el tamaño del *spot*, sin embargo, aunque esto nos entregaría un error relativo más pequeño y mayor definición textural, tendría un mayor tiempo de análisis para una misma superficie. El objetivo de ese estudio, en particular, es la optimización del logueo de sondaje, por lo que se definió un tamaño del *spot* de 500 micras, teniendo en cuenta que produciría un mayor error que un *spot* más pequeño, comprometiendo de esta forma la precisión por la eficiencia del análisis. Cabe considerar que el error relativo obtenido es bajo, comparado con la cuantificación de QEMSCAN el cual tiene un tamaño de *spot* de 5 micras, es decir, 100 veces más pequeño que el *spot* utilizado para nuestro estudio, por lo que la precisión relativa lograda por el modelo generado en este estudio se mantiene dentro de los márgenes aceptables para lograr los objetivos de optimizar y hacer un logueo de sondaje más eficiente con relación al tiempo.

La aplicación del modelo desarrollado en este estudio a la muestra problema VMC-008, generó una imagen mineralógica del trozo de testigo que tiene un porcentaje estimado %v/v de calcopirita de un 3%, entregando una imagen pixelada, pero bastante representativa del taco, en la cual se reconoce en mayor cantidad la anhidrita y las micas blancas, lo cual corresponde con la en la descripción visual del taco. Esto nos permite corroborar que el modelo es capaz de aplicarse a muestras de mayor tamaño, similares a los largos testigos de sondajes analizados en la ruta de caracterización minera. Aunque el modelo entrega un porcentaje que puede estar sobreestimado al estar encontrarse la calcopirita diseminada, este margen de error se ve compensado por la velocidad con la que proporciona los datos. A cambio de la rapidez en la entrega, se sacrifica cierta definición y precisión en los resultados, pero en caso de requerir un porcentaje más preciso, se pueden implementar las soluciones mencionadas anteriormente.

La técnica LIBS-ANN en conjunto con el modelo generado, entregó buenos resultados en la estimación del porcentaje de mena de sulfuro de cobre, calcopirita, considerando que la técnica se realiza en un ambiente no controlado y el tamaño del *spot* entrega una caracterización más rápida del logueo, pero con un error aceptable. Sin embargo, existen soluciones aplicables, para mejorar futuros modelos. Se recomienda la creación de una relación matemática para reducir las señales de los elementos alcalinos térreos de forma que no generen confusión y sean datos más manejables, y otra que pueda amplificar las señales bajas de elementos importantes, como las del S.

5.2 Estimación del porcentaje de calcopirita por LIBS-ANN: Perspectivas, desafíos y posibles soluciones

Si se requiriera un estudio más general, que incluya de toda la mineralogía de la muestra (mena y ganga), sería necesario ajustar el modelo para una estimación precisa de ellos debido a que presentan un mayor error relativo. Los minerales que contienen elementos correspondientes al grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos presentan un desafío para la predicción del modelo. Esto debido a que estos elementos al ser ablacionados, liberan una señal con mayor intensidad en comparación con otros elementos, como los no metálicos o halógenos (i.e., a medida que nos desplazamos a la derecha en la tabla

periódica la señal es menos intensa). Esto se demuestra en las imágenes obtenidas con la sobreestimación de anhidrita, la cual tiende a confundirse con el cuarzo, esto debido a que el criterio para identificar este mineral es la alta intensidad de la señal de Ca, que por ser un elemento alcalinotérreo es muy alta, comparada con la señal de Si, del cuarzo. Además, ya que la señal de S es muy baja no es un buen criterio para mejorar la identificación correcta de la anhidrita. Por lo tanto, si en un punto se ablacionan ambos minerales, el modelo tendrá tendencia a asignar el píxel como anhidrita en vez de cuarzo.

Los mapas mineralógicos presentan una imagen pixelada que muestra la distribución de los minerales presentes, con los límites poco definidos entre ellos, aparentemente bordeados por minerales como la hematita, clorita y pirita cuando estas se encuentran en baja cantidad en la muestra. Sin embargo, esto se debe a un fenómeno provocado por el mismo modelo, denominado “efecto borde”. Al revisar el conteo de píxeles, e.g., en la imagen mineralógica LIBS-ANN de la muestra VMC-017 en la cual se observa un borde de pirita, al verificar el conteo de píxeles, se revela que hay un 0% de pirita en la asignación de clases. Por lo tanto, aunque pueda parecer que el mineral se encuentra en la muestra en los bordes de los minerales, es importante determinar si esto se debe a la presencia real del mineral o es gracias a este efecto.

Las formas geométricas generadas se deben al tamaño del *spot* ablacionado, el cual no permite una mejor definición de las imágenes. En el caso de querer determinar relaciones texturales entre los minerales, sería necesario reducir el tamaño del *spot* y producir más puntos de ablación de forma que minerales cercanos sean correctamente clasificados, y se genere una imagen más parecida a la briqueta ablacionada o a la imagen QEMSCAN.

La creación de este modelo no estuvo exenta de inconvenientes, que pudieran ser considerados en los próximos trabajos o memorias en este tema, especialmente en las áreas de adquisición y procesamiento de datos. Posterior a los análisis exploratorios, debido a la alta intensidad de sus señales el Na dificultaba la correcta interpretación de los datos, por lo que se decidió eliminar este elemento de la matriz. Así también muchas señales características de los elementos se encuentran muy cercanas en los espectros,

lo que llevo a que se trabajara con las señales más intensas, que se seleccionaron con mucho cuidado para evitar posibles confusiones en la posterior clasificación. Debido a las muestras fueron ablacionadas en un ambiente no controlado, cambios ambientales de temperatura y que las muestras fueran medidas distintos días, puede generar variaciones en la intensidad de las señales. Resultando en se vea afectada la física del plasma, e.g., variaciones de temperatura, pueden provocar que la señal de O no sea un buen criterio de para los patrones mineralógicos, ya que al ablacionar la muestra también se ablaciona el oxígeno presente en el aire, provocando que la señal se altere y no sea la correcta. Esto se vio reflejado en la etapa de la selección de píxeles para la calibración, en el cual la muestra VMC-023 presentaba la señal de Cu levemente desplazada con relación a las otras muestras, generando que inicialmente se escogieran los criterios para el Cu en una intensidad sobre 600 cuando el Cu en la muestra se encontraba con un valor máximo de 158, esto produjo que al generar la primera imagen mineralógica del VMC-023 no se observaran píxeles de calcopirita, sin embargo al percatarnos del error los criterios fueron arreglados para entregar la imagen de la Figura 4.10. Esto podría corregirse midiendo las muestras el mismo día, para que la física del plasma no se vea afectada.

La hematita fue uno de los minerales problemáticos para el modelo, ya que sólo una de las muestras de la calibración (VMC-017) presentaba hematita y había muy pocos píxeles disponibles para calibrar correctamente. Además, dado que la señal del O (Fe_2O_3) no era un buen criterio para definir la hematita correctamente, por la presencia del oxígeno ambiental, el único criterio utilizado fue el Fe, lo que causó que el modelo generara confusiones entre este mineral y la pirita (e.g., Muestra VMC-015 no presenta hematita en la imagen QEMSCAN, pero si se observan píxeles clasificados como hematita en la imagen mineralógica de LIBS-ANN). Posibles soluciones para abordar estas problemáticas pueden ser controlar mejor el ambiente durante la adquisición de los datos, como la implementación de un haz de Argón sobre la muestra en el momento de la ablación para evitar la interferencia de la señal de oxígeno ambiental. Esto permitiría utilizar la señal de O como criterio de clasificación y así evitar sobrestimaciones de minerales como la anhidrita o la estimación correcta de hematita y cuarzo.

6. CONCLUSIÓN

Este estudio basado en la creación de un modelo a partir de LIBS-ANN como técnica complementaria de frontera para la optimización de la hoja de ruta minera en la caracterización del logueo de sondaje, permitió la generación de imágenes mineralógicas que entregaron la distribución, en píxeles, de la mineralogía en la superficie de las muestras, permitiendo determinar el porcentaje de la calcopirita (sulfuro de mena de cobre) presente en estas, el cual fue comparado con métodos convencionales como la mineralogía automatizada QEMSCAN. Los resultados generados a partir de esta comparación nos indican que el modelo presenta un error aceptable dentro del objetivo de este estudio, ya que si es cierto podrían realizarse cambios para mejorar la precisión y resolución de las imágenes, cambiando el tamaño del *spot* a uno más pequeño, de manera de obtener un error menor, esto requeriría de una mayor cantidad de tiempo en el análisis, haciendo que sea menos eficiente la descripción mineral (indirecta) del sondaje.

Los análisis espectroscópicos permitieron identificar todas las señales de los elementos de interés presentes en las muestras (e.g., Cu, Fe, S), esta información en conjunto con el análisis de componentes principales permitió la reducción de las señales (en longitudes de onda) de forma de encontrar las más significativas para cada elemento, resultando en la determinación de los elementos químicos presentes en cada píxel de la superficie de la muestra.

Seguidamente, el tratamiento quimiométrico de estos datos condujo a la generación de imágenes de isoconcentración. Esto permitió, por una parte, determinar la distribución de los elementos a lo largo de la muestra y, por otra parte, identificar asociaciones inter-elementales, con las cuales se estimó la ocurrencia de los minerales presentes en la muestra. Este resultado demuestra que es posible determinar la química mineral de manera indirecta a partir tratamiento quimiométrico de los datos LIBS y estimar la posible mineralogía asociada, mediante un tratamiento (visual) de las imágenes.

Para determinar y cuantificar la mineralogía, de manera indirecta, a partir de datos LIBS, en este trabajo se desarrolló un modelo supervisado, basado en redes neuronales, que permitió la generación de imágenes mineralógicas. A partir, del modelo también se pudo cuantificar la calcopirita (cuya estimación es el objetivo principal de esta tesis), con un error aceptable, en relación con los métodos convencionales de mineralogía automatizada. En el caso de la muestra VMC-015 se obtuvo el error más grande de un 50%, debido a la sobrestimación de la calcopirita, al encontrarse de forma diseminada y asociada con cuarzo; mientras que en para las muestras VMC-17 y VMC-023, se obtuvo un error de 3% y 14% respectivamente, lo cual se encontraría dentro del rango de error a partir de una estimación visual. Para la aplicabilidad de este modelo, es importante considerar que el error en la estimación va a estar directamente relacionado con el modo de ocurrencia del mineral a determinar, e.g., diseminado (mayor error en la estimación) vs en veta (menor error). De esta manera, la comparación entre el modelo LIBS-ANN y la mineralogía automatizada validó que es posible una cuantificación mineral aplicando el método LIBS-ANN desarrollado en este trabajo.

Si bien es cierto que el modelo desarrollado cumple con el objetivo de estimar la mena, enfrenta dificultades si se pretendiera detectar minerales de la ganga, sobreestimando minerales que presentan elementos alcalinos o alcalinotérreo (e.g., anhidrita y mica blanca), debido a las intensas señales que estos elementos (e.g., Ca, Na, Al) emiten durante la ablación y subestimando minerales (e.g., pirita o cuarzo) con elementos cuya señal es menos intensa (e.g., Si, Fe) en comparación con los alcalinotérreo. La distribución textural de los minerales también sería un factor importante en el error relativo obtenido, siendo mayor cuando los minerales se encuentran diseminados y más bajos cuando éstos se encuentran en vetillas o cúmulos. Lo anterior se condice con el tamaño del *spot* de ablación escogido, ya que si tenemos minerales juntos (de forma diseminada) el mineral que tenga un elemento con una señal más intensa producirá confusión en el modelo, que llevará a la sobreestimación de este mineral. (e.g., el caso de la calcopirita diseminada junto al cuarzo en la muestra VMC-015; o el caso de la sobre estimación de anhidrita en la mayoría de las muestras).

Las imágenes mineralógicas generadas por LIBS-ANN muestran una distribución pixelada de los minerales presentes, con bordes poco definidos y que no representan a cabalidad el detalle de las relaciones texturales entre los minerales, ello sumado a la existencia de un fenómeno visual llamada “efecto borde”, el cual puede generar confusión al observar las imágenes mineralógicas, ya que los bordes se encuentran coloreados con minerales que no necesariamente se encuentran presentes en el conteo de los píxeles. A pesar de esto, las imágenes obtenidas entregan una buena representación visual de la distribución de los minerales ablacionados en cada muestra, con mayor rapidez y sin necesidad de preparar las muestras, entregando resultados aceptables y más eficientes comparado a los métodos convencionales.

La ausencia de control ambiental durante la adquisición de datos, provocó diferencias en la física del plasma, desplazando levemente señales importantes para la selección correcta de ellos píxeles mineralógicos. Causando además interferencias en la señal de oxígeno presente en la muestra, por la presencia de oxígeno ambiental, impidiendo que este fuera un buen criterio para clasificar píxeles que incluyeran este elemento (e.g., hematita).

Posibles soluciones para mejorar estos desafíos analíticos incluyen un control más riguroso del entorno durante la adquisición de datos para reducir la interferencia de elementos ambientales en las señales, como la medición de las muestras en el mismo día, la implementación de un haz de Argón durante la ablación, o la creación de alguna relación matemática para reducir las señales de manera que se reduzca la confusión del modelo con señales muy altas. Estas mejoras podrían potencialmente mejorar la precisión y confiabilidad del modelo para identificar minerales.

En cualquier caso, para el propósito de estimar el mineral de interés económico, el cobre tiende a ser un buen criterio clasificador, ya que su señal no sufre de grandes interferencias, permitiendo un cálculo relativamente preciso, en comparación a otros minerales. Es importante recordar que este error obtenido en el caso de la mena es un error esperado, debido a que es el costo de utilizar un *spot* más grande y así realizar

cálculos con mayor rapidez, ya que el fin es optimizar el logueo de sondajes, pero si se deseara obtener una mejor definición se recomienda probar con un *spot* más pequeño y trabajar con un sistema que considere la confusión que genera en el modelo los elementos altamente sensibles como el Ca y poco sensibles como el S.

Con esto en mente, el modelo creado en combinación de datos LIBS y el tratamiento quimiométrico usando redes neuronales (ANN) es una buena herramienta complementaria para la hoja de ruta minera en el campo del logueo de sondajes, ya que entrega resultados con un error aceptable, con mayor rapidez que los métodos convencionales y optimizando el proceso de forma automatizada, el cual puede estar aún en etapas de desarrollo y puede seguir perfeccionándose.

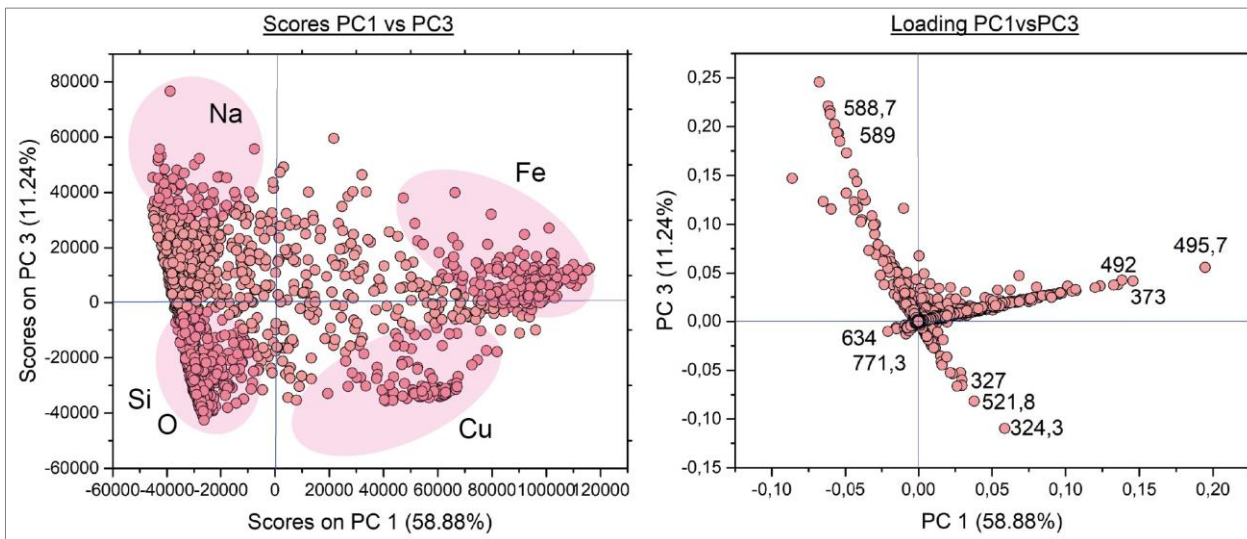
7. REFERENCIAS

- Aldabas-Rubira, E. (2002). Introducción al reconocimiento de patrones mediante redes neuronales. *IX Jornades de Conferències d'Enginyeria Electrònica del Campus de Terrassa, Terrassa, España*.
- Butcher, A., Helms, T., & Gottlieb, P. (2011). Advances in the quantification of gold deportment by QemSCAN.
- Castellanos, O., Ríos, C. A. . (2005). EPMA: MICROSONDA ELECTRÓNICA; PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, 2(6), 2.
- Cavanillas López, S. (2014). *Desarrollo de metodologías y herramientas quimiométricas para el tratamiento de datos electroquímicos no lineales. Aplicación a sistemas de interés biológico y medioambiental* Universitat de Barcelona]. Universitat de Barcelona.
- El Haddad, J., Villot-Kadri, M., Ismaël, A., Gallou, G., Michel, K., Bruyère, D., Laperche, V., Canioni, L., & Bousquet, B. (2013). Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79-80, 51-57.
- Ghorbani, Y., Nwaila, G. T., Zhang, S. E., Bourdeau, J. E., Cánovas, M., Arzua, J., & Nikadat, N. (2023). Moving towards deep underground mineral resources: Drivers, challenges and potential solutions. *Resources Policy*, 80.
- Goodall, W. R., Scales, P. J., & Butcher, A. R. (2005). The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterisation of visible gold in complex ores. *Minerals Engineering*, 18(8), 877-886.
- Gy, P. (2004). Sampling of discrete materials—a new introduction to the theory of sampling: I. Qualitative approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74(1), 7-24.
- Harmon, R., Lawley, C., Watts, J., Harraden, C., Somers, A., & Hark, R. (2019). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy—An Emerging Analytical Tool for Mineral Exploration. *Minerals*, 9(12).
- Harmon, R. S., & Senesi, G. S. (2021). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – A geochemical tool for the 21st century. *Applied Geochemistry*, 128, 104929.
- Helland, I. (2006). Partial Least Squares Regression. In *Encyclopedia of Statistical Sciences*.
- Herreyre, N., Cormier, A., Hermelin, S., Oberlin, C., Schmitt, A., Thirion-Merle, V., Borlenghi, A., Prigent, D., Coquidé, C., Valois, A., Dujardin, C., Dugourd, P., Duponchel, L., Comby-Zerbino, C., & Motto-Ros, V. (2023). Artificial neural network for high-throughput spectral data processing in LIBS imaging: application to archaeological mortar [Article]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(3), 730-741.
- Hervé, A. (2003). Partial Least Squares (PLS) Regression.
- Jolivet, L. (2019). Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochimica Acta Part B*, 151, 41-53.
- Li, L.-N., Liu, X.-F., Yang, F., Xu, W.-M., Wang, J.-Y., & Shu, R. (2021). A review of artificial neural network based chemometrics applied in laser-induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 180, 106183.

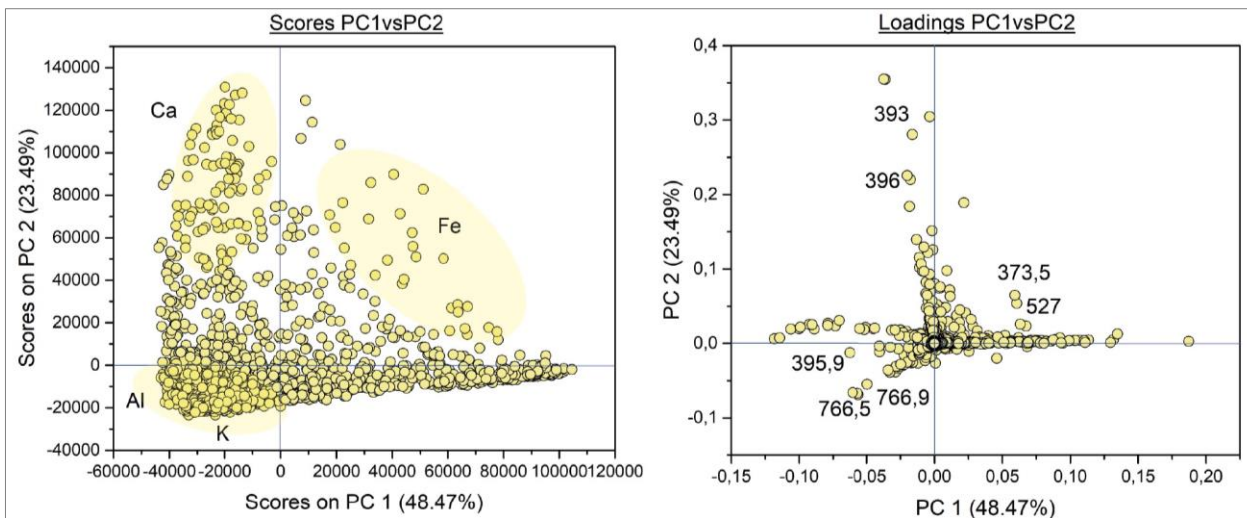
- Miliszkievicz, N., Walas, S., & Tobiasz, A. (2015). Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(2), 327-338.
- Moncayo, S., Duponchel, L., Mousavipak, N., Panczer, G., Trichard, F., Bousquet, B., Pelascini, F., & Motto-Ros, V. (2018). Exploration of megapixel hyperspectral LIBS images using principal component analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2), 210-220.
- Noll, R., Fricke-Begemann, C., Connemann, S., Meinhardt, C., & Sturm, V. (2018). LIBS analyses for industrial applications – an overview of developments from 2014 to 2018. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(6), 945-956.
- Northey, S., Mohr, S., Mudd, G. M., Weng, Z., & Giurco, D. (2014). Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining. *Resources, Conservation and Recycling*, 83, 190-201.
- Olver, F., Lozier, D., Boisvert, R., & Clark, C. (2010). Whittaker function. In *NIST Handbook of Mathematical Functions*. Cambridge University Press.
- Pérez Guerrero, J. (2020). Redes recurrentes.
- Sanchez, L. R., C.; Pavez, L. (2016). *Perforación Diamantina* INSTITUTO PROFESIONAL AIEP DE LA UNIVERSIDAD ANDRES BELLO]. Sede San Joaquín, Santiago, Chile.
- Sandoval-Muñoz, C., Velásquez, G., Álvarez, J., Pérez, F., Velásquez, M., Torres, S., Sbarbaro-Hofer, D., Motto-Ros, V., & Yáñez, J. (2022). Enhanced elemental and mineralogical imaging of Cu-mineralized rocks by coupling μ -LIBS and HSI. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(10), 1981-1993.
- Santos, Tarelho, D. G., Krug, L. V., Milori, F. J. B. P., Débora Marcondes., Neto, M., & Junior, L. V., Nilson Carlos. (2014). Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - fundamentos, aplicações e perspectivas.
- Schipper, B. W., Lin, H.-C., Meloni, M. A., Wansleeben, K., Heijungs, R., & van der Voet, E. (2018). Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resources, Conservation and Recycling*, 132, 28-36.
- Schulz, B., Sandmann, D., & Gilbricht, S. (2020). SEM-Based Automated Mineralogy and Its Application in Geo- and Material Sciences. *Minerals*, 10.
- Wang, W., Li, S., Qi, H., Ayhan, B., Kwan, C., & Vance, S. (2014, June). Revisiting the preprocessing procedures for elemental concentration estimation based on chemcam libs on mars rover. In *2014 6th workshop on hyperspectral image and signal processing: Evolution in remote sensing (WHISPERS)* (pp. 1-4). IEEE.

Anexo 1. Resultados PCA

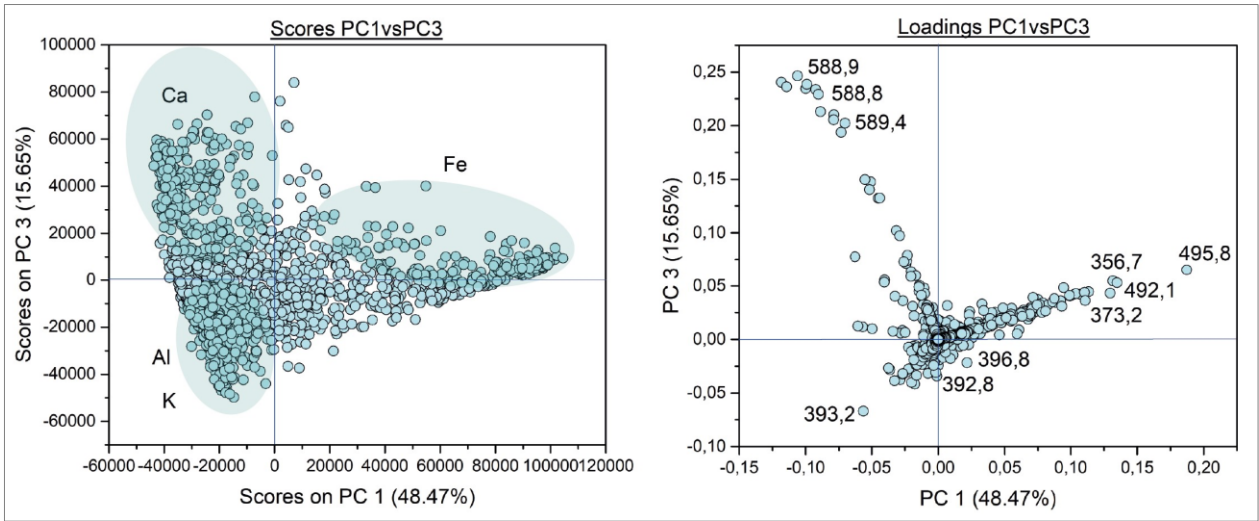
VMC-23 PC1vsPC3



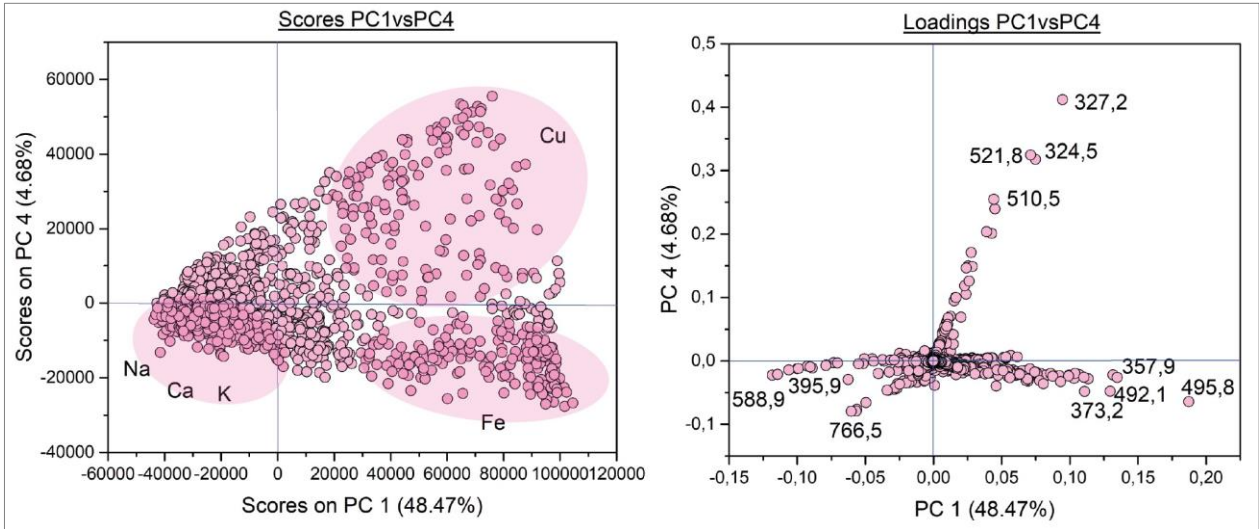
VMC-15 PC1vsPC2



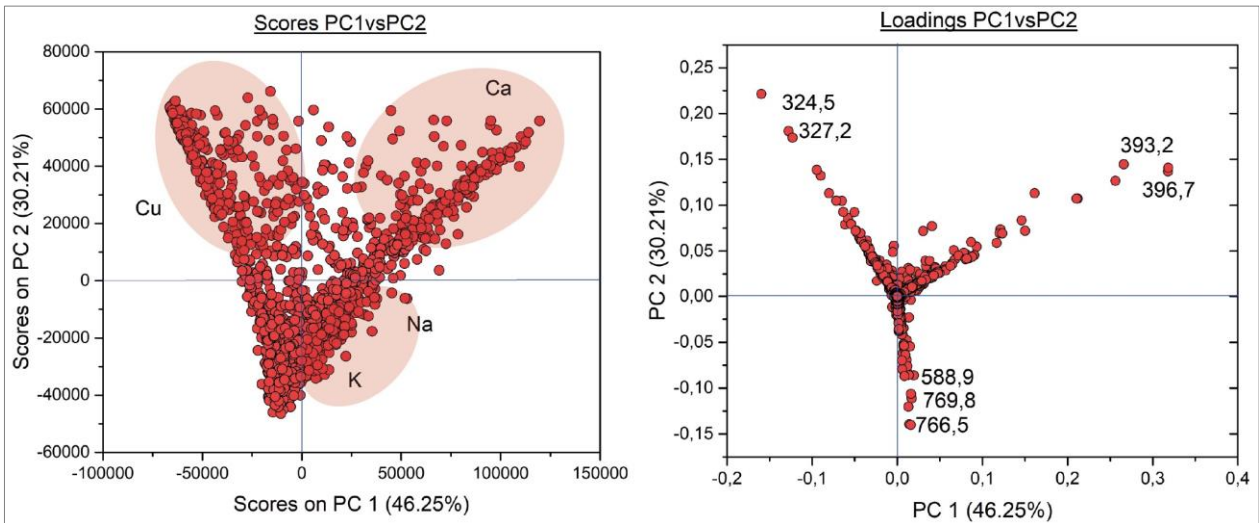
VMC-15 PC1vsPC3



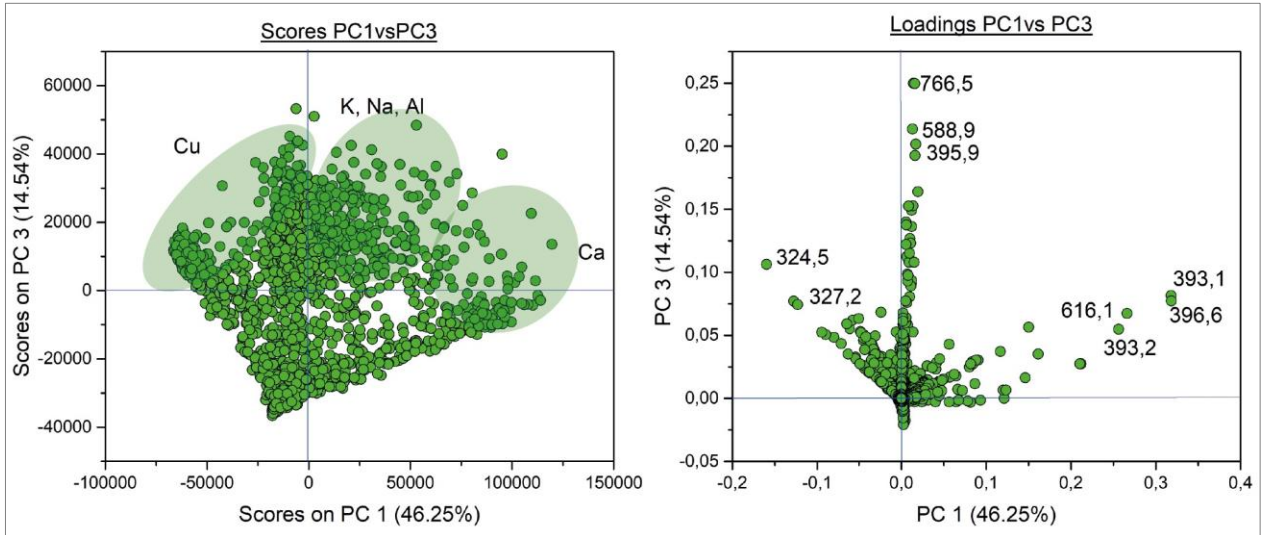
VMC-15 PC1vsPC4



VMC-17 PC1vsPC2



VMC-17 PC1vsPC3



VMC-17 PC1vsPC4

