



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO CIENCIAS DE LA TIERRA



EVALUACIÓN DE LA APLICABILIDAD DE LA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS), PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLIBDENITA (MoS₂) EN TESTIGOS DE PERFORACIÓN.

Memoria para optar al Título de Geólogo

Iván Patricio Arévalo Rossel

Profesor Patrocinante: Dr. Jonnathan Eduardo Álvarez Fuentes

Profesores Comisión: Dr. German Enrique Velásquez Acosta

MsC. Abraham Elías González Martínez

Concepción, 2023

Esta memoria fue patrocinada por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), en colaboración con la Facultad de Ciencias Químicas. 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.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	
RESUMEN.....	
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades del molibdeno.....	1
1.3. OBJETIVOS.....	5
1.3.1. Objetivo General.....	5
1.3.2. Objetivos Específicos.....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Caracterización Operacional.....	6
2.1.1. Descripción visual.....	6
2.1.2. Microscopia óptica.....	6
2.1.3. QEMSCAN: Mineralogía Automatizada y cuantificación mineral.....	8
2.1.4. Química mineral, definición.....	9
2.1.5. Ventajas y Limitaciones.....	10
2.2. Propuesta.....	10
2.2.1. LIBS como técnica analítica.....	11
2.3. Aplicaciones de la técnica LIBS.....	13
2.3.1. Arqueología, Industria, Biomédica.....	13
2.3.2. Geociencias.....	14
2.3.3. Aplicación de técnicas combinadas utilizando LIBS.....	14
2.3.4 Tratamiento de Datos mediante técnicas quimiométricas.....	15
3. METODOLOGÍA Y MATERIALES.....	17
3.1 Caracterización convencional.....	17
3.1.1 Descripción petrográfica.....	17
3.1.2 Caracterización mediante mineralógica automatizada.....	18
3.2 Caracterización mineraloquímica mediante LIBS.....	18
3.2.1 Adquisición de los datos.....	19
3.2.2 Tratamiento de datos y uso de técnicas quimiométricas.....	20
4. RESULTADOS.....	29
4.1. Caracterización mineral operacional.....	29
4.1.1. Caracterización mineral visual y petrográfica.....	29

4.1.2. Caracterización mineralógica automatizada mediante QEMSCAN.....	36
4.2. Caracterización mineral indirecta de frontera por LIBS.....	42
4.2.1 Análisis espectroscópico.....	42
4.2.2 Análisis de Componentes Principales (PCA).....	44
4.2.3 Imágenes de iso-concentración.....	45
4.2.4 Calibración y validación del modelo para mineralogía indirecta mediante LIBS.	49
5. DISCUSIÓN.....	55
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
REFERENCIAS.....	66
ANEXOS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Ilustración explicativa del proceso de logueo y escalamiento de la descripción mineral.	3
Figura 2.1: A. Preparación de briqueta. B. Cortes transparentes de secciones de rocas. Extraído del sitio web GEA (https://www.institutogea.cl/portfolio/taller-de-cortes/ , 2023).	7
Figura 2.2: Análisis mineral mediante microscopio óptico. Extraído del sitio web GEA. (https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-de-microscopia-optica/ , 2023).	7
Figura 2.3: A. Equipo de mineralogía automatizada QEMSCAN. B. Sistema de Portamuestra. Extraído del sitio web GEA. (https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-de-microscopia-electronica-qemscan/ , 2023).	9
Figura 2.4: Microsonda electrónica. Extraído del sitio web GEA. (https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-microsonda-electronica/).	10
Figura 2.5: Representación gráfica de la interacción láser-material. Extraído (Harmon & Senesi, 2021).	12
Figura 2.6: Configuración convencional de un sistema LIBS utilizado para el análisis químico.	13
Figura 3.1: A. Fotografía de Moly-1. B. Fotografía Moly-2. C. Fotografía Moly-3.	17
Figura 3.2: Configuración equipo LIBS. A) 1. Cabezal láser. 2. Beam Expander. 3. Colimador. 4. Espejo de 45° de inclinación. 5. Espectrómetro. B) 6. Espejo parabólico perforado. 7. Laser de referencia 8. Cámara RGB. 9. Plataforma de desplazamiento automática (step-motor) X-Y-Z. Equipo se encuentra montado sobre una mesa óptica.	19
Figura 3.3: Imágenes ópticas de los especímenes seleccionados. De izquierda a derecha: Moly-1, Moly-2 y Moly-3.	20
Figura 3.4: Ejemplo de un espectro LIBS sumado. Señales en el rango de 200-950 nm. (Moly-1).	21
Figura 3.5: Espectros de emisión LIBS de estándares metálicos (Si, Mo, Cu, Al).	22
Figura 3.6: Espectro sumado muestra Moly-1, con variables reducidas (395 variables). ...	23
Figura 3.7: Área bajo la curva de la señal LIBS de molibdeno (379.2-380.0 nm).	24
Figura 3.8: Esquema del proceso quimiométrico de reducción de variables y obtención de matriz de modelamiento.	27
Figura 3.9: Gráfico de porcentajes de pixeles empleados para los sets de calibración, validación y testeo del modelo.	28
Figura 4.1: Esquema explicativo de cómo se realizaron los cortes transparentes pulidos a partir de las briquetas.	30
Figura 4.2: A-B. Microfotografía de un cristal de molibdenita (Moly) y pirita (Py) en Nícoles Paralelos (NP) y Cruzados (NC) respectivamente. C-D. Microfotografía de molibdenita (Moly), hematita (Hem), calcopirita (Ccp) y covelina (Cv) en Nícoles Paralelos (NP) y Cruzados (NC) respectivamente. E-F. Microfotografía de molibdenita (Moly) y magnetita (Mgt) en Nícoles Paralelos (NP) y Cruzados (NC) respectivamente.	32
Figura 4.3: A. Microfotografía de cristales de alunita (Aln) en NC. B. Microfotografía de pirofilita (Prf) en NC. C. Microfotografía de biotita secundaria (Bt) en NC. D. Microfotografía de arcillas amorfas (Arc) en NC. E. Microfotografía sericita (Ser) en NC. F. Microfotografía de muscovita (Msc) en NC.	33

Figura 4.4: A. Microfotografía (NP) de molibdenita en contacto con pirita y hematita. B. Microfotografía (NP) de molibdenita en intercrecimiento con pirita.	34
Figura 4.5: Fotografías de briquetas pulidas con las áreas de molibdenita demarcadas. A. Moly-1. B. Moly-2. C. Moly-3.	35
Figura 4.8: Análisis espectroscópico de las señales de emisión LIBS, obtenidos para las muestras Moly-1 (A), Moly-2 (B) y Moly-3 (C).	43
Figura 4.9: Gráfico de loadings y scores para los PC1 vs PC2 de la muestra Moly-1.	45
Figura 4.10: Imágenes de iso-concentración para las muestras Moly-1, Moly-2 y Moly-3.	48
Figura 4.11: Imágenes mineralógicas, generada mediante el modelo LIBS-ANN. A. Moly-1. B. Moly-2. C. Moly-3.	54
Figura 5.1: Comparación de las imágenes resultado de la caracterización visual, QEMSCAN y LIBS-ANN. A. Moly-1, B. Moly-2, C. Moly-3.	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Valores y colores de clase definidos para cada fase mineral.	26
Tabla 2: Porcentaje en área superficial de minerales presentes en briquetas Moly-1, Moly-2 y Moly-3.	29
Tabla 3: Porcentaje en área superficial de minerales presentes en cortes transparentes Moly-1, Moly-2 y Moly-3.	30
Tabla 4: Porcentaje de minerales presentes en briquetas Moly-1, Moly-2 y Moly-3 según QEMSCAN.....	41
Tabla 5: Resultados obtenidos del PCA para la muestra Moly-1.....	44
Tabla 6: Matriz de confusión para el set calibración / validación (80%) del modelo generado mediante ANN.....	49
Tabla 7: Matriz de confusión del set de testeo (20%) del modelo generado mediante ANN.	50
Tabla 8: Porcentaje (%v/v) de minerales presentes en las muestras Moly-1, Moly-2 y Moly-3 obtenido mediante LIBS-ANN.....	55
Tabla 9: Error relativo (%) obtenido mediante la descripción petrográfica.	55
Tabla 10: Error relativo (%) obtenido mediante LIBS-ANN.....	55

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Tablas con resultados obtenidos del PCA para Moly-2 y Moly-3 respectivamente.	68
Anexo 2: Gráficos de loadings y scores para muestras Moly-1, Moly-2 y Moly-3 respectivamente.	68

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, agradecer a los profesores Jonnathan Álvarez y Germán Velásquez por su gran disposición durante todo el transcurso de la memoria, siendo increíbles orientadores y preocupados por mi aprendizaje.

Agradezco a los integrantes del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) y de la Facultad de Cs. Químicas que ayudaron con el equipo técnico y profesional para realizar los análisis y hacer un entorno grato. También al Departamento de Cs. de la Tierra, donde me formé como profesional y a todos los miembros de esta, en especial a los profesores Fernanda Álvarez, Oscar Figueroa, Abraham González, Arturo Quinzio y Andrés Tassara por su labor educativa y trato a nivel humano con los estudiantes.

A mis padres Iván Arévalo Vilugrón y Patricia Rossel Marchant por estar siempre para mí, inculcándome valores y el interés por aprender y conocer el mundo. Agradezco a mi familia cercana que siempre han estado presentes y ayudándome. Mis tíos Luz Arévalo y Víctor Saavedra y primos Cristóbal Saavedra, Viviana Saavedra, Pablo Saavedra y Celeste Arévalo quien fue la primera persona que me habló de la carrera de Geología.

A mis amigos Matías Moreno, Felipe Hernández, Nicolás Arredondo, Dydier Santuber, Dunkan Santuber, Yared Órdenes, Camilo Ramírez, Lizette Sepúlveda, Yanira Cid, Nicolás Bravo, Jean Franco Ruiz, Patricio Ruiz, Marta Lagos, Andrea Lagos, Erwin Hödl, Andrés Parra, Sebastián Retamal, Camila Navarrete, Carolina Catalán, Jorge Aguayo, Catalina Morales, Rodolfo Cortés y Matías Carrasco que han estado tanto en los buenos como en los malos momentos, cuyas charlas y paseos han sido muy importantes para mí.

Gracias a todas estas personas soy lo que soy hoy en día, y los tendré siempre en mi memoria.

FINANCIAMIENTO.

Este trabajo de memoria fue financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile (ANID), a través del proyecto FONDECYT INICIACIÓN N°11230695.

RESUMEN.

La exploración minera es una de las etapas más importantes, largas y costosas del proceso de valorización de un depósito mineral. La minería del cobre y el molibdeno no están exentos de estos desafíos, requiriendo de profesionales competentes y metodologías analíticas capaces de abarcar los kilométricos sondajes. Los protocolos de operación convencional para la caracterización mineralógica de la roca extraída se definen como “logueo de sondaje” y es aquí donde el geólogo realiza una descripción visual de las rocas extraídas valorando su litología y soporta analíticamente su trabajo mediante el uso de la microscopía electrónica automatizada (e.g. QEMSCAN), entre otros. Sin embargo, esta labor requiere de un tiempo importante y puede verse afectada en términos de reproducibilidad por diferentes factores humanos y/o litológicos. Además, no es posible valorar la totalidad de los testigos de sondaje extraídos, por lo que es sumamente complejo extraer información precisa.

La espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS), es una técnica analítica de emisión atómica prometedora, que ha sido una importante protagonista en los avances tecnológicos en el análisis químico de sólidos. Las principales ventajas de utilizar LIBS en la caracterización de testigos de sondaje es la mínima o nula preparación de muestra, poder analizar secciones mayores del testigo de sondaje, valorar elementos livianos como el hidrógeno y ser una herramienta robusta no dependiente de un control significativo del ambiente de medición.

El presente trabajo, propone una vía alternativa para la caracterización mineraloquímica de los testigos de sondaje obtenidos desde un yacimiento pórfido Cu-Mo utilizando LIBS. Para ello, se implementó un sistema capaz de analizar directamente la superficie de un corte de roca e implementar técnicas quimiométricas para desarrollar un modelo multivariante basado en redes neuronales artificiales (ANN) que permita estimar la mineralogía de la muestra, focalizándose en el mineral de mena molibdenita y minerales asociados a la ganga como la pirita, cuarzo, aluminosilicatos entre otros. Los resultados obtenidos mediante LIBS-ANN fueron comparados con el método gold estándar QEMSCAN, pudiendo caracterizar la molibdenita con errores relativos entre un 6.7 - 19%, además de los minerales de ganga como pirita entre 12 - 56%, cuarzo entre 0 - 88%, aluminosilicatos entre 1.1 - 33% y oxi-hidróxidos de Fe entre 11 - 32%.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Generalidades del molibdeno.

El molibdeno (Mo) es un metal gris plateado que se encuentra generalmente en los yacimientos de pórfidos de cobre-molibdeno (Cu-Mo), hospedado en la molibdenita (MoS_2) como principal mineral de mena; por lo que es habitual considerar el molibdeno como un subproducto de las operaciones de extracción de cobre. Además, la molibdenita puede albergar en su estructura cristalina varios elementos de interés económico como renio (Re), tungsteno (W), plata (Ag) y oro (Au) (Ciobanu et al., 2013). La oferta mundial de molibdeno creció 3,1% el 2020, alcanzando los 273,1 miles de toneladas, empujada esencialmente por el fuerte incremento de la producción secundaria, proveniente de la minería del cobre (COCHILCO, 2021). La producción primaria se vio afectada negativamente por recortes de producción, detenciones por la crisis sanitaria del Covid-19 e inundaciones en China, mientras que la secundaria tuvo un fuerte impulso gracias a mejores leyes y optimizaciones operacionales en el yacimiento Bingham Canyon, y al aumento de producción de Chuquicamata (EMR, 2021). En 2020, la industria del molibdeno en Chile generó un total de 1220 millones de dólares, siendo el tercer recurso mineral más exportado después del cobre y el hierro. Chile, produjo alrededor de 59 mil toneladas en 2020, lo que representa una participación en el mercado mundial del 20%.

El molibdeno tiene múltiples aplicaciones, principalmente para obtener aleaciones utilizadas en la producción de aceros, piezas electrónicas y automóviles. También se utiliza como parte de revestimientos, pigmentos o pinturas de la industria química, así como en la fabricación de catalizadores para la industria petrolera. Es la última de estas actividades, con la que mantiene una estrecha relación demanda/precio, donde una mayor demanda de crudo requiere un mayor suministro de molibdeno, lo que ha significado en los últimos años un aumento en el precio de este metal debido a un mayor requerimiento del petróleo como consecuencia de la crisis sanitaria (Donoso & Garay, 2023).

Actualmente el precio de venta del Mo bordea los 19,4 US\$/lb (COCHILCO, 2021), y siendo Chile el segundo productor mundial de molibdeno, resulta indispensable contar con métodos de prospección y caracterización más eficaces para determinar posibles reservas que puedan ser explotables.

1.2. Planteamiento del problema.

La exploración de nuevos yacimientos y la valoración de su potencial económico es un proceso complejo, costoso y que requiere una gran cantidad de tiempo. La sola aprobación de un proyecto de exploración puede tardar hasta más de 3 años. Una vez aprobado, el análisis de testigos de sondaje es la actividad que requiere más tiempo, esto, debido a que los protocolos y mecanismos de caracterización mineral de hoy en día conllevan plazos de ejecución más largos que los tiempos requeridos por la demanda.

El protocolo operacional para caracterizar la roca obtenida desde la perforación se conoce como “logueo de sondaje”, lo cual consiste en una descripción mineral de la roca extraída por parte de un geólogo especialista y una valoración estimativa de la concentración de los minerales de interés económico, definidos como “mena”, y los minerales accesorios, definidos como “ganga”. Además de los tiempos requeridos por el geólogo para llevar a cabo esta valoración, esta metodología puede resultar no 100% reproducible entre un sondaje y otro, esto por razones como: complejidad y variabilidad en la litología, estado de la mineralogía de alteración sumado a la dependencia del factor humano, ya que se deben analizar miles de metros de sondaje, en jornada de turnos, afectado por la inexperiencia o fatiga del profesional. Una descripción visual para 1000 metros de perforación puede suponer para el geólogo aproximadamente 100 horas de trabajo. Posterior a esto y dependiendo de las características observadas en el testigo, se realiza la toma de especímenes cada ~ 5 metros con el fin de realizar briquetas pulidas ($1000\text{m} / 5\text{m} = 200$ briquetas), las cuales tienen por objetivo la caracterización vía microscopio petrográfico. Considerando que una briketa tiene medidas aproximadas de 5 cm x 2 cm, esto permitiría caracterizar aproximadamente sólo 100 metros de un total de 1000 metros, lo cual representa un 10% de la perforación (Fig.1).

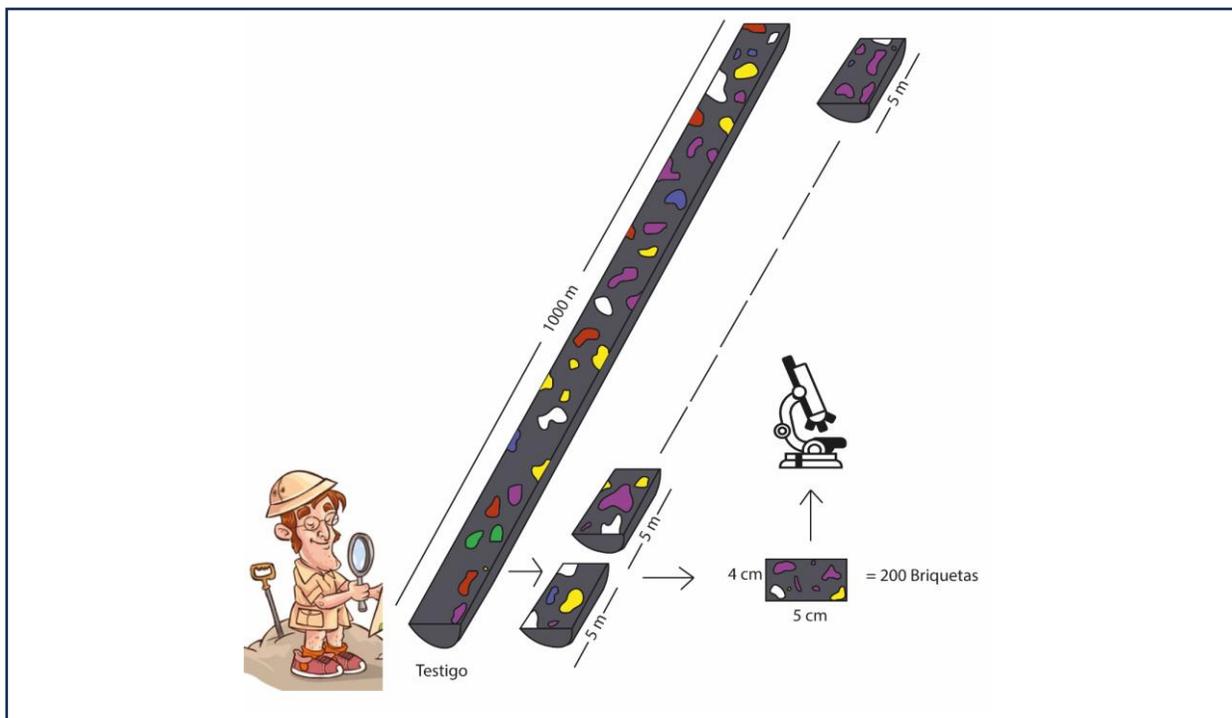


Figura 1.1: Ilustración explicativa del proceso de logeo y escalamiento de la descripción mineral.

Adicionalmente, la caracterización operacional incluye análisis químicos en roca total. Estos ensayos requieren tratamientos y procedimientos demorosos, además de generar residuos nocivos para el medio ambiente, produciendo costos monetarios elevados para la cadena de valor minero. Por estas razones se persigue el desarrollo de técnicas complementarias que sean más eficaces para la caracterización mineraloquímica, con un mejor nivel de precisión, que generen un menor impacto ambiental, sistematizables y de costos menos elevados, en comparación con los protocolos y metodologías convencionales.

En la industria minera nacional, la herramienta considerada como “Gold Standard” para la caracterización y cuantificación mineral es la Evaluación Cuantitativa de Materiales mediante Microscopio Electrónico de Barrido (QEMSCAN), el cual corresponde a un microscopio electrónico de barrido adaptado para medir la variabilidad mineralógica, basándose en la química a una escala micrométrica (SGS; Vallalta, 2019). Su tecnología flexible ha sido utilizada con éxito para materias primas diferentes, como metales preciosos y metales comunes, arenas minerales y minerales industriales. Sin embargo, como en todo procedimiento analítico, existen limitantes operacionales. Los análisis requieren un ambiente controlado (vacío), la preparación de cada muestra es demorosa, así como el

tiempo de análisis (5 - 8 horas por muestra), el tratamiento de datos y el alto costo asociado a la expertiz del profesional a cargo. Considerando el ejemplo de las briquetas realizadas a los 1000 metros de testigo (Fig.1), en términos de tiempo, de las 200 briquetas sólo se analiza ~ 10% de estas y supondría una demora de ~80 horas. Ante estas problemáticas ha surgido como alternativa, la utilización de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para la caracterización mineraloquímica, la cual se presenta como una solución innovadora, manteniendo la eficiencia en la caracterización mineral y la distribución espacial de elementos químicos, dentro de una muestra de roca, como los testigos de perforación.

La técnica de LIBS consiste en un láser pulsado de alta intensidad, que es enfocado sobre la superficie de un material, generando un micro-plasma compuesto por átomos e iones excitados electrónicamente. Cuando estos átomos vuelven a su estado base, emiten longitudes de onda características de los elementos químicos que componen la muestra ablacionada (Moncayo et al., 2018) . La emisión resultante es recolectada y guiada hasta un espectrómetro, óptico que genera un espectro de emisión atómica el cual representa la composición elemental de la muestra. Autores han demostrado que LIBS es capaz de alcanzar sensibilidades a escala de partes por millón (ppm) e incluso partes por billón (ppb)(Sandoval-Muñoz et al., 2022). Bajo una configuración determinada y con ciertas características, existe la posibilidad de generar imágenes de distribución multielementales, con resolución micrométrica, permitiendo así el reconocimiento de la mineralogía de los especímenes (Sandoval-Muñoz et al., 2022). La técnica LIBS en comparación con los métodos convencionales, de caracterización de muestras de sondaje, resulta en una tecnología mucho más atractiva, ya que es posible montar dispositivos in situ, con una velocidad de análisis más rápida y sin necesitar tratamiento previo de muestras(Moncayo et al., 2018).

Este trabajo busca evaluar la aplicabilidad de la técnica LIBS en la caracterización de molibdenita en testigos de sondajes, comparando los resultados con la caracterización mineral visual y petrográfica convencional, además del método Gold Standard: QEMSCAN. Para realizar esta prueba de concepto se utilizarán especímenes de depósito desconocido que presentan molibdenita, a las cuales se les determinará su porcentaje (modal y en peso) mediante estos métodos., i.e. petrografía convencional, QEMSCAN y LIBS. De esta forma, como hipótesis de trabajo se persigue evaluar si los resultados obtenidos mediante LIBS determinan correctamente las fases minerales correspondientes a la mena (molibdenita) y

ganga, comparando con los métodos convencionales y operacionales. Resultados favorables de este trabajo, permitirían proponer LIBS como una técnica complementaria en la caracterización mineral y logueo de sondajes, promoviendo una nueva herramienta en términos de exploración y producción para el negocio minero.

1.3. OBJETIVOS.

1.3.1. Objetivo General.

Evaluar el potencial de la técnica LIBS en la caracterización mineraloquímica de sulfuros de mena de molibdeno.

1.3.2. Objetivos Específicos.

1. Caracterizar la mineralogía de mena en especímenes de testigos de perforación, mediante microscopía óptica y QEMSCAN.
2. Realizar la caracterización mineraloquímica indirecta mediante LIBS y métodos multivariados.
3. Diferenciar entre mineral de mena y minerales de ganga mediante LIBS.
4. Validar la caracterización mineraloquímica indirecta, contrastándola con la caracterización estándar: microscopía óptica y QEMSCAN.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Caracterización Operacional.

Dentro de la planificación minera se deben de tomar los protocolos y mecanismos necesarios que supongan en un desarrollo económicamente rentable en cuanto a la extracción de recursos, es así como una correcta caracterización mineralógica y química del depósito supondrá a niveles operacionales unos de los aspectos más importantes. Por esta razón es que en un inicio del desarrollo de la exploración se realizan sondajes con el fin de muestrear porciones cilíndricas de roca denominadas testigos, estos son cortados, tal que se tienen 2 mitades proporcionales, donde una será guardada y preservada y la otra será sometida a distintos tipos de análisis para determinar la presencia de minerales que resulten de interés; proceso operacional que recibe el nombre de “*logueo*”.

2.1.1. Descripción visual.

Como primera etapa de la caracterización el geólogo se encarga de hacer la descripción visual de cada metro de testigo de sondaje, identificando de esta manera los minerales que brindan un beneficio económico o de mena, y también los minerales de ganga, aquellos que no presentan un valor importante o que su aprovechamiento es muy costoso. Esta caracterización de la mena y ganga de un yacimiento es relevante a la hora de definir el potencial económico bruto de este, así como valorar los desafíos del procesamiento geo-metalúrgico.

2.1.2. Microscopía óptica.

Finalizada la descripción visual, se procede a la identificación vía microscopía óptica. Para esto se deben realizar cortes transparentes, pulidos y briquetas de secciones que sean representativas de los testigos (Fig. 2.1), para no sobreestimar ni subestimar los recursos. Los pulidos y briquetas son analizados por medio de luz reflejada, para determinar minerales opacos de interés y una estimación visual de estos (Fig. 2.2). Se realiza con este tipo de luz ya que permite la iluminación de los minerales metálicos los cuales son opacos.

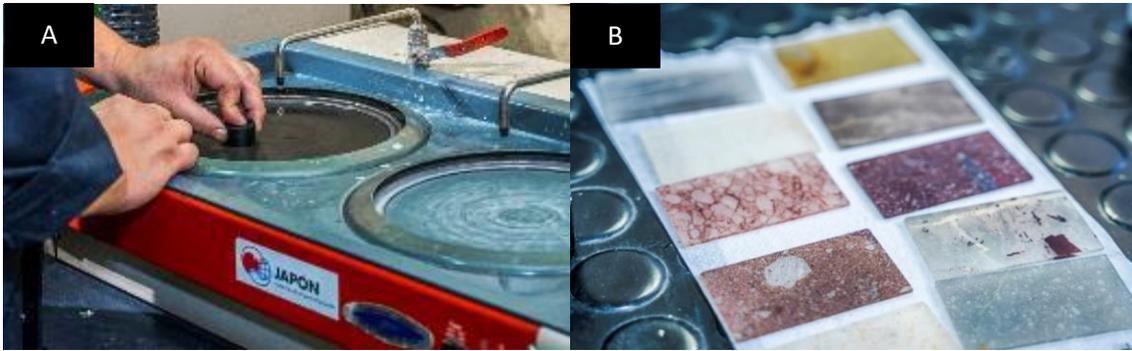


Figura 2.1: A. Preparación de briqueta. B. Cortes transparentes de secciones de rocas. Extraído del sitio web GEA (<https://www.institutogea.cl/portfolio/taller-de-cortes/>, 2023).



Figura 2.2: Análisis mineral mediante microscopio óptico. Extraído del sitio web GEA. (<https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-de-microscopia-optica/>, 2023).

2.1.3. QEMSCAN: Mineralogía Automatizada y cuantificación mineral.

La primera etapa de *logueo* es sumamente dependiente del ser humano, por lo que está supeditada a errores propios del profesional basados en la experiencia y expertiz, como también la fatiga producida por la propia jornada laboral, provocando sesgos en las determinaciones. Por estas razones, sumado a la necesidad de análisis más meticulosos requeridos por la industria, es que técnicas analíticas instrumentales para cuantificación mineral asumen protagonismo. En la industria mineral, las técnicas “Gold Standard” para la cuantificación mineral corresponden a las de mineralogía automatizada, como por ejemplo la Evaluación Cuantitativa de Minerales Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (QEMSCAN) (Fig. 2.3). QEMSCAN, que es una técnica óptico-espectroscópica que funciona combinando un microscopio electrónico de barrido (SEM), con detectores de emisiones fluorescentes de rayos X (EDX). Básicamente, el equipo localiza partículas que luego se escanean con un haz de electrones a una resolución predeterminada (5 μm). Las señales de rayos X y de electrones retro-dispersados se comparan con una tabla de consulta de minerales y fases químicas conocidas para producir una identificación mineralógica. 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). Los resultados generados son muy completos y suele incluir datos mineralógicos cuantitativos, niveles de minerales traza, asociaciones mineralógicas y datos de liberación de los minerales de interés (Pascoe et al., 2007). 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 (% peso) de los minerales que contiene la muestra analizada; la cual representa una restricción del escalamiento en la descripción del sondaje debido a la poca representatividad.

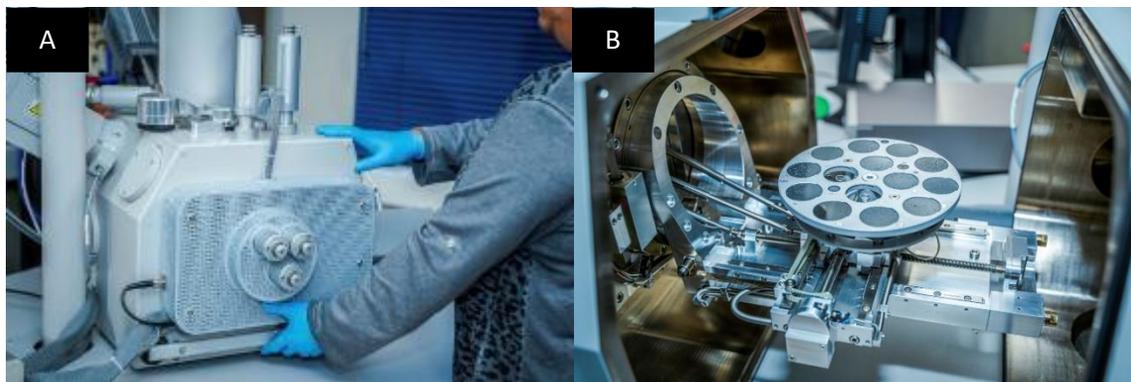


Figura 2.3: A. Equipo de mineralogía automatizada QEMSCAN. B. Sistema de Portamuestra. Extraído del sitio web GEA. (<https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-de-microscopia-electronica-qemscan/>, 2023).

2.1.4. Química mineral, definición.

La química mineral puede definirse como la composición química que constituyen las especies minerales: elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. El conocimiento de los elementos que forman al mineral es sumamente importante para el proceder en la ruta de la caracterización, porque entrega información de todos los metales que representan un valor económico en el mineral de mena, así como posibles elementos perjudiciales para el procesamiento metalúrgico, ya sea en la mena o en la ganga. La técnica “Gold Standard” utilizada para la cuantificación de los elementos presentes en los minerales son los análisis mediante microsonda electrónica (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis).

2.1.4.1. Microsonda Electrónica (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis).

La microsonda electrónica es básicamente un microscopio electrónico de barrido con un diseño y optimización orientados a la determinación de la composición química de una sustancia sólida, en áreas muy pequeñas (a escala micrométrica) (Fig.2.4) (Goodge, 2023).

EPMA también es una técnica óptico-espectroscópica y funciona según el principio de que, si un material sólido es bombardeado por un haz de electrones acelerado y focalizado, el haz de electrones incidente tiene energía suficiente para liberar tanto materia como energía de la muestra. Estas interacciones electrón-muestra liberan principalmente calor, pero también producen electrones derivados y rayos X (Goodge, 2023).

Mediante la microsonda se realizan análisis puntuales sobre el mineral, irradiando diámetros máximos de 5 μm y hasta 1 μm .



Figura 2.4: Microsonda electrónica. Extraído del sitio web GEA. (<https://www.institutogea.cl/portfolio/laboratorio-microsonda-electronica/>).

2.1.5. Ventajas y Limitaciones.

Desde esta hoja de ruta se obtiene la caracterización y cuantificación de los elementos junto a una determinación de la concentración de estos (ley). Sin embargo, existen importantes limitantes operacionales, como el alto costo por muestra, el tiempo que toma la preparación de las muestras, condiciones de laboratorio controladas, su difícil implementación en “*operational mining Labs*” y la dificultad de escalar los resultados a la totalidad de la roca.

2.2. Propuesta.

Según lo descrito en los capítulos anteriores y considerando las brechas existentes en la hoja de ruta convencional para la caracterización mineral operacional, se propone la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS), como una técnica complementaria, que permite la determinación de la química mineral, la cual requiere una preparación mínima de las muestras, un ambiente de laboratorio menos controlado y con la posibilidad futura de implementación automatizada en la determinación química de los sondajes debido a su versatilidad.

2.2.1. LIBS como técnica analítica.

2.2.1.1. Generalidades de la espectroscopia LIBS.

LIBS es una técnica espectroscópica de emisión atómica elemental, utilizada con fines cualitativos y cuantitativos, cuya fuente de estimulación es un láser pulsado de alta intensidad (Brunnbauer et al., 2023). Un cabezal láser es un dispositivo óptico que genera un haz luminoso de una sola frecuencia, monocromático, coherente y muy intenso, mediante el fenómeno de emisión estimulada de fotones (Yang et al., 2024). El pulso láser es enfocado sobre la muestra (sólido, líquido o gas) cuya composición química elemental se requiere determinar. Se genera así un plasma compuesto por átomos e iones excitados electrónicamente, que cuando vuelven a su estado fundamental, emiten longitudes de onda características. Las emisiones resultantes son recogidas y luego analizadas por un espectrómetro óptico para generar como producto un espectro de emisión LIBS, que describe la composición química de la muestra. Esta información espectral puede ser utilizada para generar imágenes de distribución multielementales con resolución micrométrica y de una sensibilidad a escala de partes por millón (ppm) e incluso partes por billón (ppb) (Jolivet et al., 2019).

2.2.1.2. Generación de plasma y parámetros asociados.

La técnica LIBS se rige por la física del plasma, el cual corresponde a un gas altamente ionizado que consiste de electrones e iones positivos. Así el entendimiento de la física detrás de la formación y evolución temporal del plasma creado durante la interacción láser-material es clave para determinar los parámetros óptimos para la operación analítica (Harmon & Senesi, 2021).

Las interacciones láser-material y el comportamiento de un plasma con su medio ambiente son fenómenos especialmente complejos que implican muchos procesos simultáneos durante y después al pulso láser. Como se ilustra en la Fig. 2.5, estos incluyen absorción láser, transferencia de calor, intercambio de energía de la red de electrones, fundición de material y evaporación, formación del plasma, expansión y enfriamiento. Cuando uno o más láser pulsados de alta energía impactan la superficie de una muestra sólida ocurre ablación, proceso extremadamente rápido el cual dependiendo de las características del láser como de la energía, longitud de onda, duración del pulso, además

de las propiedades químicas y físicas de la muestra, puede remover átomos e iones de la misma, generando electrones libres, que se ionizan producto de las colisiones con los fotones (fotoionización), dando lugar a la formación del plasma (Harmon & Senesi, 2021).

Una vez finalizado el pulso láser, el plasma comienza a enfriarse. Durante este proceso de enfriamiento los electrones atómicos e iones de estados electrónicos excitados regresan a sus estados naturales, causando la emisión de luz en peaks espectrales discretos (Harmon & Senesi, 2021).

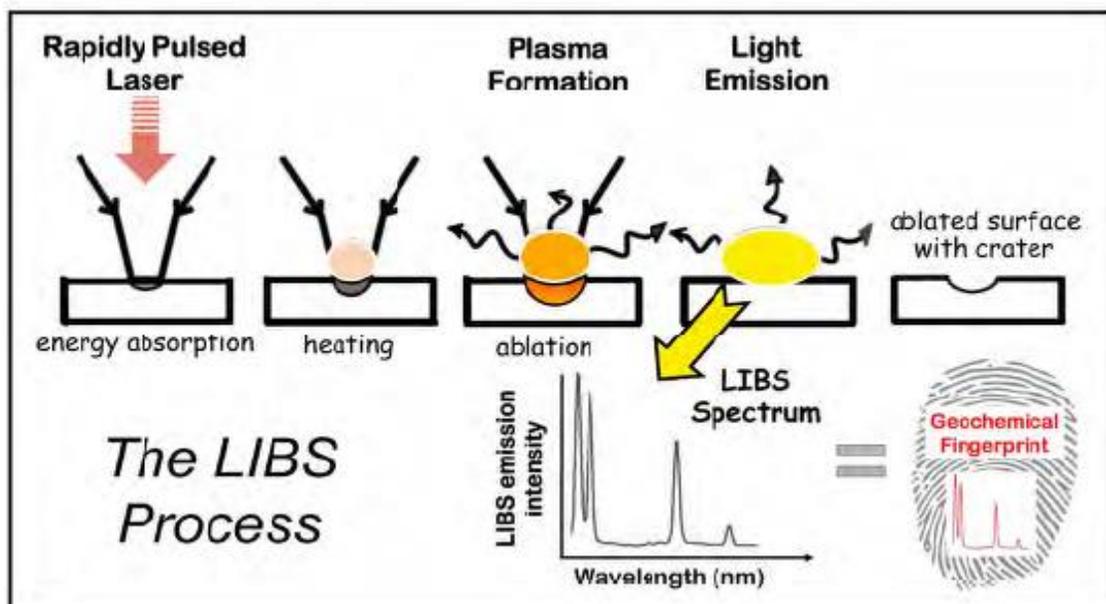


Figura 2.5: Representación gráfica de la interacción láser-material. Extraído (Harmon & Senesi, 2021).

2.2.1.3. Configuración de un equipo LIBS.

Uno de los atributos primarios de LIBS como técnica analítica es su simplicidad comparada con otras técnicas de caracterización mineral. Cualquier equipo, ya sea el más complejo sistema de laboratorio o analizador portátil debe de consistir en 4 componentes principales (Fig. 2.6): 1) un láser para ablación y generación del plasma; 2) lentes ópticos para enfocar la luz láser en la muestra y coleccionar la luz emitida del plasma; 3) un espectrómetro para colección y discriminación espectral de la luz, y 4) un computador para adquirir y procesar la información (Harmon & Senesi, 2021).

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 et al., 2019).

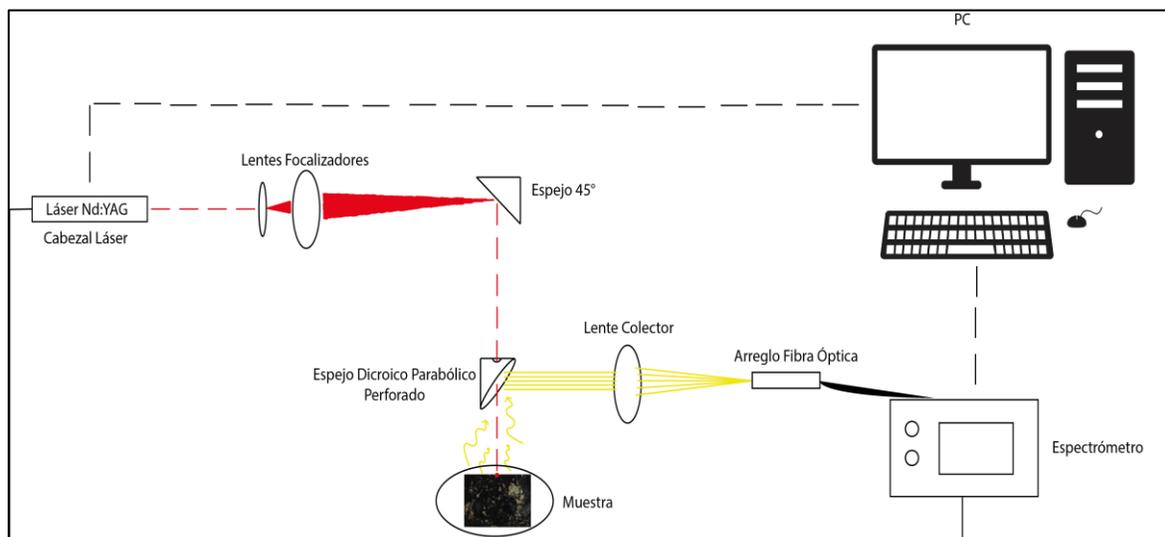


Figura 2.6: Configuración convencional de un sistema LIBS utilizado para el análisis químico.

2.3. Aplicaciones de la técnica LIBS.

2.3.1. Arqueología, Industria, Biomédica.

La técnica LIBS puede ser utilizada en distintos campos estudio. Permite comprender y caracterizar muestras arqueológicas de edificios, monumentos y objetos de todos los tamaños, compuestos por una gran variedad de materiales. Se utilizan en la industria siderúrgica para el control de la composición tanto de materias primas como de piezas complejas. Aplicado igualmente a los campos de la electrónica, e industria petrolera. Las aplicaciones biomédicas parecen ser uno de los campos más prometedores para el desarrollo de imágenes basadas en LIBS. La capacidad para obtener in situ imágenes multielementales (endógenas o exógenas) de tejidos ha recibido una atención creciente, Además, también se han propuesto como herramienta útil en el campo de la ciencia forense (Jolivet et al., 2019).

2.3.2. Geociencias.

Los estudios de imágenes basados en LIBS han proporcionado información importante en el campo de las ciencias de la Tierra. Varios estudios han examinado las heterogeneidades químicas de muestras minerales para evaluar su cuantificación elemental, clasificar minerales y establecer su origen y procedencia. Los estudios realizados en los últimos años han proporcionado información importante sobre la caracterización del contenido de elementos de tierras raras (REE) en minerales. En el campo de la industria minera también se ha publicado una cantidad considerable de literatura (Bellie et al., 2021). La caracterización de la distribución espacial de los elementos en las menas proporciona pistas sobre las fuentes de la mena y los procesos de deposición. Estos datos ayudan a tomar decisiones sobre nuevas prospecciones en el yacimiento y a evaluar la viabilidad económica de la extracción y el refinado del mineral. También nos permite distinguir especies generadas entre periodos climáticos secos o húmedos, comprendiendo así los climas pasados, presentes y futuros, en el contexto de la exploración planetaria, podría obtenerse información crucial a partir de rocas basálticas volcánicas marcianas análogas, y en estudios fosilíferos para dilucidar su dieta y hábitat (Jolivet et al., 2019).

2.3.3. Aplicación de técnicas combinadas utilizando LIBS.

La instrumentación totalmente óptica y bastante sencilla de los sistemas de obtención de imagen de LIBS facilitan el acoplamiento directo con otras técnicas compatibles. Es relativamente sencillo visualizar y capturar una imagen óptica de la superficie de la muestra con una cámara CCD convencional, lo que permite optimizar la focalización de la ablación y la posición de la muestra. La posibilidad de apilar imágenes elementales y ópticas para su comparación directa es de suma importancia en aplicaciones como la identificación mineral en una muestra. La combinación de LIBS y Raman es también conocida, ambas técnicas analíticas basadas en láser comparten parte de su instrumentación y pueden ser integradas para estudiar la huella molecular y elemental de una superficie, proporcionando nueva información de esta (Nardecchia et al., 2022). Además, LIBS combinado con la fluorescencia inducida por láser (LIF) es un enfoque prometedor para mejorar el límite de detección (LOD) (Soni et al., 2023). En LIBS-LIF un

segundo láser sintonizado a una longitud de onda específica se dirige al plasma LIBS y se utiliza para reexcitarlo, induciendo una señal de fluorescencia. Finalmente, también se ha acoplado a técnicas que no están totalmente basadas en la óptica, como la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (LA-ICP-MS). Ambos métodos tienen procesos de muestreo láser idénticos que permiten la aplicación simultánea (Jolivet et al., 2019) .

2.3.4 Tratamiento de Datos mediante técnicas quimiométricas.

La quimiometría es la disciplina que aplica conocimientos matemáticos, especialmente estadísticos a procesos químicos para obtener de los datos experimentales la mayor cantidad de información posible (Mongay, 2005). La combinación de LIBS con modelos quimiométricos se ha convertido en un campo de investigación muy atractivo ya que puede ser utilizada para mejorar la calidad de los datos y la interpretación de estos. Típicamente, los métodos quimiométricos pueden ser clasificados en dos grandes grupos. Los “métodos no supervisados”, referidos a aquellos algoritmos que basan su proceso de entrenamiento en un juego de datos sin etiquetas o clases previamente definidas. Los “métodos supervisados” son aquellos que basan su aprendizaje en un juego de datos de entrenamiento previamente etiquetados, permitiendo al algoritmo aprender una función capaz de predecir el atributo objetivo para nuevos sets de datos (Vallalta, 2019). Dentro de los primeros se encuentra el Análisis de Componentes Principales (PCA) que comúnmente se utiliza para visualizar de manera amplia ciertas correlaciones en los datos estudiados, esto gracias a que transforma un conjunto de datos que originalmente puede tener muchas variables (dimensiones) en un nuevo conjunto con menos, llamados componentes principales (PC) (Moncayo et al., 2018). La expresión matemática para definir el PCA se describe en la ecuación 1:

$$\mathbf{X}_{(n \times p)} = \mathbf{T}_{(n \times d)} * \mathbf{L}^T + \mathbf{E}_{(n \times p)} \quad (\text{ec.1})$$

Donde \mathbf{X} corresponde a la matriz original de los datos, con n filas de objetos y p columnas de variables. \mathbf{T} corresponde a la matriz de “scores” con filas n y columnas d que definen los componentes principales respectivos. \mathbf{L} se define como la matriz de loadings

con columnas d y filas p , y esta debe ser transpuesta a \mathbf{T} y \mathbf{E} corresponde al error asociado. La idea básica del PCA es aproximar la matriz original \mathbf{X} como un producto de 2 matrices más pequeñas llamadas scores y loadings (\mathbf{T} y \mathbf{L}), reduciendo así la cantidad de datos originales, pero describiendo la mayor cantidad de información posible (varianza explicada). Finalmente se proyectan los datos originales en el espacio definido por los componentes principales, creando un nuevo conjunto de datos con una dimensionalidad reducida (Migenda et al., 2024).

En el caso de los modelos supervisados podemos encontrar dos grupos. Primero, los *Modelos Lineales* según sus nombres en inglés, como partial least squares regression (PLS) u ordinary least squares regression (OLS). Segundo, los *Modelos No Lineales* tales como random forest (RF), support vector machine (SVM) o artificial neural networks (ANN) entre otros. La combinación de LIBS con métodos supervisados han demostrado resultados exitosos en distintas áreas de aplicación (Messaoud Aberkane et al., 2017). Sin embargo, investigaciones desarrolladas durante los últimos 5 años han manifestado que algoritmos no lineales tienen mejor respuesta a los datos generados por LIBS, siendo las redes neuronales artificiales las más utilizadas con éxito (Brunnbauer et al., 2023) (Képeš et al., 2023).

3. METODOLOGÍA Y MATERIALES.

3.1 Caracterización convencional.

3.1.1 Descripción petrográfica.

Se caracterizó la mineralogía de mena y ganga de tres muestras de roca identificadas como: Moly-1, Moly-2 y Moly-3 (Fig. 3.1). La preparación de la muestra consistió en la elaboración de: 1) Briquetas, para lo cual las muestras de roca fueron embebidas en resina epóxica, para evitar pérdida de cristales de molibdenita durante el pulido posterior, ello debido a que la molibdenita es un mineral muy friable; las briquetas fueron estudiadas por petrografía en luz reflejada. 2) Cortes transparentes pulidos obtenidos a partir de la briqueta, para el reconocimiento de los minerales de ganga, por petrografía en luz transmitida. Las briquetas y cortes pulidos transparentes fueron caracterizadas petrográficamente por medio del uso de un microscopio óptico binocular OPTIPHOT 2-POL (Nikon, Japón), con objetivos Serie M Plan (Nikon, Japón), de 5X, 10X, 20X, 50X y 100X de aumento.

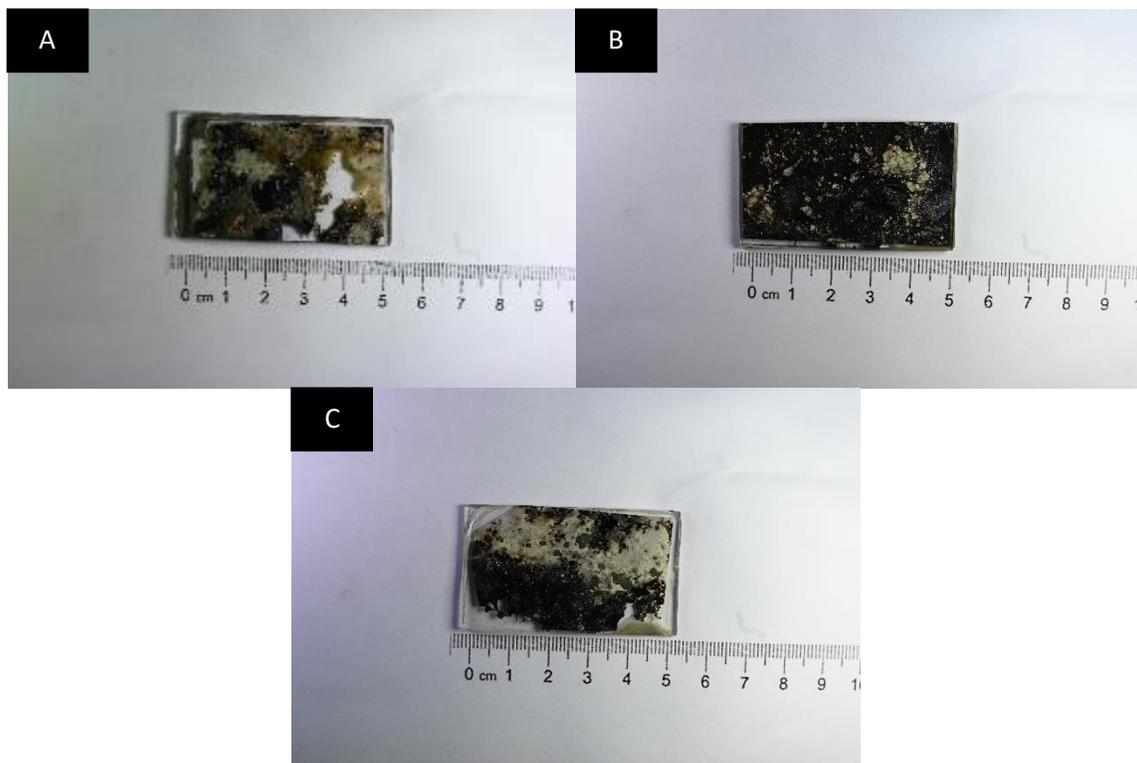


Figura 3.1:A. Fotografía de Moly-1. B. Fotografía Moly-2. C. Fotografía Moly-3.

3.1.2 Caracterización mediante mineralógica automatizada.

La caracterización mineralógica automatizada se realizó mediante un equipo QEMSCAN FEG Quanta 650 (FEI Company, Estados Unidos). 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 JFC-1100E ion sputter (JEOL, Japón). En este proceso se colocó una fina capa de carbono sobre la muestra, la cual mejora las propiedades de conducción de electricidad y con ello la sensibilidad de la determinación. Luego, las muestras fueron llevadas a la cámara de medición la cual se encuentra en un ambiente de 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 iDiscover v5.2 (FEI Company, Estados Unidos). El campo de análisis definido fue de 1500 μm con un valor de 10 μm por unidad. El tiempo de análisis por muestra, fue de aproximadamente 5 horas.

3.2 Caracterización mineraloquímica mediante LIBS.

Los especímenes fueron caracterizados mediante un equipo LIBS de configuración "in house" facilitado por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. El equipo está conformado por un cabezal láser infrarrojo pulsado de Nd:YAG, Litron Nano LG-310 (Litron Lasers, Reino Unido) con una potencia máxima de 300 mJ. La duración del pulso es de ~ 7 ns y opera a una tasa de repetición de 10 Hz en la longitud de onda fundamental de 1064 nm. EL pulso láser es dirigido hacia la muestra mediante el arreglo de una serie de lentes y espejos que ha sido previamente caracterizado y optimizado. Las emisiones generadas por el plasma son colectadas mediante un arreglo de fibras ópticas y dirigidas a un espectrómetro de 6 canales, con arreglo óptico Czerny-Turner, detector charge couple device (CCD) y rango espectral entre los 185-1050 nm (resolución de 0,1-0,9 nm), modelo Aurora (Applied Spectra, Estados Unidos). El equipo es coordinado mediante un controlador de tipo Q-Switch Delay (QSD) que permite definir los parámetros de medición (tiempo de retardo y tiempo de integración). La configuración óptica del set up LIBS descrito, permite alcanzar un cráter de ablación o "spot de análisis" de ~ 200 μm .

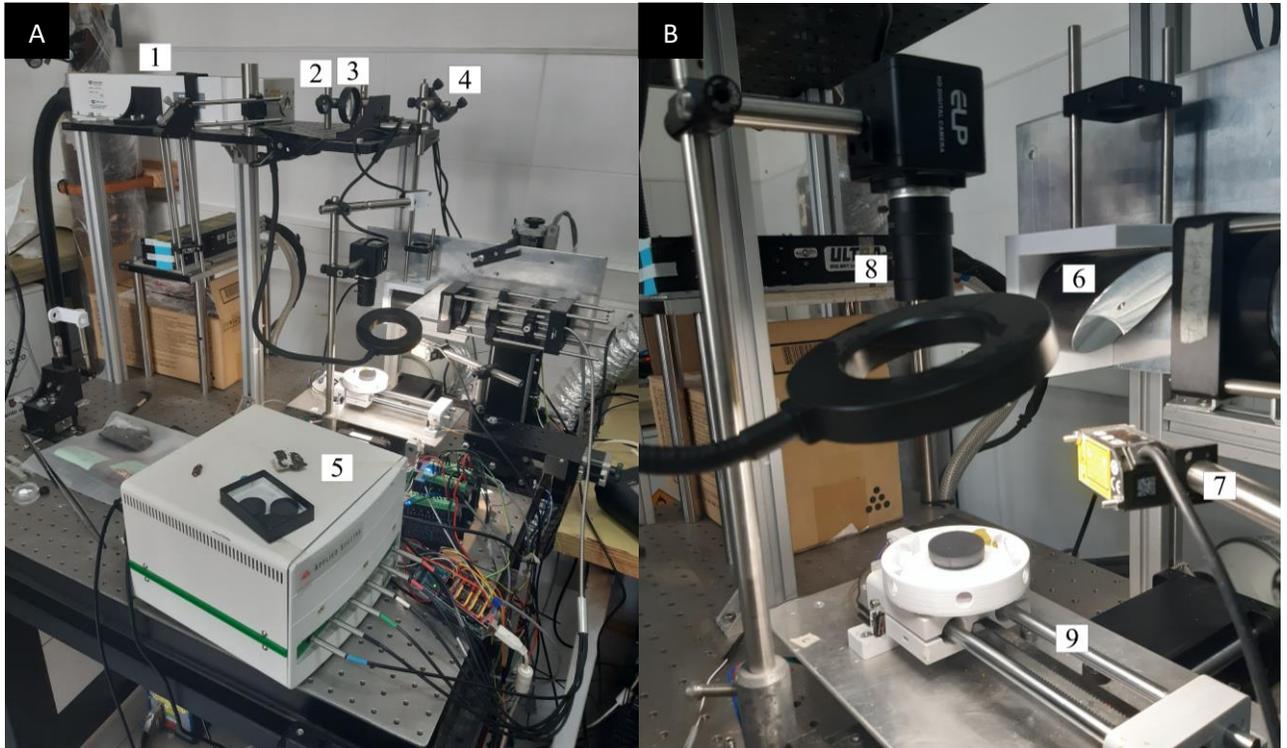


Figura 3.2: Configuración equipo LIBS. A) 1. Cabezal láser. 2. Beam Expander. 3. Colimador. 4. Espejo de 45° de inclinación. 5. Espectrómetro. B) 6. Espejo parabólico perforado. 7. Laser de referencia. 8. Cámara RGB. 9. Plataforma de desplazamiento automática (step-motor) X-Y-Z. Equipo se encuentra montado sobre una mesa óptica.

3.2.1 Adquisición de los datos.

La medición de los especímenes se realizó utilizando un 55% de la potencia máxima del láser, alcanzando 165 mJ por pulso, con un QSD de 326. El tiempo de retardo optimizado fue de 0.7 μ s, con un tiempo de integración de 1.05 ms. Se analizaron las superficies de los especímenes midiendo cada 200 μ m y realizando dos disparos por punto de ablación, el valor promedio de las intensidades de señal obtenidas definió la información espectral utilizada para definir “un píxel”. Teniendo esto en consideración, el tamaño de superficie analizado mediante LIBS para Moly-1, Moly-2 y Moly-3 fue de 111x184, 116x198 y 116x189 pixeles, respectivamente (Fig. 3.3), con lo que se alcanzó una cantidad de spots de análisis para cada espécimen de 20424, 22968 y 21924, respectivamente.

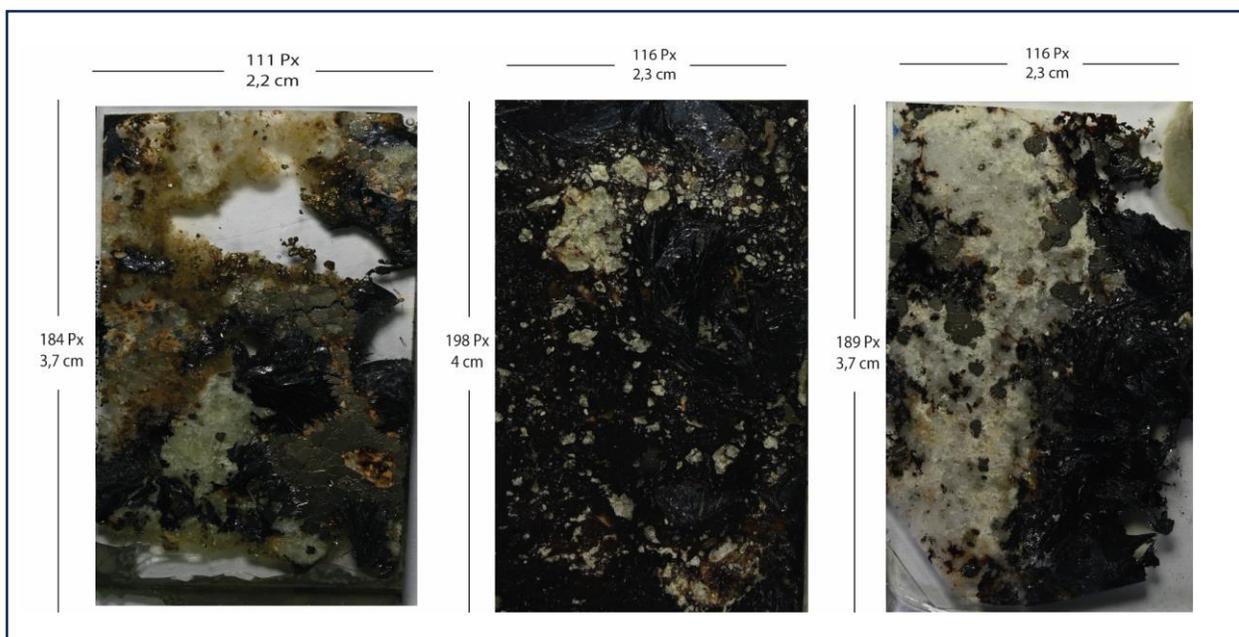


Figura 3.3: Imágenes ópticas de los especímenes seleccionados. De izquierda a derecha: Moly-1, Moly-2 y Moly-3.

3.2.2 Tratamiento de datos y uso de técnicas quimiométricas.

3.2.2.1 Análisis Espectroscópico.

Los datos entregados por LIBS para cada uno de los especímenes es una estructura 3D denominada cubo hiperespectral. Esta contiene dos dimensiones espaciales (X, Y), que corresponden a las coordenadas de los píxeles distribuidos en la superficie de la muestra (20424, 22968 y 21924, respectivamente). Por otro lado, a cada píxel le corresponde una dimensión espectral (Z), que incorpora la información química obtenida desde el espectro LIBS. Esta información espectral contiene 12288 longitudes de onda (λ), que puede variar dependiendo del espectrómetro empleado. En este trabajo, el rango espectral utilizado, incorpora señales que van desde el ultravioleta, pasado por el visible y llegando al infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR), lo que permite detectar una gran variedad de elementos químicos. Dada la enorme cantidad de datos es necesario realizar una reducción de estas matrices, extrayendo solo la información necesaria para el análisis.

Para el análisis espectroscópico, se generó un espectro sumado de todos los datos obtenidos por cada muestra. Esto permite observar con mayor amplitud la totalidad de las señales químicas obtenidas por cada espécimen. (e.g. muestra Moly-1, Fig. 3.4).

Con el fin de optimizar los datos utilizados, se realizó una corrección de línea base utilizando el software MATLAB 2023a (Mathworks, Estados Unidos) y aplicando el filtro Whittaker, basado en cuadrados mínimos ponderados, con la cual se eliminó parte del ruido de las señales (Whittaker, 1923). La visualización de los espectros sumados se realizó a través del software OriginLab 2016 (OriginLab Corporation, Estados Unidos). La identificación de las señales de emisión atómica obtenidas se efectuó utilizando la información bibliográfica disponible, el análisis de estándares metálicos para ciertos elementos (Mo, Cu, Si, Al) (Fig. 3.5) y la base de datos LIBS internacional de la “National Institute of Standards and Technology” (NIST, Estados Unidos).

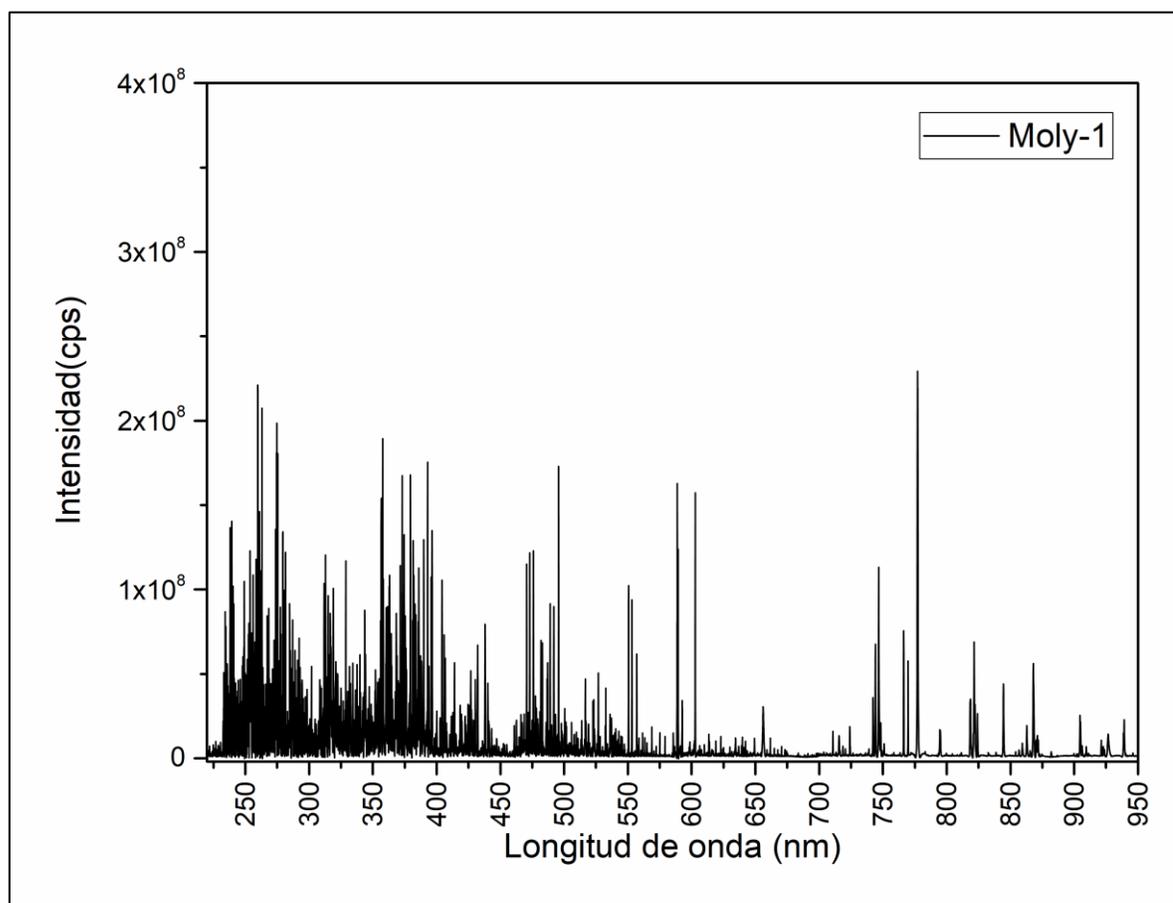


Figura 3.4: Ejemplo de un espectro LIBS sumado. Señales en el rango de 200-950 nm. (Moly-1).

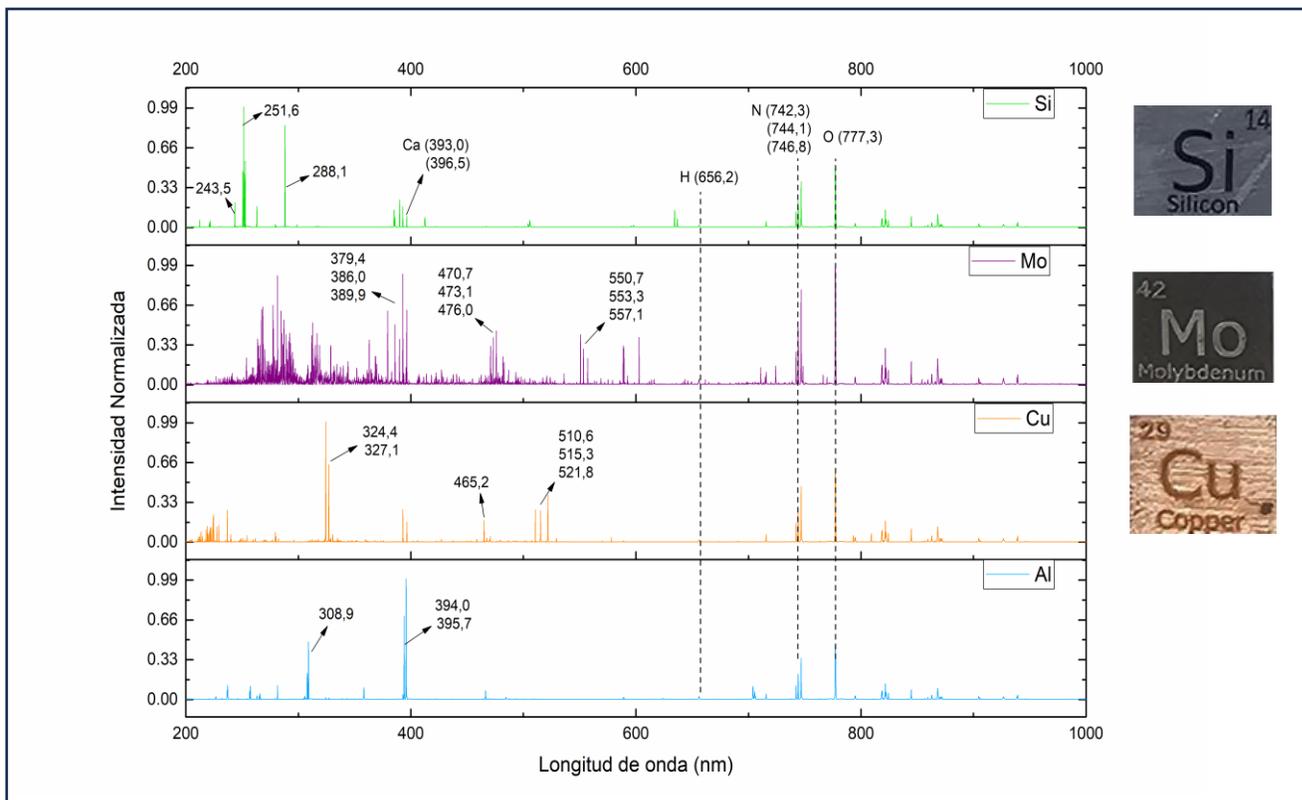


Figura 3.5: Espectros de emisión LIBS de estándares metálicos (Si, Mo, Cu, Al).

3.2.2.2 Análisis de Componentes Principales (PCA).

El PCA se utilizó como análisis exploratorio no supervisado, con el fin de establecer relaciones entre la química obtenida desde los análisis LIBS y la mineralogía descrita convencionalmente. Para ello, y mediante el uso de herramienta PLS-ToolBox 8.92 (Eigenvector Research Incorporated), incorporada en Matlab R2023a, los datos de la matriz de entrada para cada muestra (~20000 x 12288), fueron preprocesados aplicando una corrección de línea base mediante el filtro Whittaker, Standardized Normal Variate (SNV) y un centrado a la media. Se definió el número de componentes principales idóneo, cuyo porcentaje de varianza explicada de la matriz original alcanzara un valor importante (sobre 85%). Para poder interpretar los resultados correctamente, estos fueron graficados, seleccionando una misma pareja de componentes principales y comparando sus resultados de “scores y loadings”. Para este caso, los valores de “scores” están directamente asociados al píxel de una fase o grupo de fases minerales específica y los “loadings” a las longitudes de onda que describen en mayor o menor medida este grupo de pixeles. Esta

información es fundamental para generar los perfiles o patrones espectrales que describirán químicamente las fases minerales que se utilizarán en los métodos supervisados de reconocimiento de patrones.

Finalmente, al considerar la información química obtenida y verificada desde el análisis espectroscópico y, además, como estas señales interactúan con ciertas fases minerales mediante la comprensión del análisis PCA, se realizó una estricta selección de las variables espectrales. Con esto, se redujo la cantidad de longitudes de onda desde 12288 a 395 con lo que se logró acotar la dimensionalidad de los cubos espectrales para todas las muestras (Fig. 3.6) (Fig.3.8).

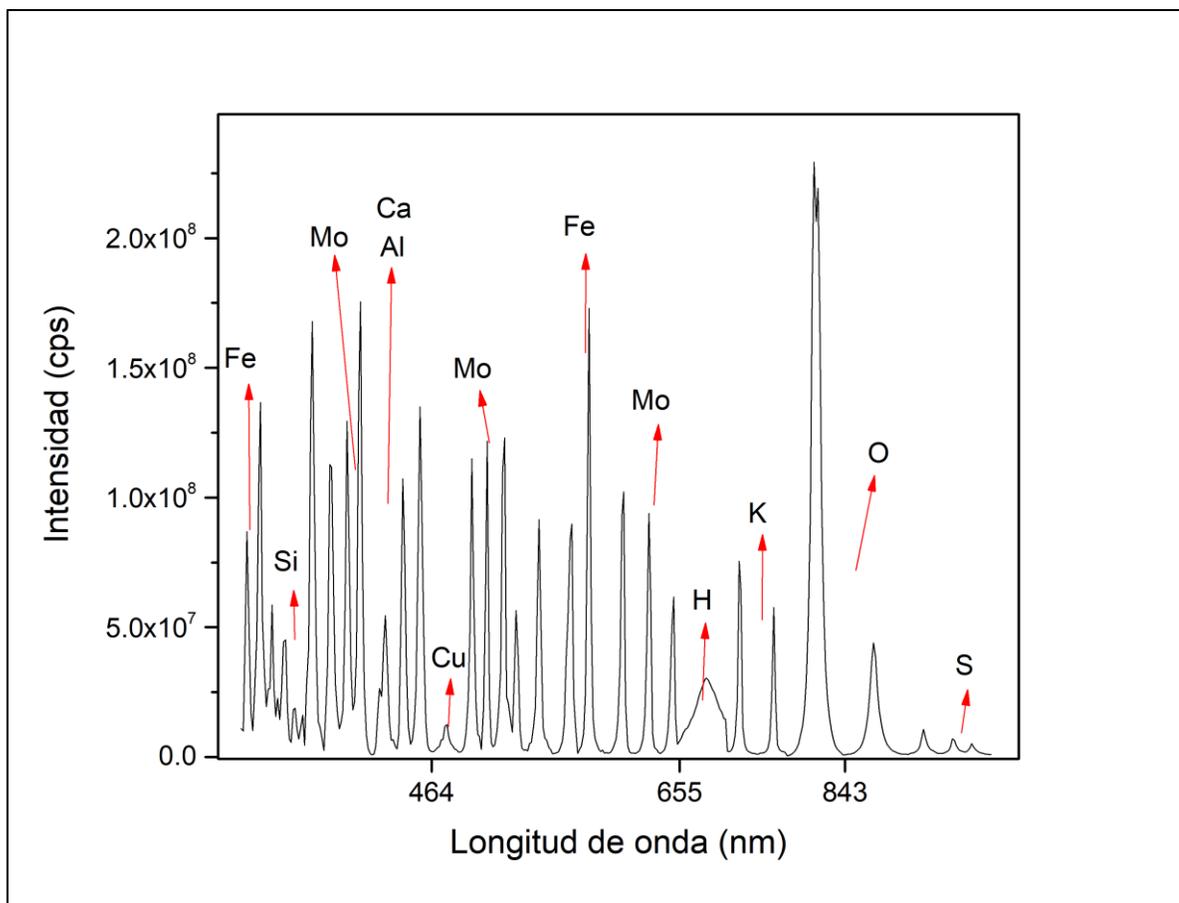


Figura 3.6: Espectro sumado muestra Moly-1, con variables reducidas (395 variables).

3.2.2.3 Generación de las imágenes de iso-concentración.

Las imágenes de iso-concentración corresponde a representaciones gráficas de la distribución elemental en una muestra. Como la matriz de datos completa de cada especimen corresponde a la cantidad de spots analizados sobre su superficie y la información espectral asociada, es posible extraer selectivamente una señal específica (e.g Mo: 379.2-380.0, Fig.3.7). Utilizando Matlab R2023a, a esta sección espectral elegida se le calculo el área bajo curva mediante la *función* = “*trapz*”, con lo que se obtuvo un valor de intensidad de esa señal por cada spot. Finalmente, la información es reorganizada a su estructura original (X, Y) mediante la *función* = “*reshape*” para finalmente graficar la imagen de iso-concentración. Dado que este tipo de imágenes tiene un carácter elemental, y la intensidad de cada señal está asociada a la concentración relativa del elemento a la que corresponde, estas imágenes permiten valorar cada muestra desde una perspectiva cualitativa.

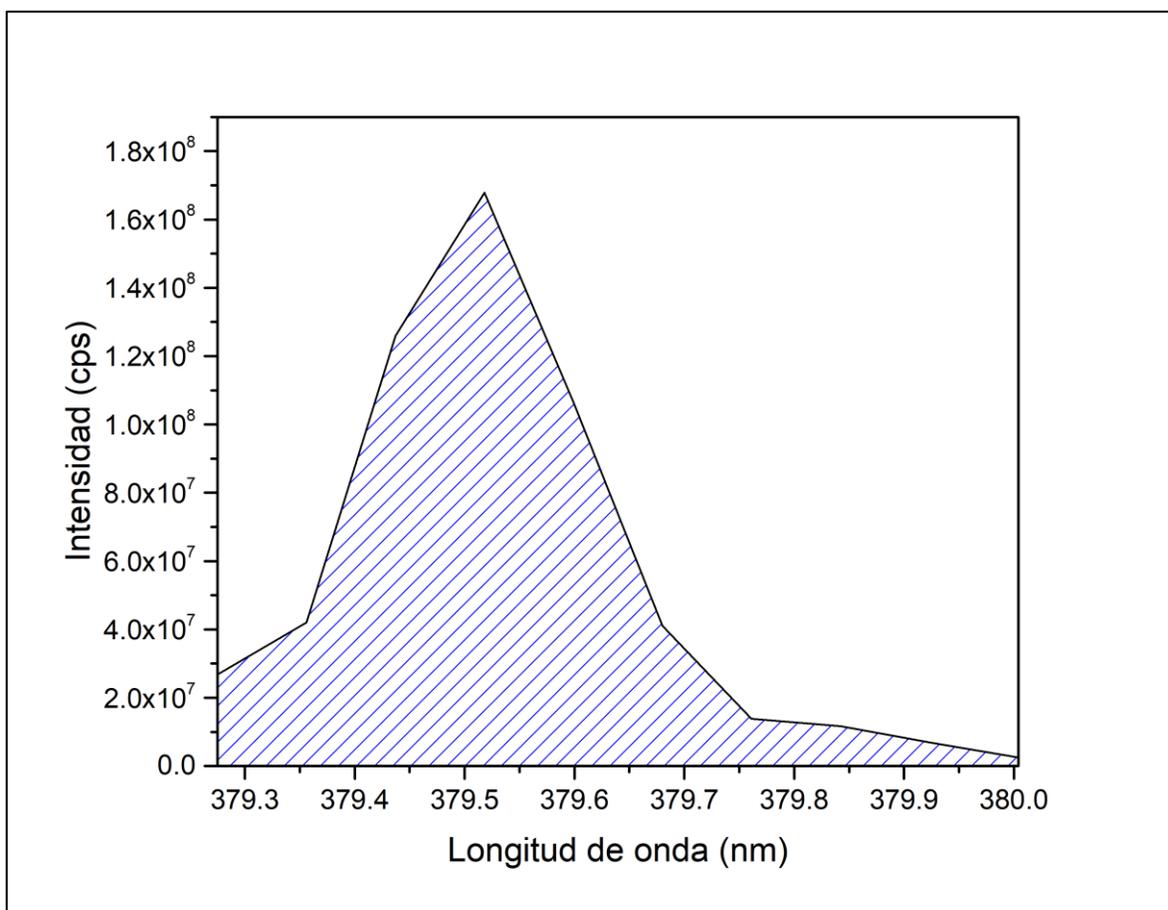


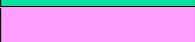
Figura 3.7: Área bajo la curva de la señal LIBS de molibdeno (379.2-380.0 nm).

3.2.2.4 Desarrollo de un modelo mineralógico, basado en reconocimiento de patrones mediante LIBS y redes neuronales artificiales (ANN). Calibración y Validación.

Considerando la reducción de variables obtenida desde el análisis espectroscópico y el PCA, se procedió a seleccionar puntos de ablación con características espectrales asociadas a la mineraloquímica obtenida desde el espectro LIBS reducido. Para ello, mediante el software Microsoft Excel (Microsoft, Estados Unidos), se realizó una selección meticulosa de píxeles que consistió en indicar una “etiqueta”, en función con el patrón químico asociado a una fase mineral (Fig. 3.8, Tabla 1). Por ejemplo, en el caso de la molibdenita (Mo-S), se seleccionaron aquellos píxeles con señales que mayoritariamente fueran intensas en molibdeno y azufre; para la pirita (Fe-S), aquellas señales más intensas en hierro y azufre; para óxidos de hierro (Fe-O) señales altas en hierro y oxígeno; para aluminosilicatos (Al-K) intensidades altas en las señales de aluminio y potasio; y para el cuarzo (Si-O) píxeles con alta intensidad de silicio y oxígeno. Es importante mencionar, que, debido al pulido aplicado a los especímenes para favorecer el estudio de la molibdenita, hubo zonas que quedaron bajo la resina epóxica, sectores en los que el pulso láser no pudo penetrar midiendo sólo la resina. Por este motivo, se incorporó la etiqueta denominada “background” caracterizada por presentar altas intensidades de oxígeno, pero valores menores para los otros elementos.

Para la calibración se seleccionaron de entre los 3 especímenes, un total de ~ 400 píxeles que definen químicamente cada clase. Este criterio se precisó como nuestro estándar de calibración. Se probaron diferentes combinaciones en los patrones espectrales obtenidos ajustando los criterios de identificación de los píxeles, hasta obtener un modelo que se ajuste de mejor manera a los resultados de la caracterización convencional. Estos nuevos parámetros dieron como resultado un modelo el cual está calibrado con ~250 píxeles para cada clase.

Tabla 1: Valores y colores de clase definidos para cada fase mineral.

Clase	Nombre	Color
1	Molibdenita	
2	Pirita	
3	Oxi-hidróxido de Fe	
4	Aluminosilicatos	
5	Cuarzo	
6	Background	

Posteriormente utilizando Matlab R2023a, se desarrolló un modelo quimiométrico mediante redes neuronales artificiales, utilizando el 80% de los píxeles para la calibración (~1200), 20% de los píxeles (~300) para las pruebas del modelo (Fig 3.9). Dentro de la calibración se realizó una validación cruzada (Cross-Validation) mediante la técnica K-fold para disminuir las posibilidades de subajuste o sobreajuste. K-fold, consiste en dividir el conjunto de datos y agruparlos en particiones o “carpetas” inconexas y de manera aleatoria (Li et al., 2023).

Para cada partición se entrena un modelo utilizando las observaciones de la partición de entrenamiento (observaciones que no están en la partición de validación) y calcula el valor de error medio de todas las particiones. Para el desarrollo del modelo se utilizó un número de K-fold de 20. Los parámetros de la red neuronal artificial utilizada fueron de 2 capas ocultas, con 20 neuronas cada una. La función de activación utilizada fue Rectified Lineal Unit (reLu) que transforma los valores introducidos anulando los valores negativos y dejando los positivos tal y como entran (ec.2). Este tipo de función de activación es ideal para espectros de emisión, ya que no deberían existir valores negativos en esta información y permite corregir los efectos de configuración experimental. El número de iteración máximo fue de 1000. El rendimiento del modelo definido se valoró mediante las matrices de confusión para los sets de calibración y validación respectivamente. La calibración fue repetida 10 veces y el valor entregado como performance es la media de las 10 calibraciones.

$$f(x) = \max(0, x) \quad (\text{ec.2})$$

Una vez desarrollado el modelo, este se exportó y se aplicó a cada una de las muestras a través de la *función* = “*yfit*” el cual le otorga a cada píxel una clase en base a las señales de los patrones espectrales introducidos a la red (inputs) y el ajuste de estos en la red neural artificial y las etiquetas definidas (outputs). Luego se utiliza la *función* = “*reshape*” para reorganizar las matrices resultantes a sus dimensiones iniciales (X,Y) y se grafica la imagen asignando los colores definidos para cada clase.

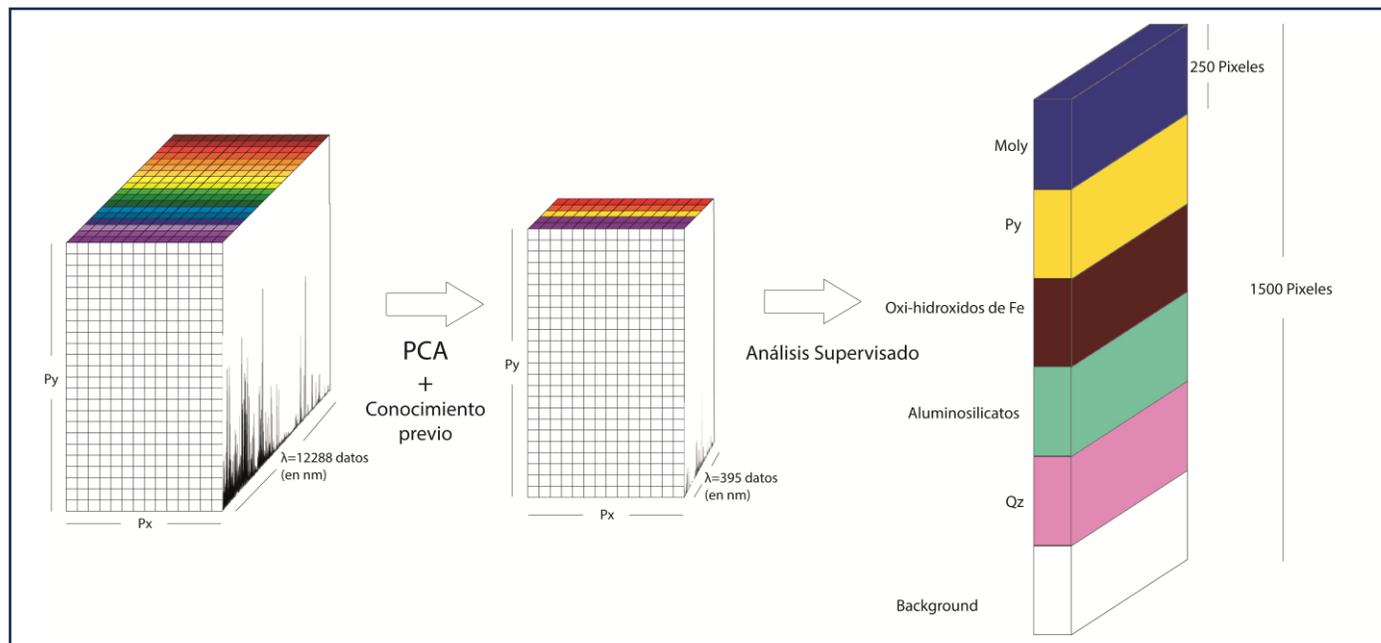


Figura 3.8: Esquema del proceso quimiométrico de reducción de variables y obtención de matriz de modelamiento.

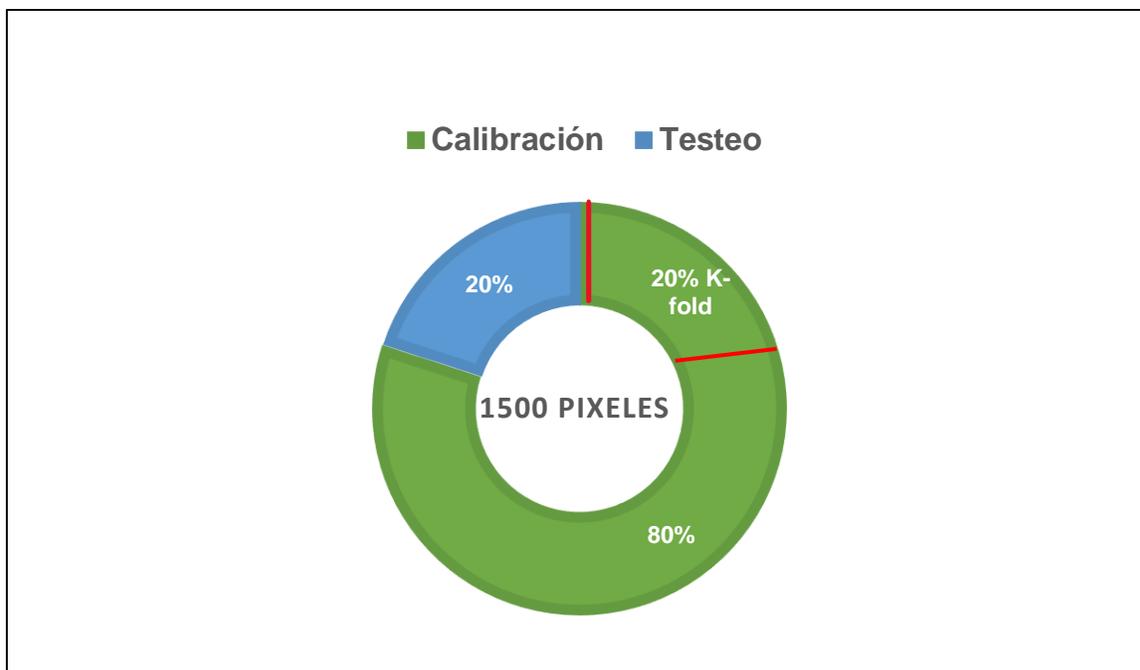


Figura 3.9: Gráfico de porcentajes de pixeles empleados para los sets de calibración, validación y testeo del modelo.

Para evaluar el rendimiento de nuestro modelo, basado en ANN-LIBS, se determinaron las cifras de mérito (FOM) convencionales utilizadas para los modelos de clasificación multivariante. Se obtienen a partir de las matrices de confusión de los conjuntos de calibración/validación y de prueba. La sensibilidad (S_n), la precisión (P_r) y la exactitud (A_{cc}) se determinaron según las ecuaciones 1, 2 y 3:

$$Sensitivity (S_n) = \frac{TP}{TP + FN} \quad \text{Ec. 3}$$

$$Precision (P_r) = \frac{TP}{TP + FP} \quad \text{Ec. 4}$$

$$Accuracy (A_{cc}) = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad \text{Ec. 5}$$

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).

4. RESULTADOS.

4.1. Caracterización mineral operacional.

4.1.1. Caracterización mineral visual y petrográfica.

Fueron caracterizadas las 3 muestras de roca en estudio. Por medio de las briquetas se identificó la mineralogía de mena, a través de la luz reflejada y los cortes pulidos transparentes fueron estudiados a través de la luz polarizada plana (Nicoles Paralelos y Nicoles Cruzados) para caracterizar la mineralogía de ganga. Los resultados del análisis petrográfico de briquetas y cortes se presentan en las tablas 2 y 3 respectivamente.

Los porcentajes de minerales difiere entre briquetas y cortes transparentes pulidos, debido a que la elaboración de los segundos fue a 1 centímetro de distancia de la cara pulida caracterizada a partir de las briquetas (Fig.4.1). Se debe considerar que el corte transparente pulido se elaboró para la correcta identificación de los minerales de ganga y no su cuantificación.

Tabla 2: Porcentaje en área superficial de minerales presentes en briquetas Moly-1, Moly-2 y Moly-3.

Mineral	Moly-1	Moly-2	Moly-3
Molibdenita	25%	28%	24%
Pirita	20%	1%	6%
Hematita	3%	36%	14%
Magnetita	5%	3%	-
Cuarzo	21%	-	20%
Sericita	10%	5%	22%
Alunita	4%	17%	-
Pirofilita	5%	10%	14%
Arcillas Amorfas	7%	-	-
Total	100%	100%	100%

Tabla 3: Porcentaje en área superficial de minerales presentes en cortes transparentes Moly-1, Moly-2 y Moly-3.

Mineral	Moly-1	Moly-2	Moly-3
Cuarzo	37%	7%	26%
Sericita	16%	8%	15%
Muscovita	9%	7%	25%
Alunita	7%	21%	-
Pirofilita	12%	14%	24%
Biotita Secundaria	2%	-	2%
Arcillas Amorfas	13%	-	5%
Opacos	4%	43%	3%
Total	100%	100%	100%



Figura 4.1: Esquema explicativo de cómo se realizaron los cortes transparentes pulidos a partir de las briquetas.

El mineral de mena que se encuentra en mayor abundancia en todas las muestras corresponde a la molibdenita, reconocida a partir de su birreflectancia fuerte en tonos blancos a gris con tinte azul violáceo, y una muy fuerte anisotropía de extinción ondulante de tonos blancos con tintes rosados y azul oscuro (Fig.4.2a,4.2b). Las briquetas también presentan pirita, en menor porcentaje, identificada por su color blanco con leve tinte amarillento, reflectividad alta e isotropía (Fig.4.2a,4.2b). En la muestra 1 se observa magnetita, determinada por ser color gris con tinte cafesusco e isótropo (Fig.4.2e,4.2f). Las muestras 2 y 3 tienen hematita, caracterizada por su color gris-blanco con tinte azulado y sus reflejos internos en tonalidades rojas (Fig.4.2c,4.2d). En la briqueta 2 se encontró un cristal de calcopirita con su característico color amarillo latón y anisotropía débil café a gris verdoso, siendo reemplazado por covelina, determinada debido a su color azul índigo y fuerte anisotropía naranja (Fig.4.2c,4.2d). La textura observada en la pirita es debido a que durante el pulido de la muestra se favoreció la conservación de la molibdenita.

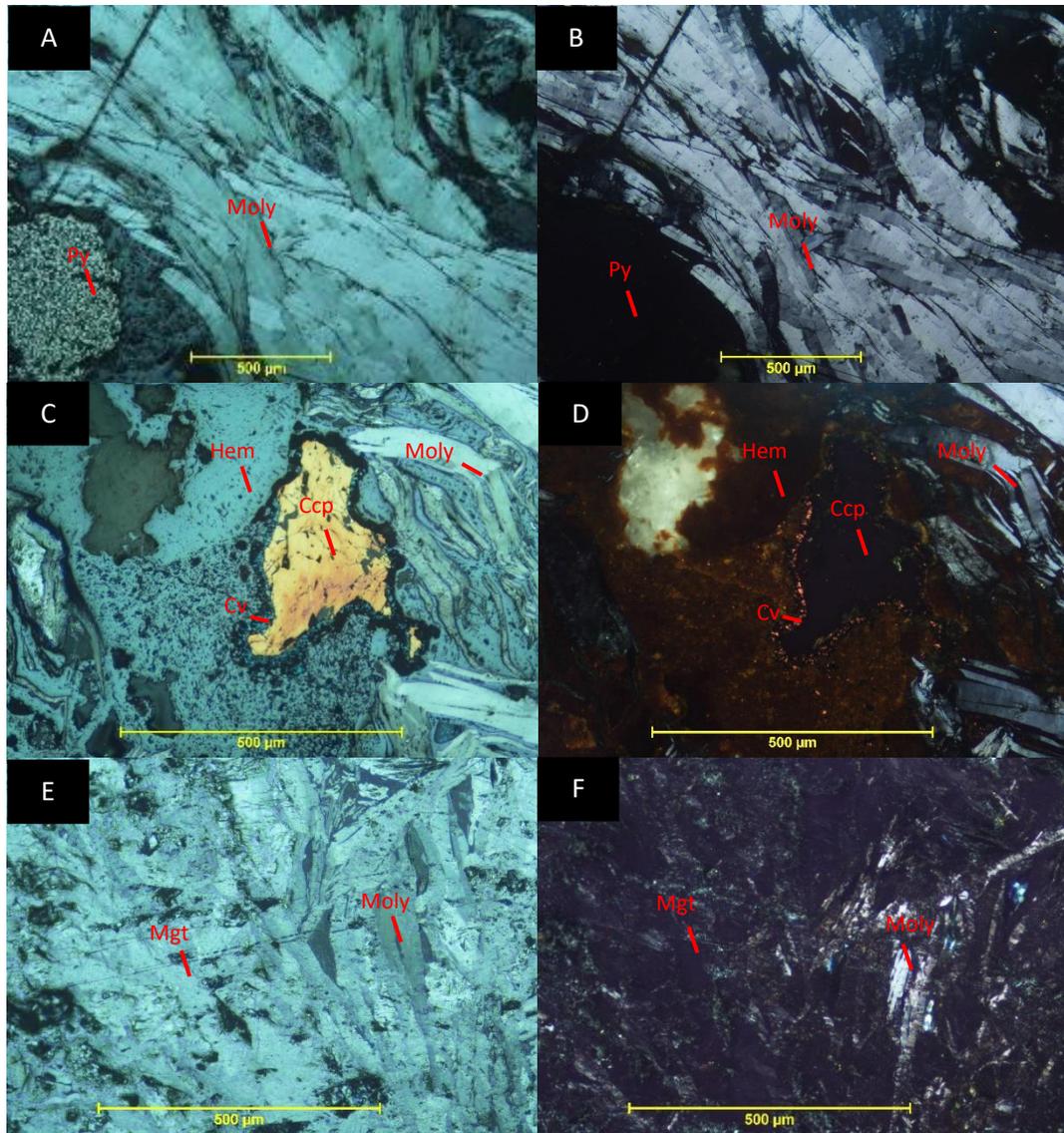


Figura 4.2: A-B. Microfotografía de un cristal de molibdenita (Moly) y pirita (Py) en Nicoses Paralelos (NP) y Cruzados (NC) respectivamente. C-D. Microfotografía de molibdenita (Moly), hematita (Hem), calcopirita (Ccp) y covelina (Cv) en Nicoses Paralelos (NP) y Cruzados (NC) respectivamente. E-F. Microfotografía de molibdenita (Moly) y magnetita (Mgt) en Nicoses Paralelos (NP) y Cruzados (NC) respectivamente.

De la tabla 2 y 3, en base a la mineralogía de ganga, se evidencia que la muestra 1 fue sometida a una alteración potásica dada la presencia de biotita secundaria (Fig.4.3c) reconocida por su pleocroísmo de tonalidades pardo amarillentas a marrón intenso con arcimoteado ausente, fílica dado que se encontró sericita (Fig.4.3e), identificada por sus altos colores de birrefringencia y presentarse como un agregado microcristalino, argílica intermedia reconocida por arcillas amorfas (Fig.4.3d) que dan un aspecto “sucio” además

de la muscovita (Fig.4.3f), mineral alargado de altos colores de birrefringencia (tonos rosados) e incoloro en NP; y avanzada, determinada por la presencia de alunita (Fig.4.3a) que posee colores de birrefringencia bajos (grises a amarillos) y por encontrarse en agregados tabulares y aciculares, también la pirofilita (Fig.4.3b) puede ser indicativo la cual se caracteriza por agregados cristalinos con hábito acicular a tabular, extinción en abanico y colores altos de birrefringencia (tonos azulados); la muestra 2 evidencia el paso de una alteración fílica y argílica avanzada; y la 3 muestra alteración fílica y argílica intermedia.

De esta forma se ha reconocido y podido diferenciar en las muestras la fase de mena objetivo (molibdenita) y las fases de ganga, dividida en minerales opacos (pirita, hematita y magnetita) y minerales translúcidos (cuarzo, aluminosilicatos y sulfatos).

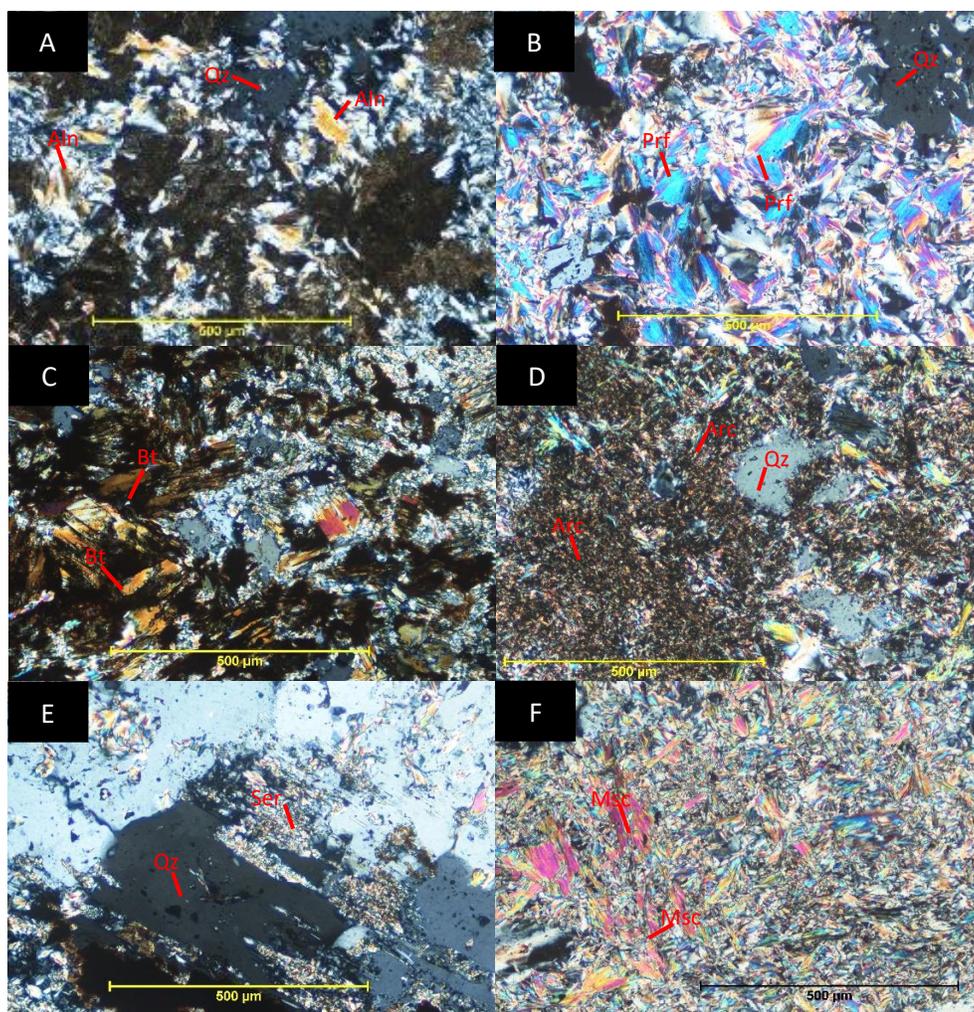


Figura 4.3: A. Microfotografía de cristales de alunita (Aln) en NC. B. Microfotografía de pirofilita (Prf) en NC. C. Microfotografía de biotita secundaria (Bt) en NC. D. Microfotografía de arcillas amorfas (Arc) en NC. E. Microfotografía sericita (Ser) en NC. F. Microfotografía de muscovita (Msc) en NC.

Lo anterior sumado a la mineralogía de mena permite dilucidar que las muestras de estudio pertenecen a un depósito tipo pórfido de Cu-Mo.

Esta etapa de caracterización también permitió reconocer las texturas de los minerales de mena, cuyo conocimiento es clave a la hora de separarlos en la caracterización mineral indirecta. En las muestras se encontró a la molibdenita de forma masiva (Fig.4.2a), en contacto con cristales de pirita y hematita (Fig.4.4a), y en intercrecimiento con hematita (Fig.4.2c), magnetita (Fig.4.2e) y pirita (Fig.4.4b). Fue reconocida una textura de reemplazo, de un cristal de calcopirita por covelina en los bordes (Fig.4.2c).

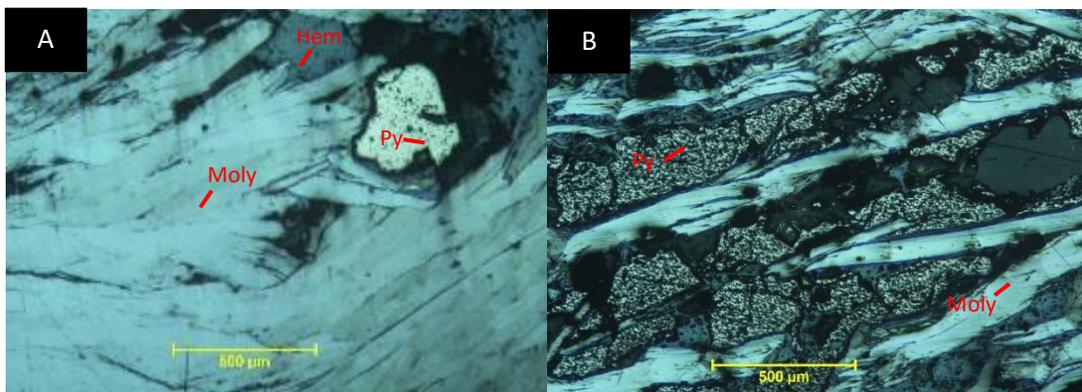


Figura 4.4: A. Microfotografía (NP) de molibdenita en contacto con pirita y hematita. B. Microfotografía (NP) de molibdenita en intercrecimiento con pirita.

Finalmente, para concluir con la caracterización visual se realizó a través del programa Arcgis (ESRI, Estados Unidos) el trazado de las áreas donde se encontraba molibdenita en las briquetas, para así calcular su porcentaje en área superficial, de forma más representativa y separar mena de ganga. Se tiene que en Moly-1 (Fig.4.5a) se obtuvo un 24% de molibdenita, Moly-2 (Fig.4.5b) un 28% y Moly-3 (Fig.4.5c) un porcentaje de 20%.

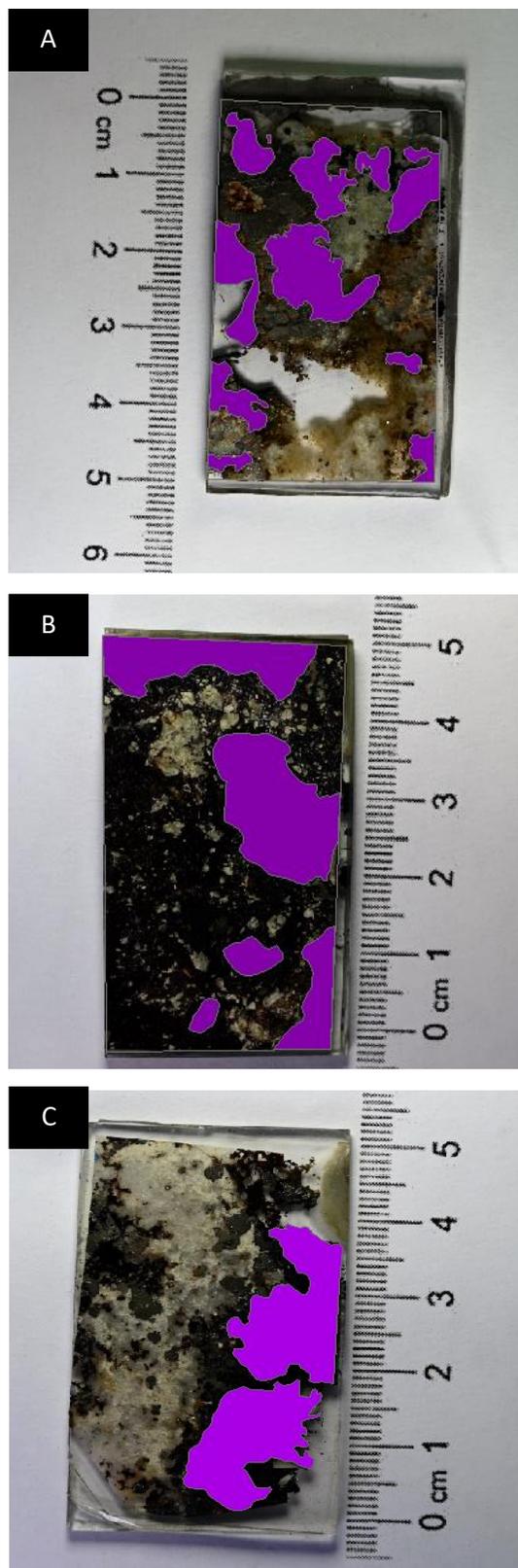
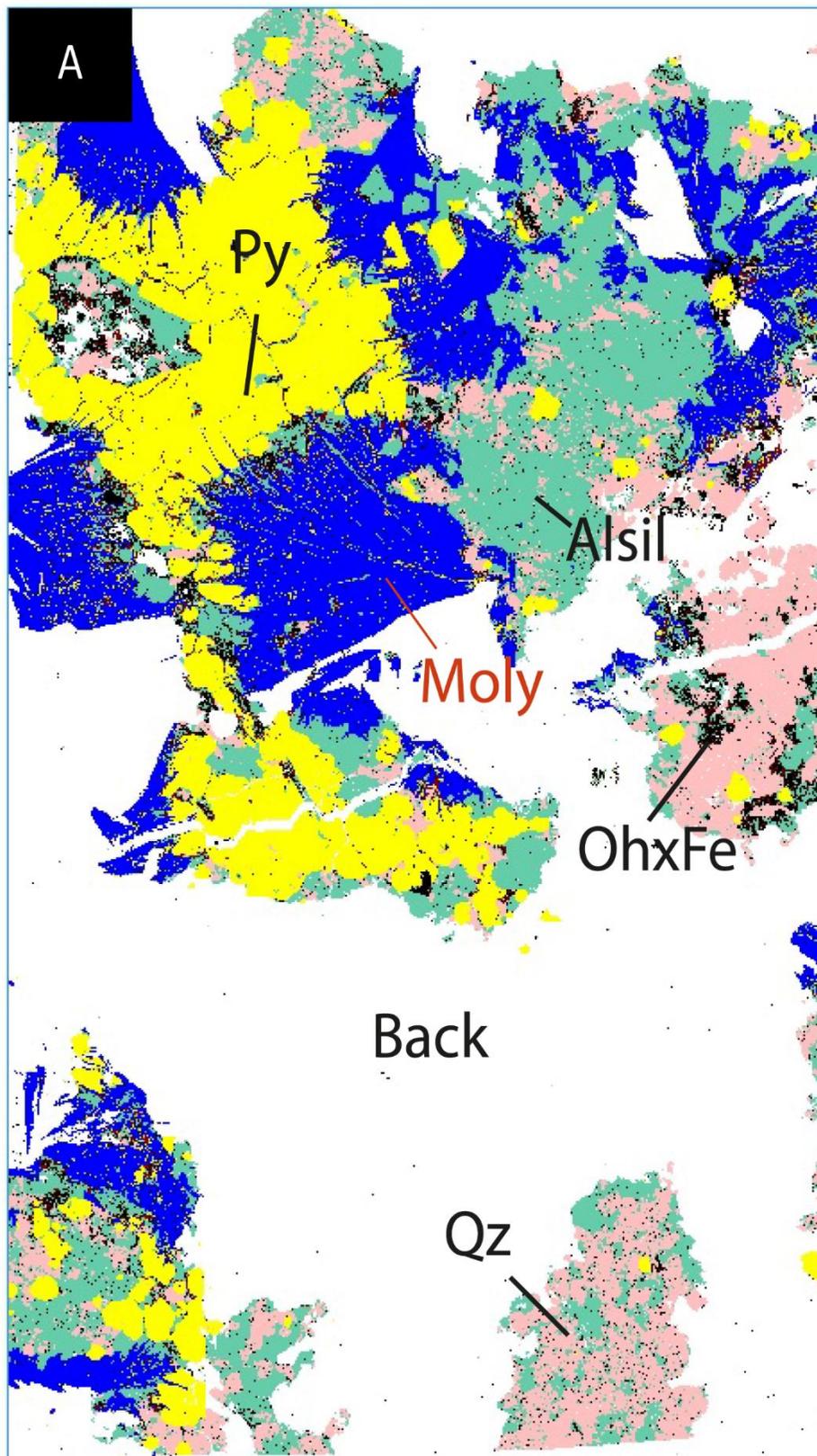


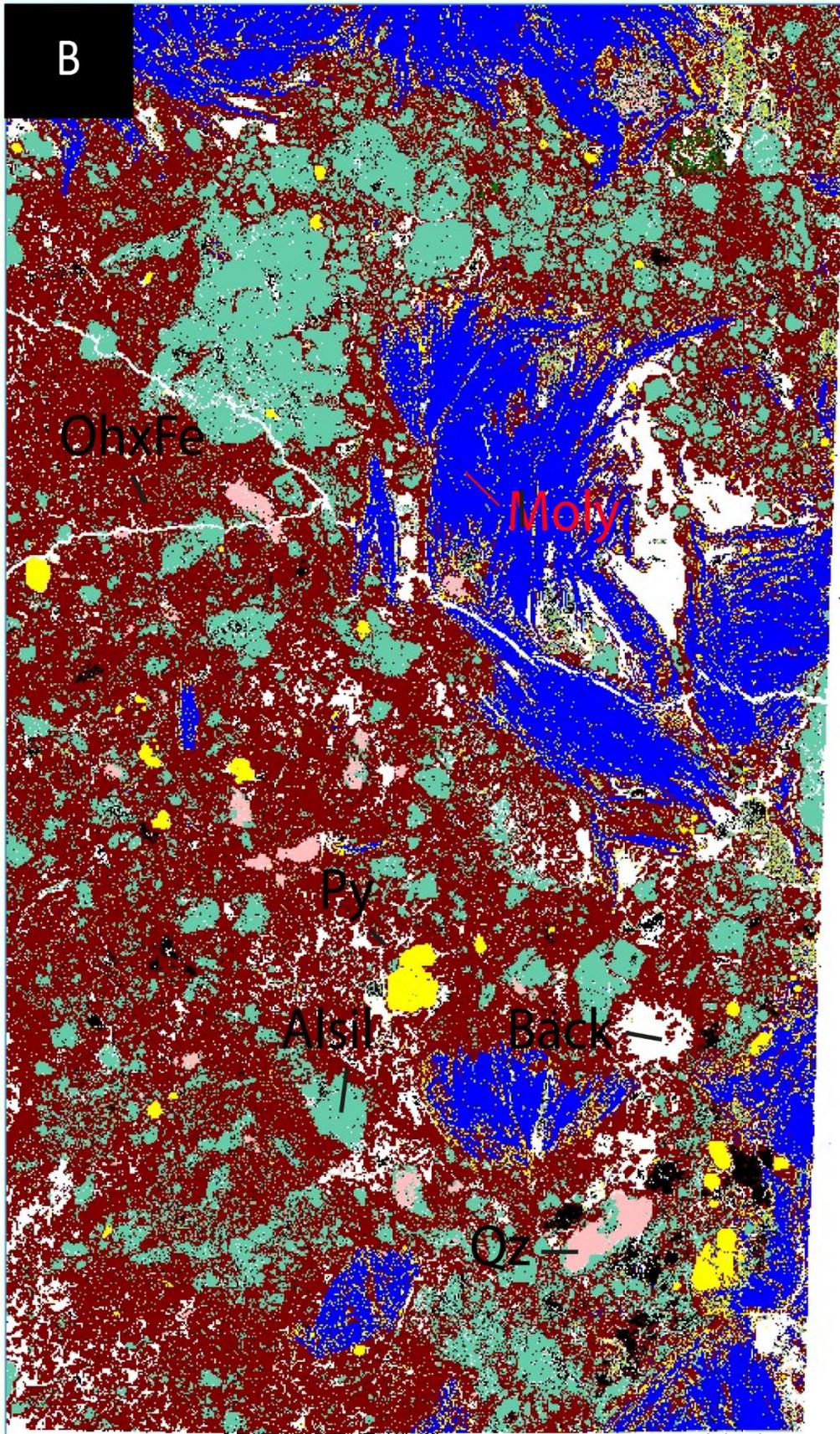
Figura 4.5: Fotografías de briquetas pulidas con las áreas de molibdenita demarcadas. A. Moly-1. B. Moly-2. C. Moly-3.

4.1.2. Caracterización mineralógica automatizada mediante QEMSCAN.

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 (Fig.4.6) 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.

El primer grupo se subdivide a su vez en 2, donde tenemos la mena objetivo de estudio que es la molibdenita, y también el subgrupo de los minerales mena de cobre. El grupo de la ganga se subdivide en pirita, cuarzo, aluminosilicatos, óxidos e hidróxidos de hierro y alunita (Fig.4.7). Al complementar esta información con la caracterización visual y petrográfica previa, podemos dividir el subgrupo de aluminosilicatos en muscovita, pirofilita, biotita, sericita y arcillas; minerales que por el intercrecimiento impide al QEMSCAN determinar todas estas fases.





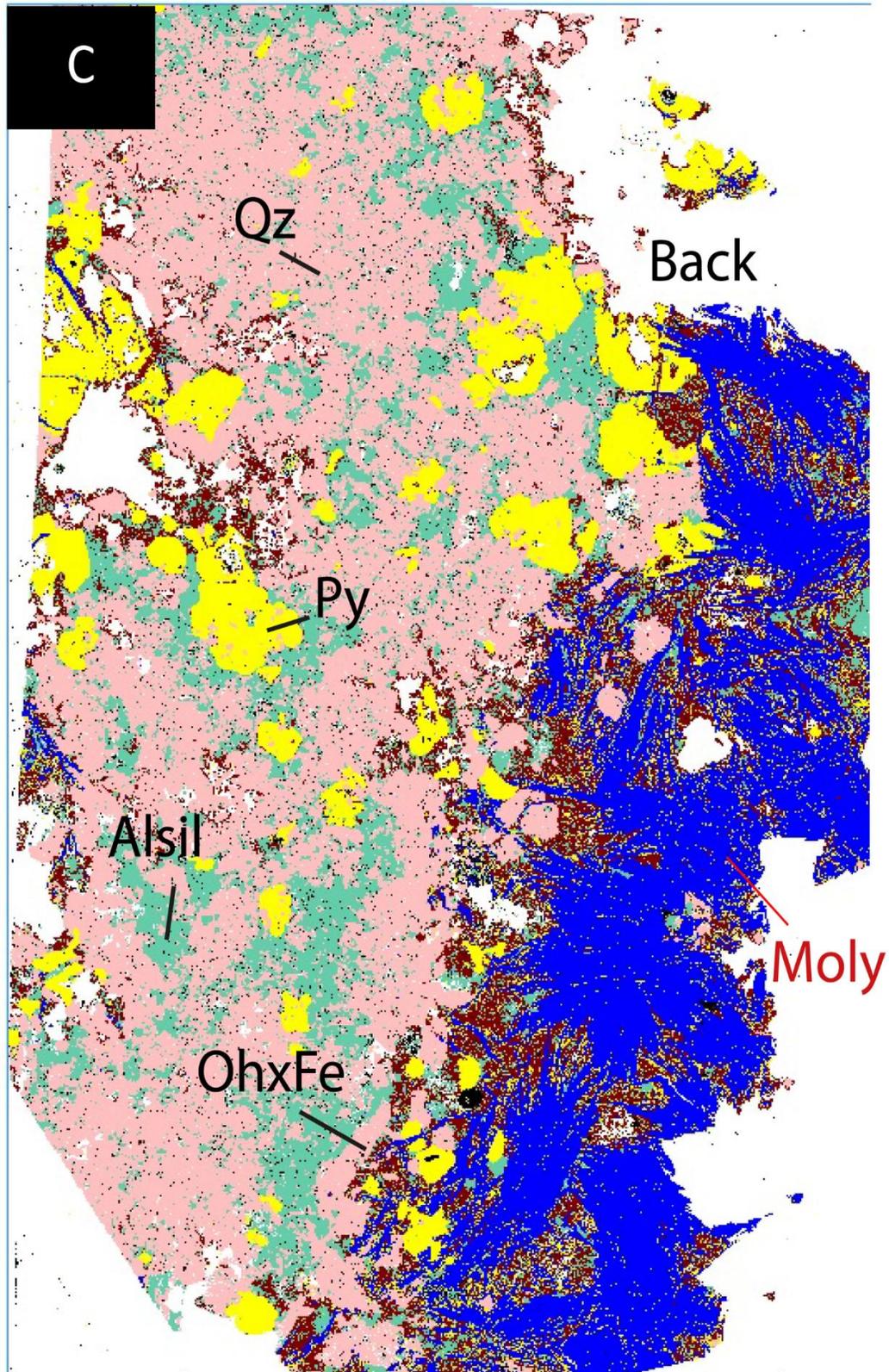


Figura 4.6: Imágenes QEMSCAN de los especímenes. A. Moly-1. B. Moly-2. C. Moly-3. Grupos minerales como: Molibdenita (Moly), Pirita (Py), Óxi-Hidróxido de Fe (OhxFe), Aluminosilicatos (Alsil), Cuarzo (Qz) y Background (Back).

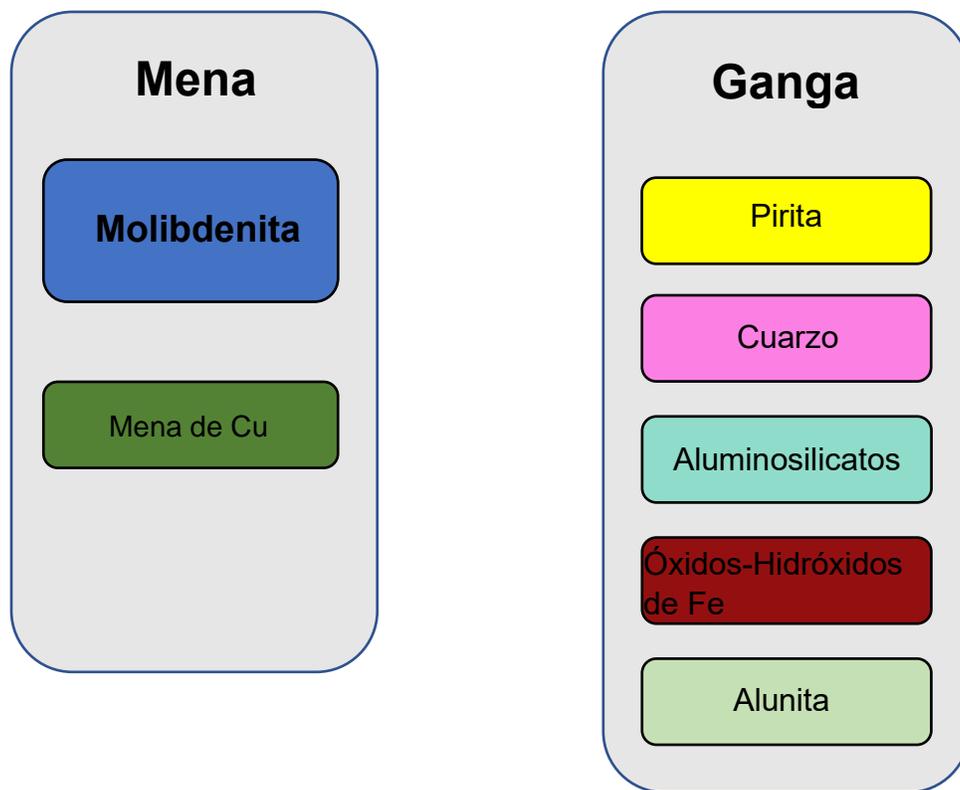


Figura 4.7: Diagrama descriptivo de los grupos identificados y definidos en las muestras mediante QEMSCAN.

Mediante QEMSCAN se determinaron los porcentajes en masa de cada uno de las fases y grupos minerales (Tabla 4).

Tabla 4: Porcentaje de minerales presentes en briquetas Moly-1, Moly-2 y Moly-3 según QEMSCAN.

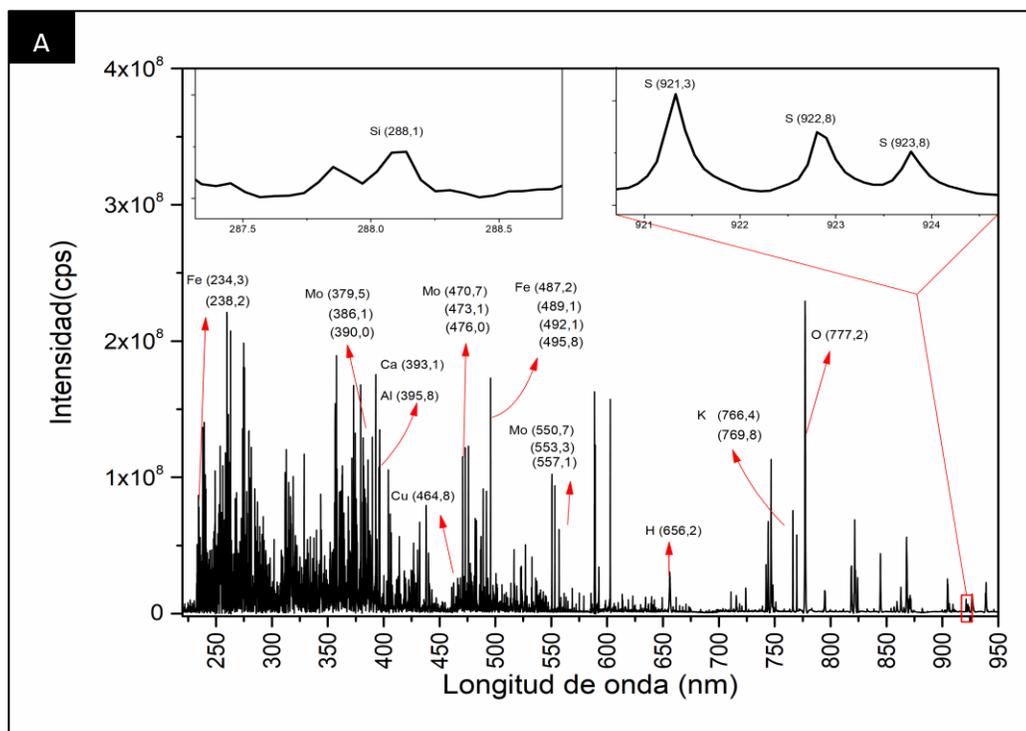
Grupo	Moly-1	Moly-2	Moly-3
Molibdenita	34.38%	22.97%	30.19%
Pirita	29.45%	5.83%	16.81%
Cuarzo	11%	0.68%	27.57%
Aluminosilicatos	18.47%	14.11%	11.45%
Óxidos-Hidróxidos Fe	1.95%	52.41%	11.70
Menas de Cu	0.03%	0.11%	0.04%
Alunita	0.52%	0.96%	0.40%
Otro	4.21%	2.94%	1.84%
Total	100%	100%	100%

Las muestras Moly-1 y Moly-3 no pudieron ser medidas en su totalidad por el QEMSCAN debido a que zonas quedaron por debajo de la resina epóxica, por lo cual se debe de realizar una corrección de los porcentajes de molibdenita para poder compararlas con los resultados de la estimación visual, para ello se utilizó el software Arcgis, donde por medio del trazado de polígonos se obtuvo el área total de las muestras y el porcentaje de las zonas que no fueron medidas, calculándose así el porcentaje real de molibdenita.

4.2. Caracterización mineral indirecta de frontera por LIBS.

4.2.1 Análisis espectroscópico.

El análisis de los espectros sumados de cada espécimen, en base al conocimiento previo entregado por la caracterización mineral convencional, permitió la visualización preliminar de la información química de las muestras. Se identificaron señales en el rango ultravioleta para elementos como Fe (234.3, 238.2 nm) y Si (288.1 nm). En el visible se pueden reconocer señales de Cu (464.8 nm), Mo (379.5, 476.0, 550.7 nm), Fe (495.8 nm), Al (395.8 nm), H (656.2 nm), K (766.4 nm) y O (777.2 nm). En el infrarrojo cercano se detectó S (921.3 nm.) (Fig.4.8). De igual manera se identificaron señales de Ca (393.1 nm), siendo un interferente común en las mediciones, debido a que entrega altas intensidades, aunque su concentración sea mínima, ello debido a que presenta un potencial de ionización bajo, es decir, requiere de poca energía para ionizarse y perder un electrón. El espectro presenta una gran cantidad de información química de otros elementos como Na, Mg, N, C que no fueron considerados como prioritarios.



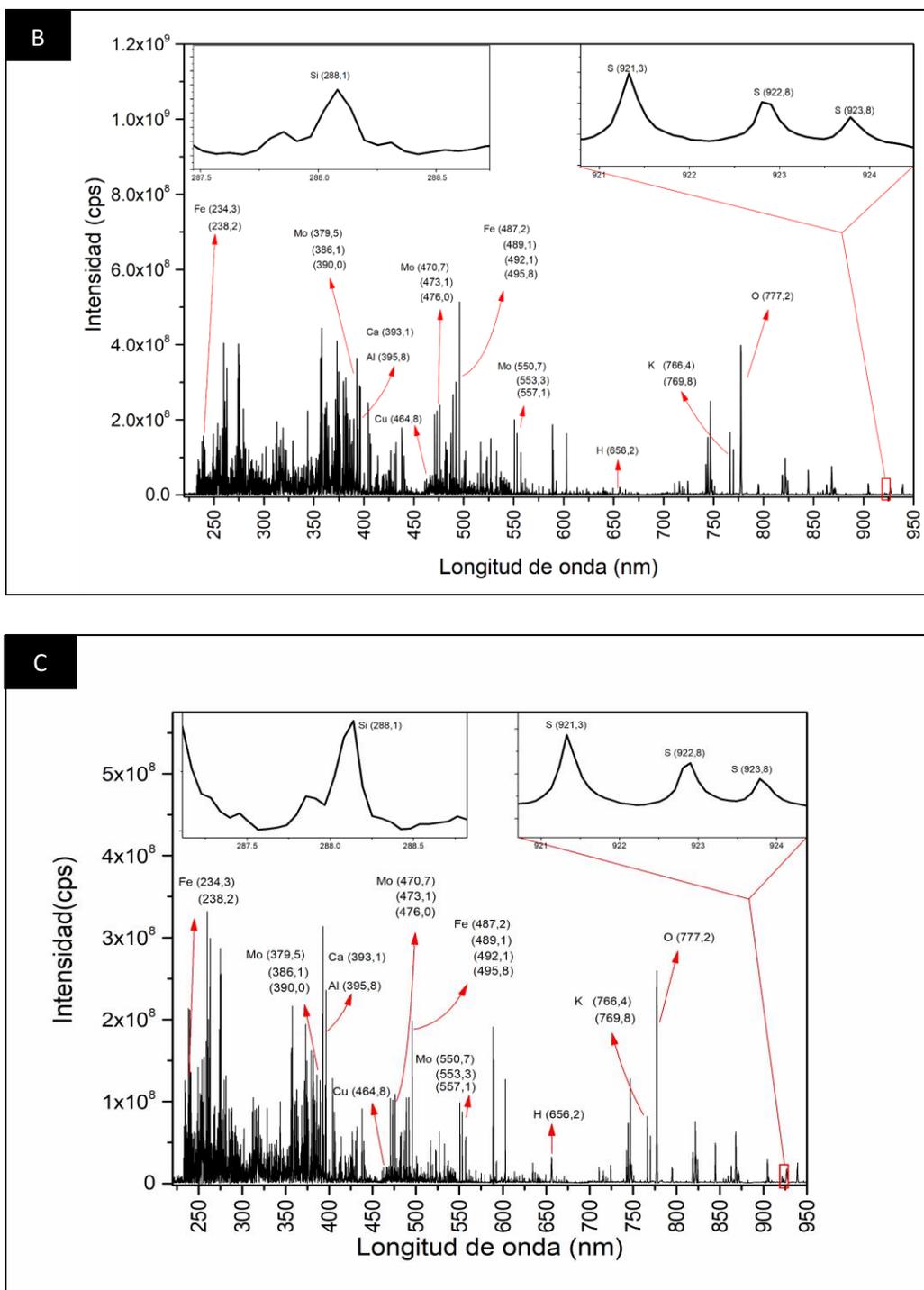


Figura 4.6: Análisis espectroscópico de las señales de emisión LIBS, obtenidos para las muestras Moly-1 (A), Moly-2 (B) y Moly-3 (C).

4.2.2 Análisis de Componentes Principales (PCA).

El análisis PCA junto a el análisis espectroscópico permitió establecer las relaciones mineraloquímicas de las muestras. La determinación convencional permite orientar dichas relaciones, considerando las referencias obtenidas mediante esta caracterización. Se utilizó para el estudio 4 componentes principales, cuyos porcentajes de varianza explicada acumulada fueron mayores al 85% (e.g. Tabla 5, Anexo 1). Los resultados fueron graficados en “scores y loadings”, escogiendo las mismas parejas de PC (PC1 vs PC2, PC1 vs PC3, PC1 vs PC4). En este caso, la matriz de scores corresponde a los diferentes pixeles analizados y la matriz de loadings corresponde a las longitudes de onda que representan la información química de cada pixel.

Para la muestra Moly-1 se obtuvo una varianza explicada acumulada de 92.8% en sus 4 PC (Tabla 5). De las imágenes de “scores” y “loadings”, se aprecia que los 3 especímenes presentan patrones similares (e.g. Fig. 4.9, Anexo 2). Para el análisis de los PC1 vs PC2 se observan agrupaciones o “clusters” de pixeles, que se describen con las longitudes de onda del molibdeno (553.3, 557.0 nm) y hierro (495.6 nm), encontrándose próximos entre sí y que representan las fases de sulfuros de las muestras (molibdenita y pirita). Cercano al cluster de Fe está la zona de pixeles cuyas longitudes de onda son hidrógeno (656.7 nm) y oxígeno (777.6 nm), sector que describe las fases de óxido-hidróxidos de Fe. Finalmente hay una nube de pixeles que presentan longitudes de onda correspondientes a silicio (251.6 nm), potasio (766.4 nm) y aluminio (395.8 nm) próximas a las zonas de H y O que describen las fases de cuarzo y aluminosilicatos. Al estudiar la relación entre otros componentes principales, se pueden observar correlaciones químicas y mineralógicas similares (Anexo 2).

Tabla 5: Resultados obtenidos del PCA para la muestra Moly-1.

Componentes Principales	Varianza explicada	Varianza explicada acumulada
1	55,3%	55,3%
2	19,3%	74,6%
3	14,7%	89,3%
4	3,5%	92,8%

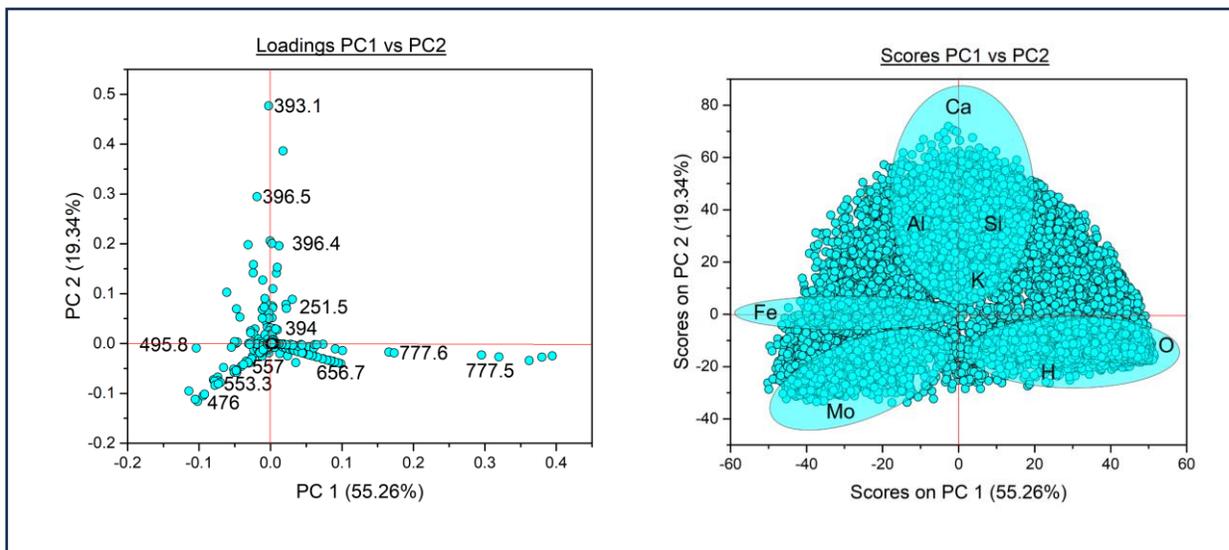
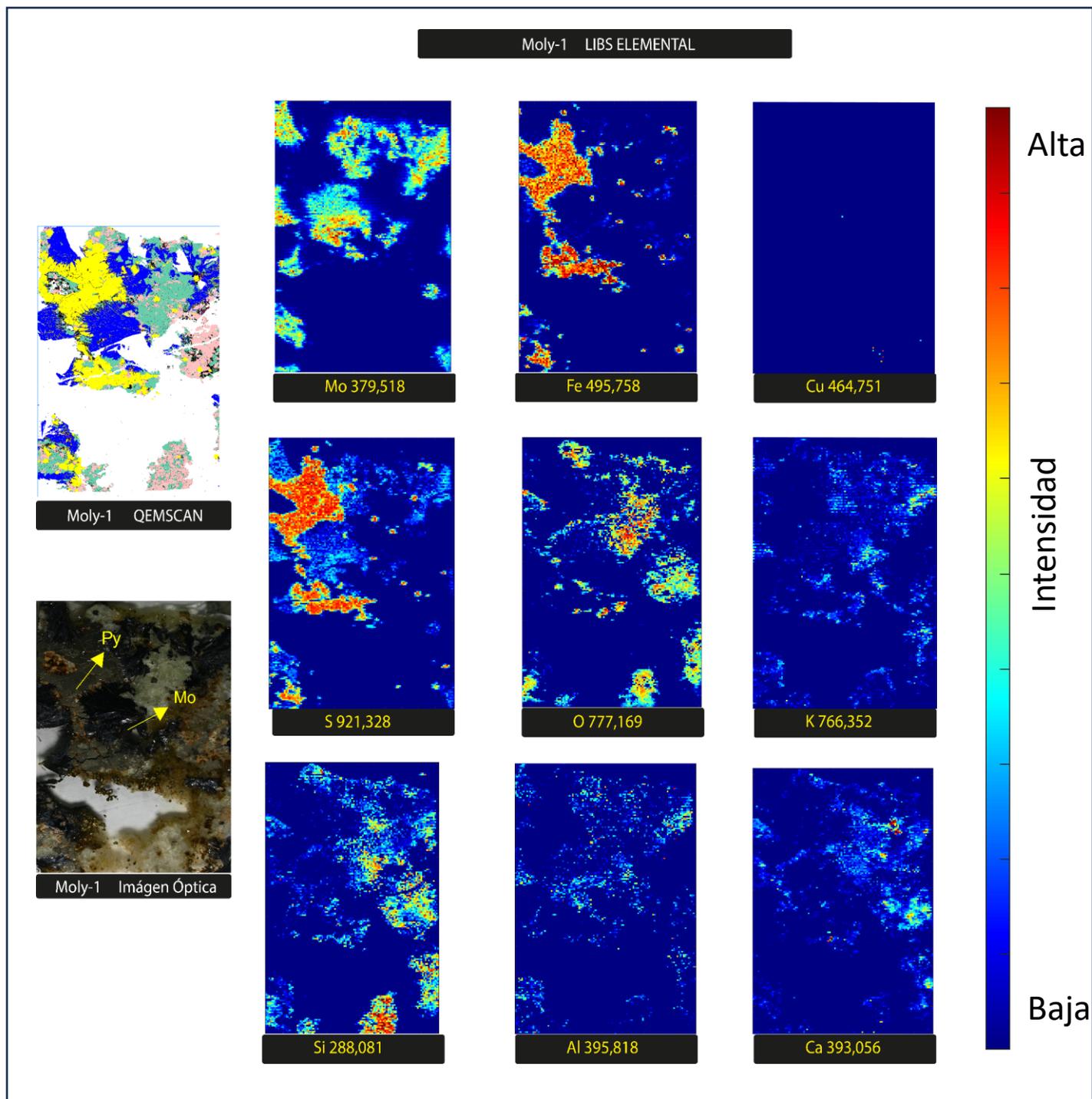
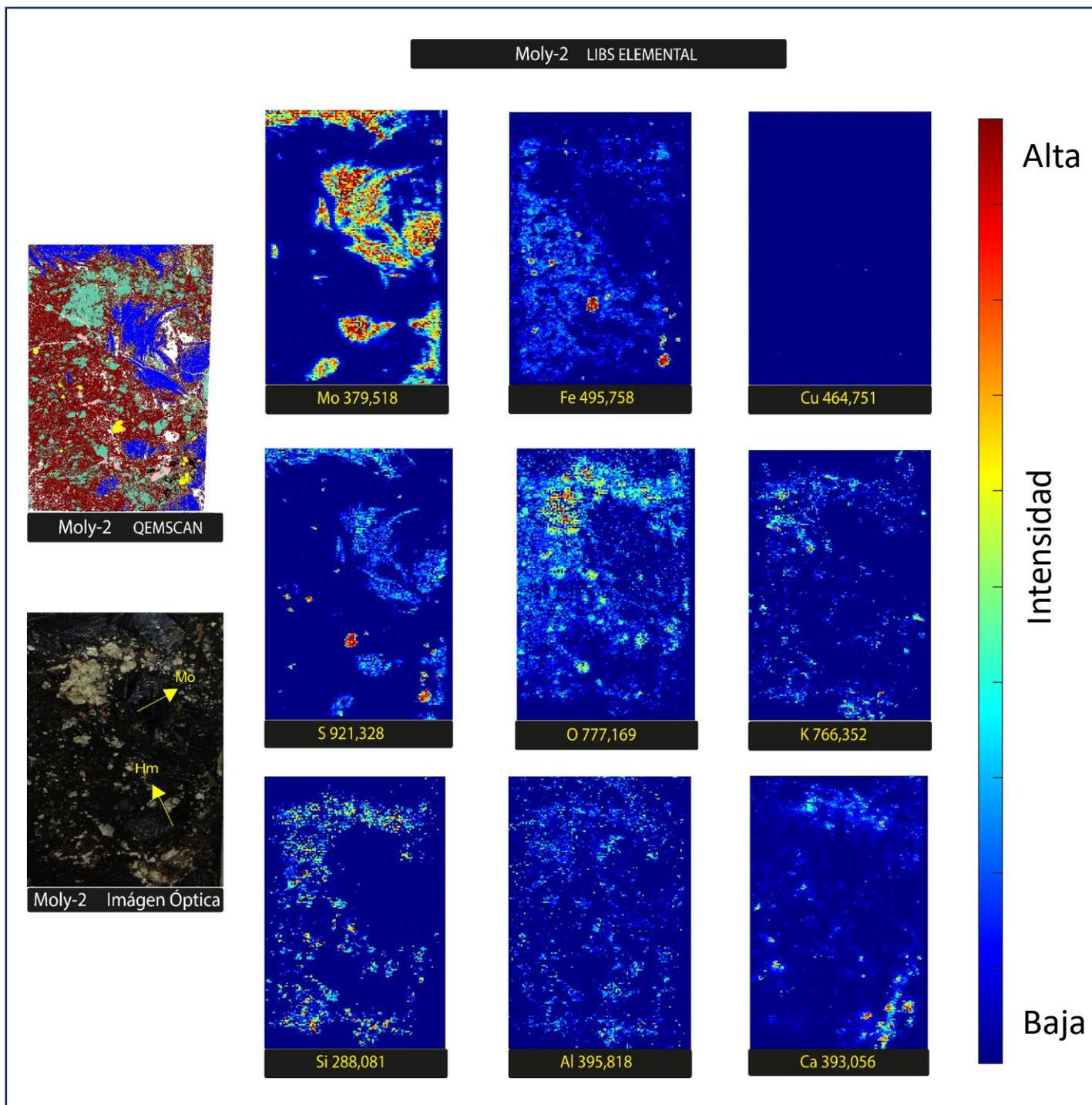


Figura 4.7: Gráfico de loadings y scores para los PC1 vs PC2 de la muestra Moly-1.

4.2.3 Imágenes de iso-concentración.

Las longitudes de onda utilizadas para producir las imágenes de cada elemento fueron: Mo (379.5 nm), Fe (495.8 nm), Cu (464.8 nm), S (921.3 nm), O (777.2 nm), K (766.4 nm), Si (288.1 nm), Al (395.8 nm) y Ca (393.1 nm) (Fig. 4.10). Mediante estas figuras y los datos químicos obtenidos, se identificaron asociaciones mineraloquímicas presentes en las muestras. De las imágenes de Mo y S se infirió la distribución de la molibdenita. De la imagen del Fe, fue posible identificar pirita al combinarla con la imagen de S. El grupo Óxido-hidróxido de Fe, se logró inferir al combinar la imagen de Fe con la imagen de O. El cuarzo se identificó en aquellas zonas de la imagen con presencia de Si que muestra colores más cálidos (rojo, naranja y amarillo) junto con la imagen de O. La combinación de aquellas zonas con colores más verdosos en la imagen del Si, junto a las imágenes Al, K y O entregan la distribución del grupo de los aluminosilicatos. La imagen de distribución del Cu arroja que este elemento probablemente está asociado a fases minerales a niveles de traza. Finalmente, la imagen de Ca señala la distribución de aquella fase mineral que QEMSCAN no pudo identificar y nombró como "Otros".





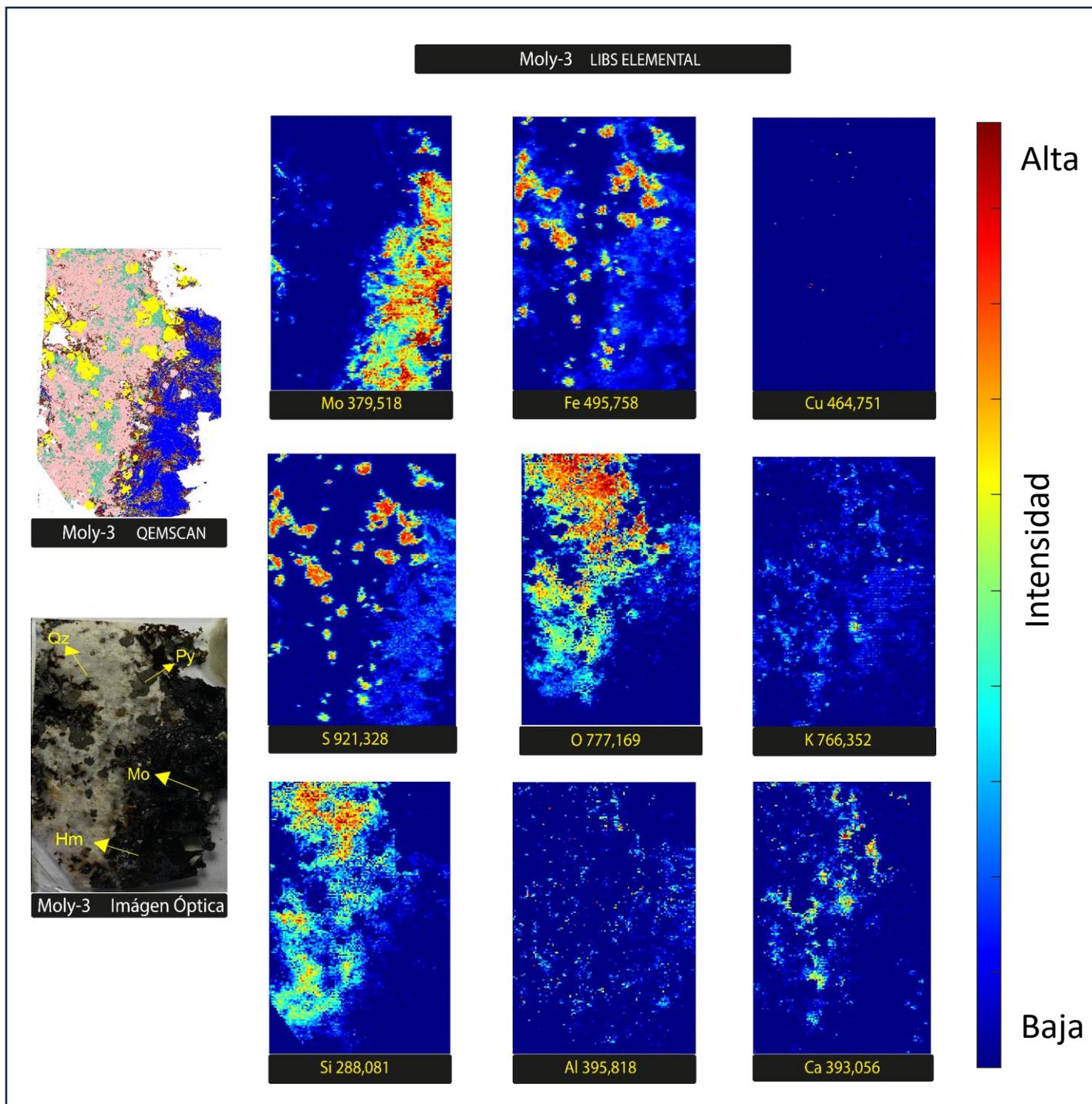


Figura 4.8: Imágenes de iso-concentración para las muestras Moly-1, Moly-2 y Moly-3.

4.2.4 Calibración y validación del modelo para mineralogía indirecta mediante LIBS.

Se desarrolló un modelo de clasificación mediante ANN utilizando como datos de entrada la matriz de modelamiento (Fig. 3.8), el cual alcanzó una tasa de acierto media del 99.9% (Tabla 6). El modelo fue probado, mediante el set de testeo que alcanzó una asertividad media del 99.7% (Tabla 7). Con el modelo validado, este se aplicó para el set de datos LIBS de los 3 especímenes en estudio. Con ello, se clasificaron cada uno de los pixeles componentes, para luego reorganizar los datos obtenidos y generar una imagen mineralógica (Fig. 4.11).

Tabla 6: Matriz de confusión para el set calibración / validación (80%) del modelo generado mediante ANN.

	Molibdenita	Pirita	Óxidos- Hidróxidos Fe	Aluminosilicatos	Cuarzo	Background	%Sn
Molibdenita	200	0	0	0	0	0	100
Pirita	0	199	1	0	0	0	99.5
Óxidos- Hidróxidos Fe	0	0	200	0	0	0	100
Aluminosilicatos	0	0	0	200	0	0	100
Cuarzo	0	0	0	0	200	0	100
Background	0	0	0	0	0	200	100
%Pr	100	100	99.5	100	100	100	99.9

Tabla 7: Matriz de confusión del set de testeo (20%) del modelo generado mediante ANN.

	Molibdenita	Pirita	Óxidos- Hidróxidos Fe	Aluminosilicatos	Cuarzo	Background	%Sn
Molibdenita	50	0	0	0	0	0	100
Pirita	0	49	1	0	0	0	98
Óxidos- Hidróxidos Fe	0	0	50	0	0	0	100
Aluminosilicatos	0	0	0	44	0	0	100
Cuarzo	0	0	0	0	50	0	100
Background	0	0	0	0	0	50	100
%Pr	100	100	98.0	100	100	100	99.7

Para estimar la concentración de las fases minerales, se cuantificaron los pixeles totales clasificados como un mineral específico según la ecuación N°3:

$$C\left(\% \frac{v}{v}\right) = \frac{PM}{PT} \times 100 \quad (\text{ec.6})$$

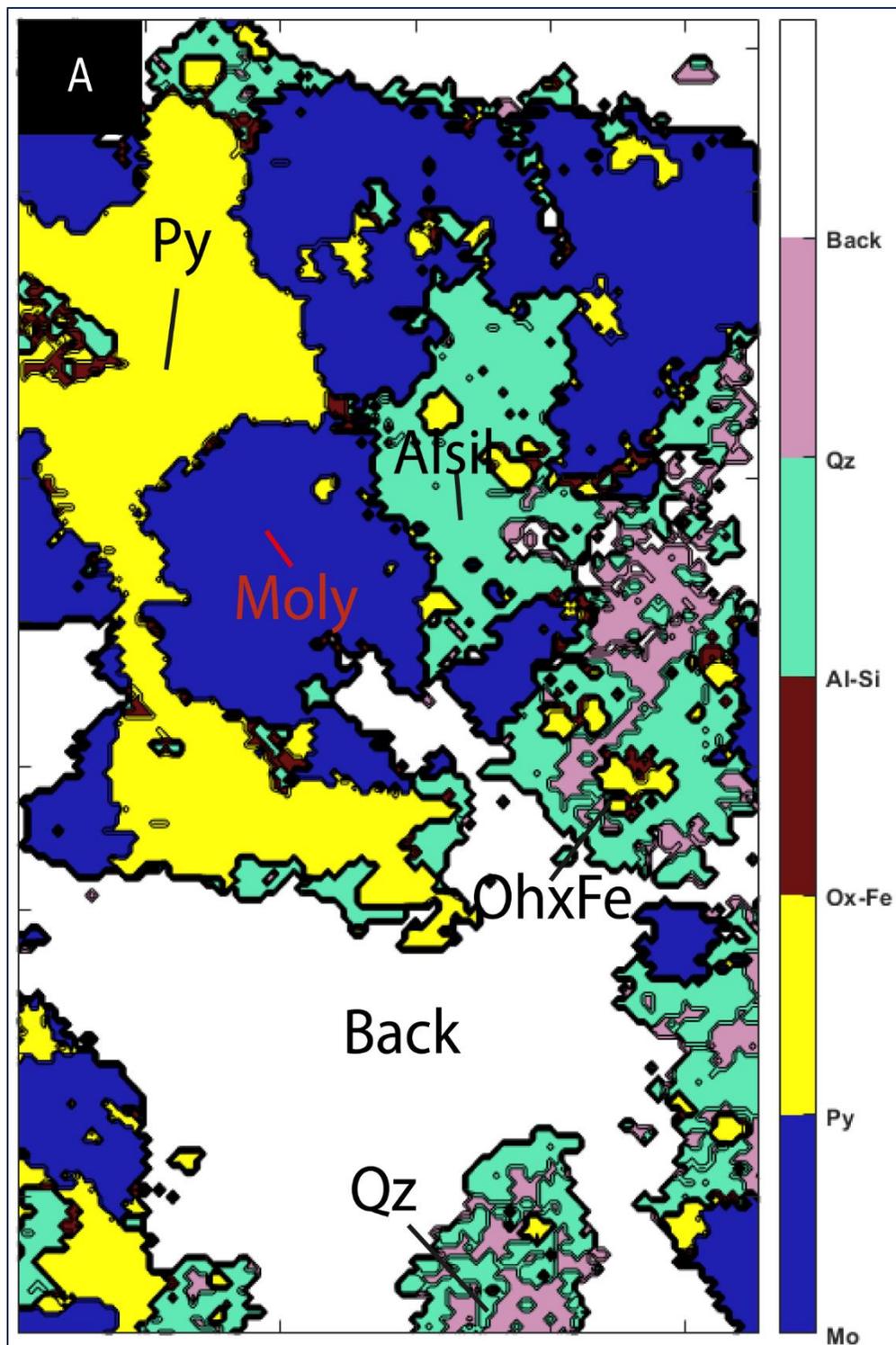
Donde **C** corresponde al porcentaje en volumen de la fase mineral presente en la muestra (e.g molibdenita), **PM** corresponde a los pixeles del mineral clasificado, y **PT** corresponde a los pixeles totales analizados en el espécimen. La clase background no fue considerada a la hora de la estimación porcentual, por lo que no fue incluida en el valor de **PT** (Tabla 8).

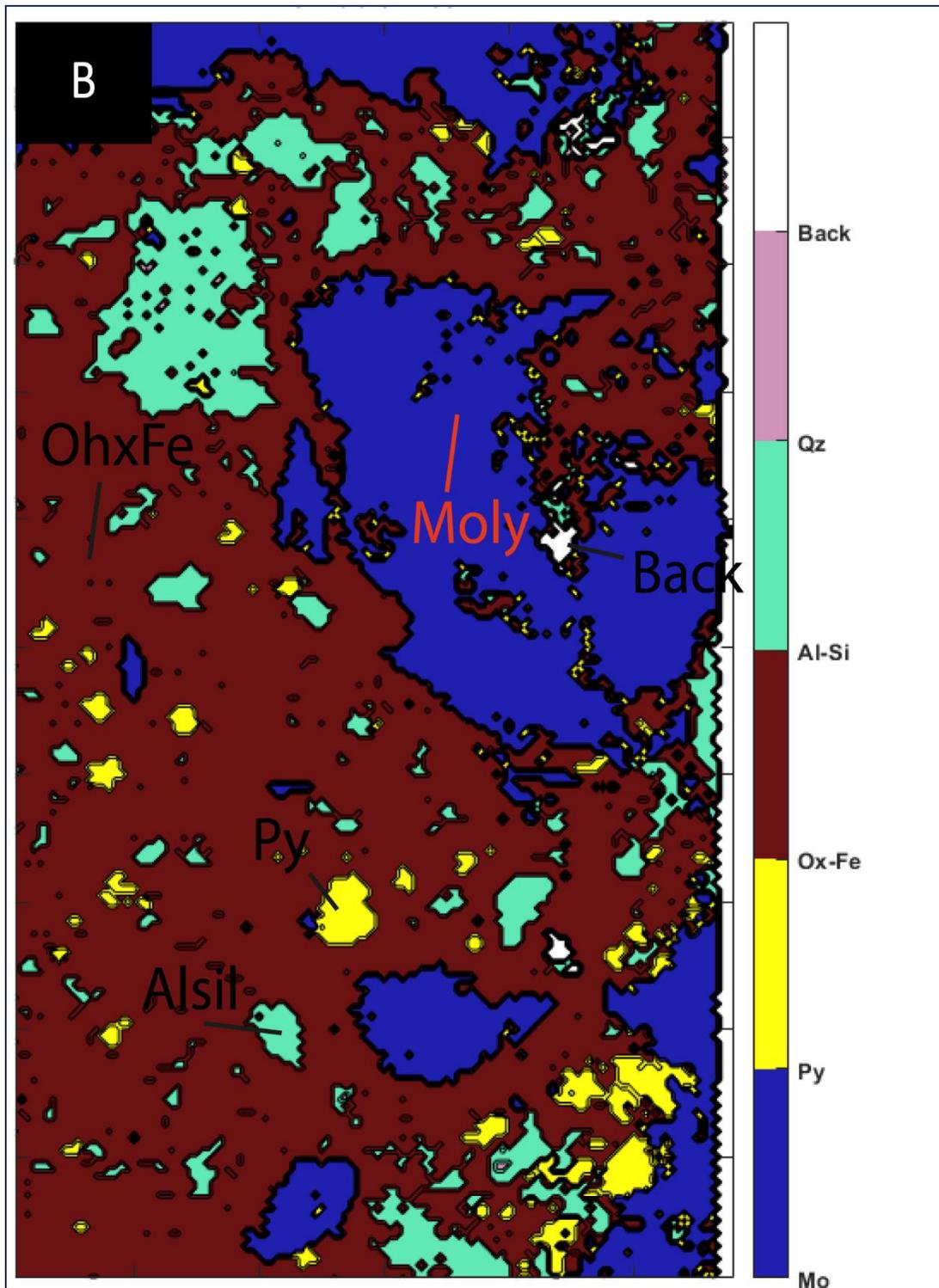
Las imágenes resultantes no presentan los grupos de mena de Cu, alunita y otros que, si entregaba QEMSCAN, ya que no se logó alcanzar un número adecuado de señales para una correcta calibración. Se tienen de esta manera 2 grupos principales, el grupo de la mena conformada por la molibdenita, mineral objeto de estudio, y el grupo de la ganga dividida a su vez en los subgrupos pirita, oxi-hidróxido de Fe, cuarzo y aluminosilicatos.

Finalmente se calculó el error relativo porcentual de la descripción petrográfica y de LIBS-ANN (Tabla 9-10) utilizando como referencia los resultados del QEMSCAN para comparar y validar los resultados según la ecuación N°4:

$$\varepsilon r(\%) = \frac{|X_i - X_v|}{|X_v|} \times 100 \quad (\text{ec.7})$$

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





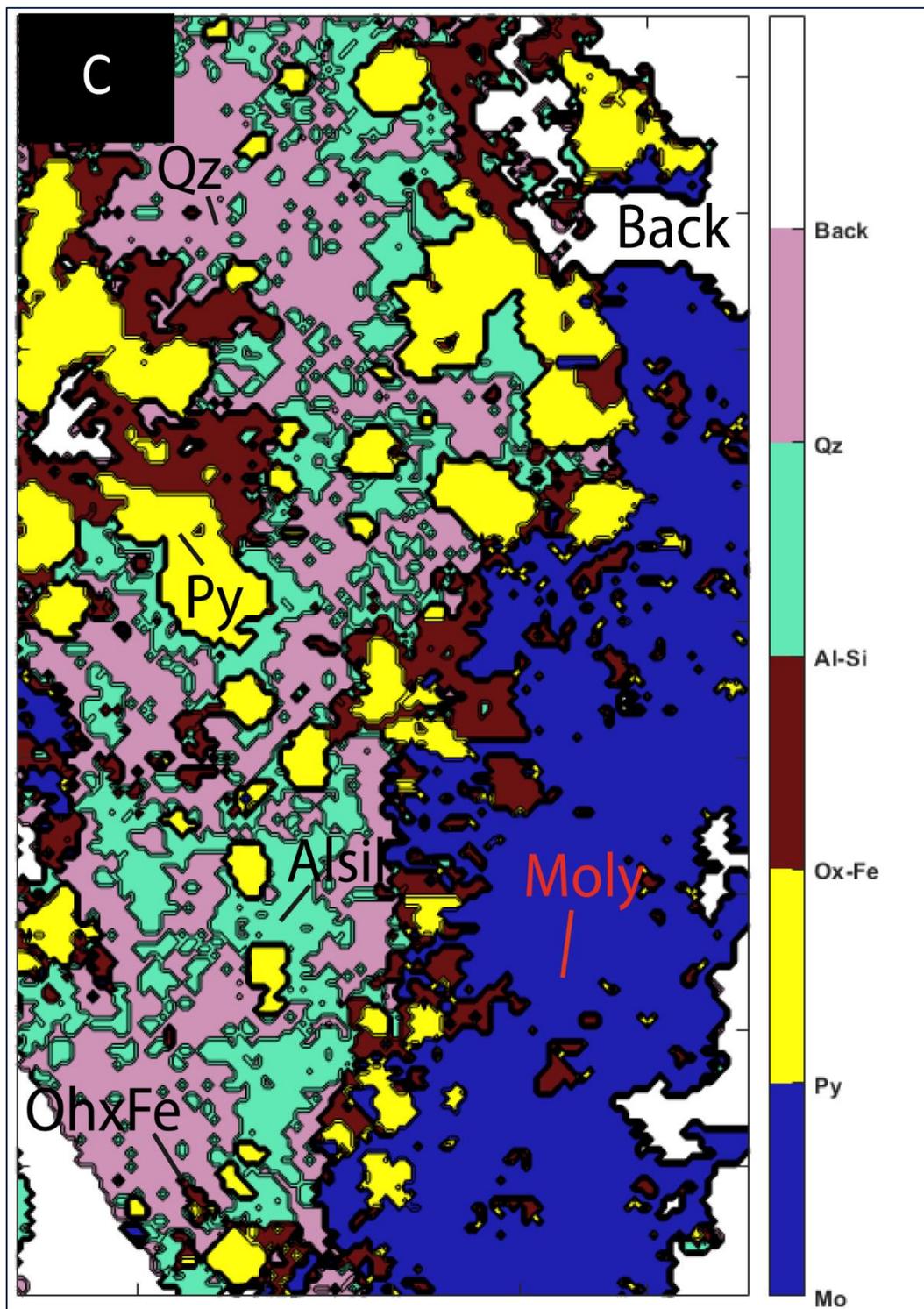


Figura 4.9: Imágenes mineralógicas, generada mediante el modelo LIBS-ANN. A. Moly-1. B. Moly-2. C. Moly-3.

Tabla 8: Porcentaje (%v/v) de minerales presentes en las muestras Moly-1, Moly-2 y Moly-3 obtenido mediante LIBS-ANN.

Grupo	Moly-1	Moly-2	Moly-3
Molibdenita	40.77%	24.84%	28.18%
Pirita	24.77%	2.58%	14.77%
Cuarzo	7.55%	0.08%	27.57%
Aluminosilicatos	24.34%	14.27%	15.28%
Óxidos-Hidróxidos Fe	2.57%	58.22%	14.21%
Total	100%	100%	100%

Tabla 9: Error relativo (%) obtenido mediante la descripción petrográfica.

Grupo	Moly-1	Moly-2	Moly-3	Promedio
Molibdenita	27.28%	21.90%	20.50%	23.23%
Pirita	32.09%	82.85%	64.31%	59.75%
Cuarzo	90.91%	100%	27.46%	72.79%
Aluminosilicatos	35.03%	29.13%	22.27%	28.81%
Óxidos-Hidróxidos Fe	310.26%	25.59%	19.66%	118.50%

Tabla 10: Error relativo (%) obtenido mediante LIBS-ANN.

Grupo	Moly-1	Moly-2	Moly-3	Promedio
Molibdenita	18.59%	8.14%	6.66%	11.13%
Pirita	15.89%	55.75%	12.14%	27.93%
Cuarzo	31.36%	88.24%	0%	39.87%
Aluminosilicatos	31.78%	1.13%	33.45%	22.12%
Óxidos-Hidróxidos Fe	31.79%	11.09%	21.45%	21.44%

5. DISCUSIÓN.

A diferencia de la inspección visual realizada a ojo descubierto, donde se logran identificar aquellas fases distintivas y predominantes mediante el color o el área que abarcan, la caracterización petrográfica con microscopio óptico permitió determinar la mineralogía de las muestras. Así se pudo observar los minerales de mena (molibdenita y minerales de Cu), los de ganga, además de los modos de ocurrencia, texturas de reemplazo y también aproximar un porcentaje de estos (% v/v).

Para validar analíticamente estos resultados se utilizó QEMSCAN, como método de referencia, el cual entrega la cuantificación de las fases minerales de la muestra en % (p/p), basado en la estadística modal. Para facilitar la interpretación de los resultados, los minerales fueron agrupados en grupos (Molibdenita, Mena de Cu, Pirita, Cuarzo, Aluminosilicatos, Óxido-Hidróxidos de Fe y Alunita) (Fig.4.6), y un octavo que no se determinó, definido como "Otros". Comprendiendo las limitaciones de la técnica LIBS a la fecha, el porcentaje entregado por QESMCAN (% p/p), fue utilizado como un valor referencial para estimar la capacidad analítica del método propuesto por LIBS-ANN (% v/v).

Al comparar los resultados de la caracterización petrográfica con QEMSCAN (Tabla 9), se evidencia que existe un gran error relativo porcentual, el cual se atribuye a que el ojo humano no logra realizar una estimación igual de precisa que QEMSCAN, junto al hecho que existieron zonas que debido a la resina epóxica este último no pudo analizar y quedaron fuera al momento de la estimación porcentual, sobrestimando las concentraciones de los minerales. Por ejemplo, los Óxidos-Hidróxidos Fe para la muestra Moly-1, alcanzaron un error relativo del 310%.

Luego de la caracterización convencional se procedió a realizar el estudio mediante LIBS. El análisis espectroscópico permitió identificar las señales químicas que definen los minerales presentes en las muestras. Dicho análisis considera la información mineral obtenida previamente mediante la caracterización operacional, para facilitar su interpretación. Considerando que las muestras son portadoras de molibdenita, pirita, óxidos-hidróxidos de Fe, cuarzo y aluminosilicatos, las señales químicas características de todos estos minerales fueron identificadas. En este sentido, las señales de Mo fueron claramente caracterizadas, encontrando algunas a 379.5, 470.7 y 550.7 nm. También, el Fe fue identificado, mediante sus señales características a 234.3, 487.2, 495.8 nm. En el rango del UV, también fueron identificadas señales de Si a los 288.1 nm, como de Al 394.0

y 395.8 nm. Dentro de los metales accesorios, se detectaron señales de K a 766.4 y 769.8 nm. En el rango final del espectro VIS, se identificaron señales de H y O a 658.2 y 777.2 nm y N a 746.8 nm. Estas señales son detectadas, debido a que el sistema LIBS utilizado mide bajo condiciones ambientales normales (sin cámara de vacío), por lo que es probable que el plasma consiga ablacionar el aire (N: 78% - O: 21% - 1% H-C-Ar). Por lo anterior, es importante considerar que la señal de O son muy intensas, esto es debido a que el láser además de interactuar con el oxígeno ambiental actúa con el oxígeno presente en las fases minerales (óxidos-hidroxidos, fases hidratadas, etc), comprendiendo que este elemento será un interferente importante. Por último, las señales de S fueron encontradas en el rango del NIR, a 921.3, 922.8, 923.8 nm. Estas presentan menor intensidad, debido a que la energía de ionización del azufre es alta, por lo que requiere de mucha energía para ionizarse, caso contrario el Ca, cuya energía de ionización es baja, por lo cual tiende a presentar señales intensas a 393.1 nm, y esto lo convierte en un interferente importante en este tipo de muestras.

Mediante PCA fue posible obtener clusters que definen fases minerales, desde una perspectiva de interacción entre las señales elementales de los espectros LIBS obtenidos. Al observar el gráfico de loadings y scores de los PC1 vs PC2 (Fig. 4.9), se puede distinguir claramente clusters de información que definen las especies de sulfuros (molibdenita y pirita), oxi-hidróxido de Fe, cuarzo y aluminosilicatos. Se logra identificar las interacciones entre ciertos grupos de píxeles y su relación con longitudes de onda características, que describen estas fases minerales. Así, señales de Mo y Fe correlacionan en un mismo cuadrante, como señales de Al, Si, K y Ca interactúan en otro. Así, observando los diferentes gráficos de loadings y scores (PC1 vs PC3 para Moly-1) (Anexo 2), se distinguen diferentes relaciones, como Fe-H-O por debajo de las interacciones de Al-Si-Ca-K que corresponden a fases minerales distintas. 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.

De las imágenes de iso-concentración fue posible inferir de forma cualitativa la distribución de los minerales tanto de mena como de ganga de las muestras. Esto es posible identificando las zonas de mayor intensidad de cierto elemento y relacionarlo con aquellos donde exista un solapamiento. Así, la molibdenita se distribuye en la imagen, según lo descrito por las señales de Mo y S, sin embargo, el azufre también interactúa con las señales de Fe, lo cual indicaría la presencia de pirita. En el caso de los oxi-hidróxido de Fe,

estos incorporan la hematita, que contiene mayor porcentaje de Fe que la pirita, sin embargo, dichas señales de Fe no son exclusivamente contenidas en la fase de hematita, por lo que su intensidad puede verse disminuida. Así, la relación O-Fe, permite inferir las zonas donde se distribuyen los oxi-hidróxidos de Fe. La relación de píxeles asociado a las señales de Si y O, como Al-K-O representa aquellas zonas donde se distribuye el cuarzo y los aluminosilicatos, respectivamente. Es importante mencionar que, aquellas zonas donde el Si presenta colores más cálidos, (i.e., señales más intensas) correlacionan directamente con las fases de cuarzo. Las imágenes de iso-concentración de Ca muestran que las zonas más intensas se encuentran relacionadas con la clase que QEMSCAN denominó como "Otros", sin embargo, debido a su bajo porcentaje y su poca relevancia con los objetivos de estudio, esta clase no se incluyó en el modelo definitivo. Por último, se observó que las señales de Cu están distribuidas en algunos especímenes, por lo tanto, describe probablemente fases que se encuentran a nivel de trazas (Fig. 4.10).

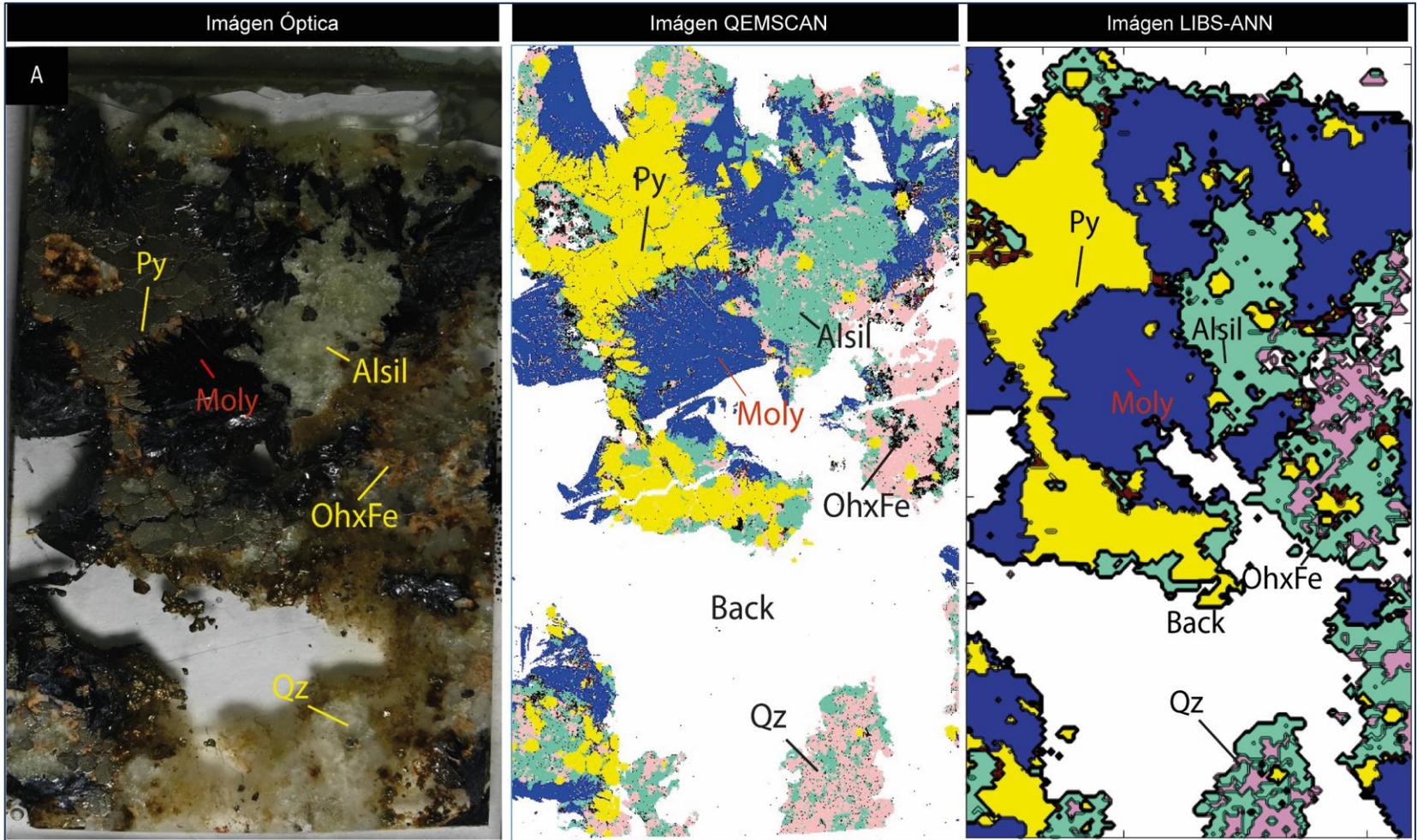
Finalmente se desarrolló y validó un modelo multivariado de clasificación de fases minerales mediante LIBS-ANN. Para ello se utilizó e integró toda la información obtenida desde la caracterización convencional, como el análisis espectroscópico, PCA e imágenes de iso-concentración. Lo más importante para crear un modelo óptimo, fue la correcta obtención de la información y un tratamiento de datos que se ajustara a la necesidad de escoger aquellas señales que permitan diferenciar una fase mineral de otra, lo que definimos como "patrón mineralógico". Para esto es fundamental la selección de longitudes de onda representativas de aquellas fases minerales descritas en la caracterización convencional, y así reducir el cubo hiperespectral a un conjunto de datos manejables y analíticamente representativos. El modelo validado tiene una alta tasa de asertividad (99.9%), lo cual es positivo ya que significa que es incluso capaz de discriminar fases químicamente similares como la pirita de los oxi-hidróxidos de Fe, y el cuarzo de los aluminosilicatos. Con dicho modelo, fue posible crear imágenes mineralógicas que describen espacialmente la presencia de las fases minerales en estudio y cuantificarlas árealmente. Al comparar los resultados obtenidos entre LIBS-ANN y QESMCAN versus la descripción petrográfica y QESMCAN (Tabla 9-10), se aprecia que el error relativo porcentual es significativamente menor para el primer caso. Por ejemplo, el caso de los oxi-hidróxidos de Fe para la muestra Moly-1, el error relativo obtenido desde la descripción petrográfica disminuye desde un 310% a un 32% aproximadamente. Es importante considerar que la concentración de las fases de oxi-hidróxidos de la muestra Moly-1 son bastante bajas (2%), por lo que cualquier variación en la estimación visual, aumentará

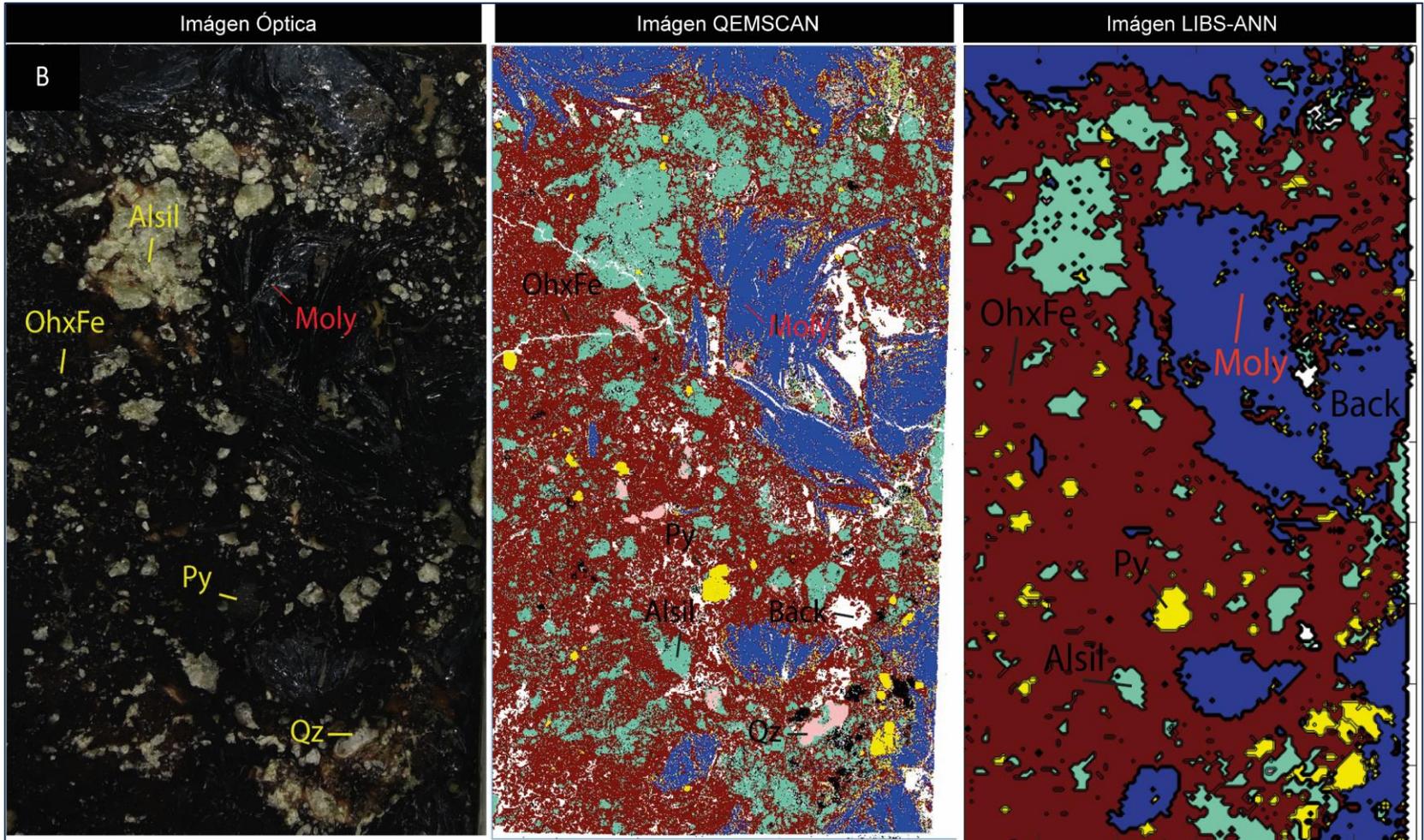
significativamente el porcentaje de error. El error relativo para la concentración de molibdenita de esta muestra fue de un 18.6%, siendo el más alto dentro de las tres muestras estudiadas. En el caso de Moly-2, el error asociado a la determinación de molibdenita fue de un 8.1%, pero el cuarzo presentó un error del 88.2%, del cual se puede inferir el mismo fenómeno de los oxi-hidróxidos descritos en la muestra Moly-1. Para la muestra Moly-3, el error relativo obtenido en la cuantificación de molibdenita fue de un 6.7 % mediante LIBS-ANN, en comparación con el 20.5 % de error relativo obtenido mediante la caracterización petrográfica. A su vez, el cuarzo analizado mediante LIBS-ANN, coincide con el valor porcentual entregado por QEMSCAN, por lo que esta determinación tiene un error relativo de 0%, pero alcanza un valor del 27.5% mediante la descripción petrográfica. La pirita es otro mineral que alcanza menor error mediante el análisis LIBS-ANN, siendo de un 12 %.

Los errores alcanzados en estas determinaciones se deben probablemente a que la caracterización visual está supeditada a las capacidades del ojo humano, que no posee una resolución espacial tan amplia como la obtenida mediante LIBS (spot de análisis 200 μm), por ende, será menos precisa a la hora de estimar la distribución mineral. Además, se observa en las imágenes mineralógicas LIBS-ANN, que a diferencia de QEMSCAN, el láser logró atravesar algunas zonas que estaban cubiertas por la resina, ablasionando mineral donde incluso había molibdenita, la cual también fue identificada por el modelo. Esto podría crear un error por sobrestimación, ya que estas zonas no fueron caracterizadas ni contabilizadas por QEMSCAN, por lo que el porcentaje de la fase mineral determinada por LIBS-ANN puede ser mayor (e.g. Fig. 5.1). También es importante señalar, que el área de ablación estudiada mediante LIBS, no coincide a cabalidad con el área medida por QEMSCAN provocando ciertas diferencias en la comparación de resultados.

Otro factor importante para considerar en las estimaciones minerales mediante LIBS-ANN, es la resolución espacial alcanzada, ya que esta es menor a lo entregado por QEMSCAN (200 μm vs 5 μm). Esto conlleva a que ciertas especies minerales con un tamaño de cristal pequeño no puedan determinarse, al interferirse la señal con minerales que están a su alrededor. Para este caso, se evidencia imposibilidad de caracterizar las fases minerales “mena de cobre” y alunita previamente determinadas por QEMSCAN, cuyo porcentaje en las muestras era menor a un 1%, además de estar presentes como partículas minerales $>200 \mu\text{m}$ y no se obtiene un volumen de información considerable para incorporar estas fases minerales a la calibración. A pesar de ello, y al considerar que los especímenes no requirieron de una preparación previa, su velocidad de análisis más rápida y el modelo

creado puede seguir robusteciéndose con información mineralo-química, lo cual deja abierta la posibilidad de incorporar nueva información que contenga los patrones mineralógicos de menas de cobre y/o alunita.





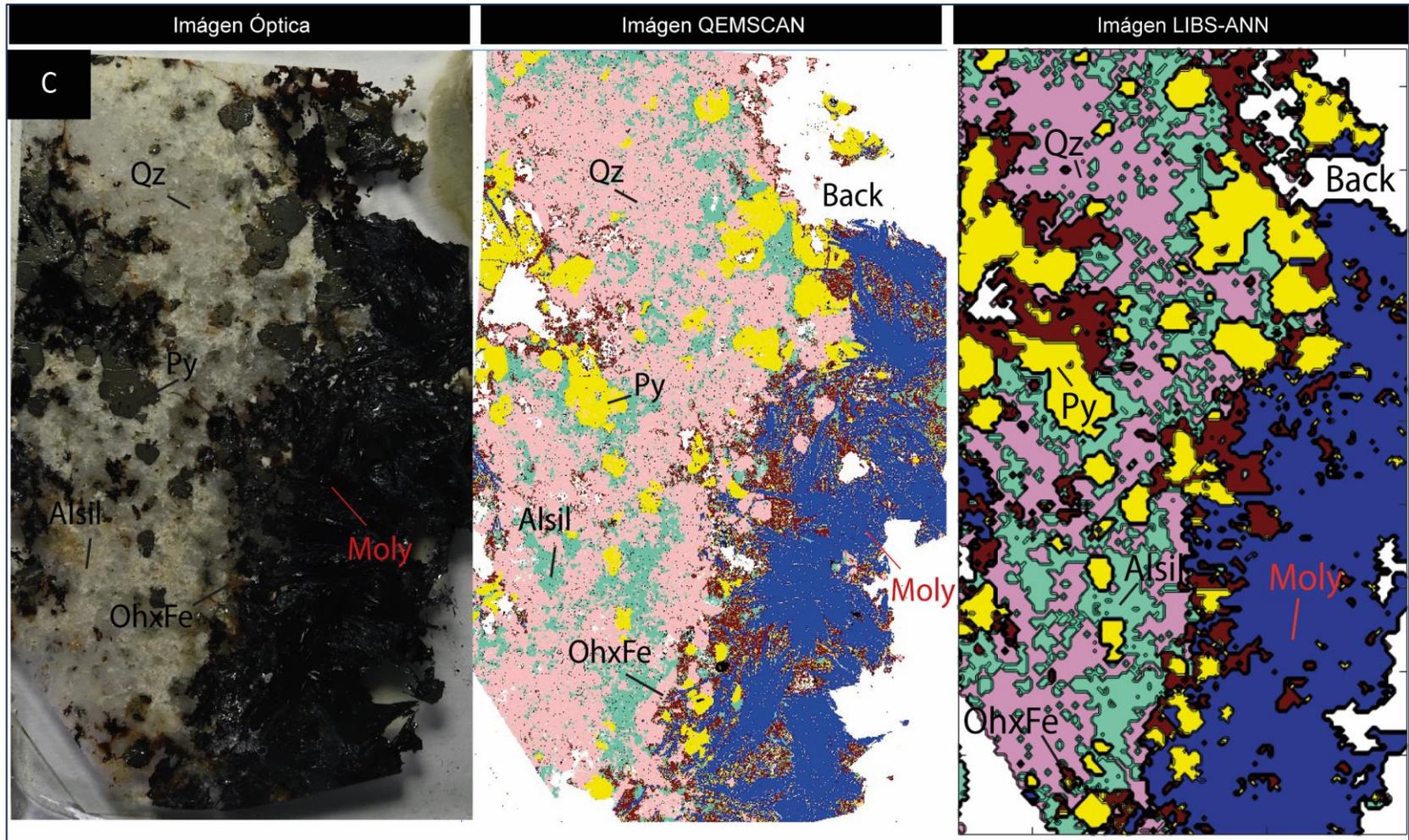


Figura 5.1: Comparación de las imágenes resultado de la caracterización visual, QEMSCAN y LIBS-ANN. A. Moly-1, B. Moly-2, C. Moly-3.

El trabajo presentado incorpora importantes avances en la caracterización de testigos de perforación, mediante técnicas no convencionales y de frontera como LIBS. Aborda una problemática real que requiere de nuevas tecnologías para apoyar la labor de los profesionales involucrados. LIBS potenciado por técnicas quimiométricas como ANN, pueden ser una herramienta analítica de soporte importante para el logueo de sondaje, entregando una respuesta más rápida de los componentes de la roca (% concentración mineral en volumen), sin requerir las mismas condiciones analíticas y de preparación de muestra que el “método gold estandar”. Como desafíos a futuro para la caracterización mediante LIBS, es importante avanzar desde una estimación porcentual en volumen (%v/v) a una en peso (%p/p), ya que permitiría valorar la ley del mineral de manera mucho más precisa, agilizando la valorización económica del depósito explorado.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

1. Se logró caracterizar correctamente especímenes de testigos de perforación seleccionados mediante microscopía óptica y QEMSCAN identificando molibdenita, ciertas fases de mena de cobre y otras fases minerales que están definidas como de ganga (pirita, cuarzo, alunita, pirofilita, oxi-hidroxidos). Para facilitar la estimación de las fases minerales, se optó por agruparlas por afinidad y significancia, quedando organizadas como: molibdenita, pirita, cuarzo, aluminosilicatos, oxi-hidroxidos de Fe.

2. LIBS en combinación con métodos multivariados como PCA y ANN, permitió generar imágenes de iso-concentración donde fue posible observar las distribuciones de elementos químicos de interés en la muestra y estimar cualitativamente la mineralogía de esta. El desarrollo de un modelo quimiométrico validado logro predecir y caracterizar las muestras con una asertividad del 99.9%. Dicho modelo generó imágenes mineralógicas capaces de identificar y cuantificar el grupo de fases minerales definidas previamente.

3. LIBS-ANN logró diferenciar correctamente la molibdenita de las especies de ganga. Incluso logró clasificar las diferentes especies que conforman la ganga (pirita, oxi-hidróxido de Fe, aluminosilicatos y cuarzo).

4. Se validaron los resultados LIBS-ANN con el “método gold estadar” y alcanzando un error relativo promedio para la molibdenita del ~11%, menor al error obtenido mediante la caracterización petrográfica del ~23%.

5. LIBS potenciado por técnicas multivariadas y/o quimiométricas resulta una herramienta promisoría y supone un excelente complemento a la metodología convencional para el logueo de sondaje. Esto se evidencia ya que no solo se pudo caracterizar los sulfuros de molibdeno y diferenciarlos de la ganga, sino que además pudo caracterizar las fases minerales en esta. Sin embargo, aquellas fases minerales que estaban en un porcentaje menor al 1% no fueron incorporadas, pero no es una limitante absoluta, ya que los modelos obtenidos pueden ser perfeccionados al incorporar más información, mejorando su rendimiento.

A modo de recomendación se propone para transformar el porcentaje de volumen (% v/v), determinando el volumen de masa ablasionado por LIBS y junto a la densidad teórica del mineral realizar la conversión a unidades de peso (% p/p).

REFERENCIAS

- Bellie, V., Gokulraju, R., Rajasekar, C., Vinoth, S., Mohankumar, V., & Gunapriya, B. (2021). Laser induced Breakdown Spectroscopy for new product development in mining industry. *Materials Today: Proceedings*, 45, 8157-8161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.459>
- Brunnbauer, L., Gajarska, Z., Lohninger, H., & Limbeck, A. (2023). A critical review of recent trends in sample classification using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 159, 116859. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116859>
- Ciobanu, C. L., Cook, N. J., Kelson, C. R., Guerin, R., Kalleske, N., & Danyushevsky, L. (2013). Trace element heterogeneity in molybdenite fingerprints stages of mineralization. *Chemical Geology*, 347, 175-189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.011>
- COCHILCO. (2021). *Nota del Mercado de Molibdeno*.
- Donoso, F., & Garay, V. (2023). *Nota del Mercado del Molibdeno*. <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Informe%20mercado%20del%20molibdeno%2011.07.2023.pdf>
- EMR. (2021). *Global Molybdenum Market: By Product Type: Steel, Chemical, Foundry, MO-Metal, Nickel Alloy, Others; By End Use: Oil and Gas, Chemical and Petrochemical, Automotive, Industrial Usage, Others; Regional Analysis; Historical Market and Forecast (2018-2028); Market Dynamics; Competitive Landscape; Industry Events and Developments*. 2021. <https://www.expertmarketresearch.com/reports/molybdenum-market>
- Goode, J. (2023). *Electron probe micro-analyzer (EPMA)*. https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/EPMA.html
- Harmon, R. S., & Senesi, G. S. (2021). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – A geochemical tool for the 21st century. *Applied Geochemistry*, 128, 104929. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104929>
- Jolivet, L., Leprince, M., Moncayo, S., Sorbier, L., Lienemann, C. P., & Motto-Ros, V. (2019). Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 151, 41-53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.008>
- Képeš, E., Vrábel, J., Siozos, P., Pinon, V., Pavlidis, P., Anglos, D., Chen, T., Sun, L., Lu, G., Díaz-Romero, D. J., Van den Eynde, S., Zaplana, I., Peeters, J., Kaňa, V., Záděra, A., Palleschi, V., De Giacomo, A., Pořízka, P., & Kaiser, J. (2023). Quantification of alloying elements in steel targets: The LIBS 2022 regression contest. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 206, 106710. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106710>
- Li, J., Gao, F., Lin, S., Guo, M., Li, Y., Liu, H., Qin, S., & Wen, Q. (2023). Quantum k-fold cross-validation for nearest neighbor classification algorithm. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 611, 128435. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physa.2022.128435>

- Messaoud Aberkane, S., Abdelhamid, M., Mokdad, F., Yahiaoui, K., Abdelli-Messaci, S., & Harith, M. A. (2017). Sorting zamak alloys via chemometric analysis of their LIBS spectra [10.1039/C7AY01138E]. *Analytical Methods*, 9(24), 3696-3703. <https://doi.org/10.1039/C7AY01138E>
- Migenda, N., Möller, R., & Schenck, W. (2024). Adaptive local Principal Component Analysis improves the clustering of high-dimensional data. *Pattern Recognition*, 146, 110030. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.patcog.2023.110030>
- 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 [10.1039/C7JA00398F]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2), 210-220. <https://doi.org/10.1039/C7JA00398F>
- Mongay, C. (2005). Quimiometría. In.
- Nardecchia, A., de Juan, A., Motto-Ros, V., Fabre, C., & Duponchel, L. (2022). LIBS and Raman image fusion: An original approach based on the use of chemometric methodologies. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 198, 106571. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106571>
- Pascoe, R. D., Power, M. R., & Simpson, B. (2007). QEMSCAN analysis as a tool for improved understanding of gravity separator performance. *Minerals Engineering*, 20(5), 487-495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.12.012>
- 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 [10.1039/D2JA00147K]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(10), 1981-1993. <https://doi.org/10.1039/D2JA00147K>
- SGS. QEMSCAN. <https://www.sgs.com/es-cl/service-groups/qemscan>
- Soni, S., Viljanen, J., Uusitalo, R., & Veis, P. (2023). Phosphorus quantification in soil using LIBS assisted by laser-induced fluorescence. *Heliyon*, 9(6), e17523. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17523>
- Vallalta, J., F. (2019). *Aprendizaje supervisado y no supervisado*. <https://healthdataminer.com/data-mining/aprendizaje-supervisado-y-no-supervisado/>
- Whittaker, E., T. (1923). On a New Method of Graduation. *Proceedings of the Edinburgh Mathematical Society*.
- Yang, Q., Zhang, P., Lu, Q., Yan, H., Shi, H., Yu, Z., Sun, T., Li, R., Wang, Q., Wu, Y., & Chen, J. (2024). Application and development of blue and green laser in industrial manufacturing: A review. *Optics & Laser Technology*, 170, 110202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110202>

ANEXOS

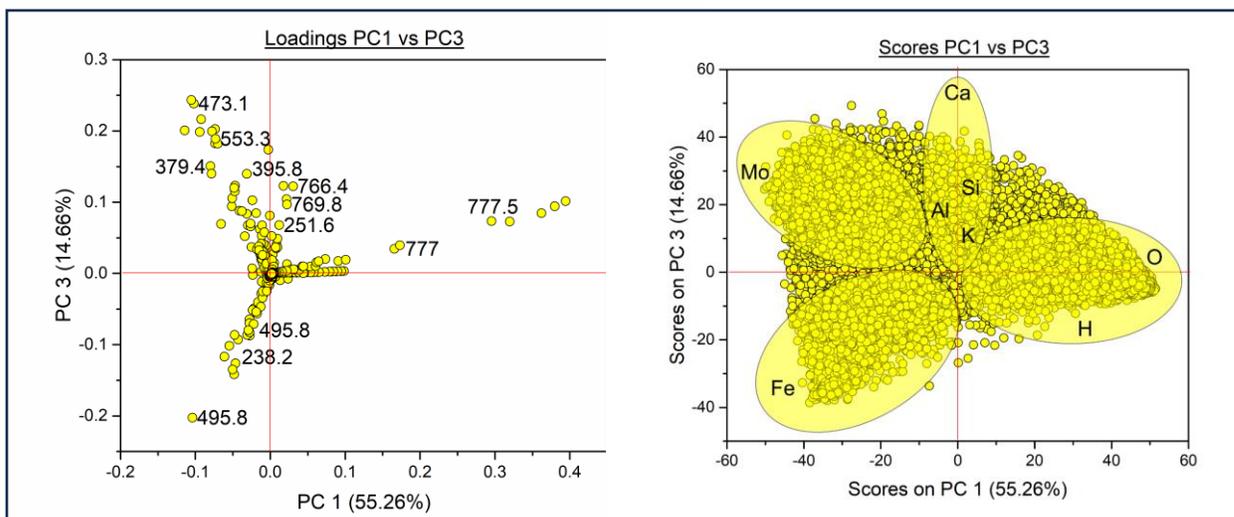
Anexo 1: Tablas con resultados obtenidos del PCA para Moly-2 y Moly-3 respectivamente.

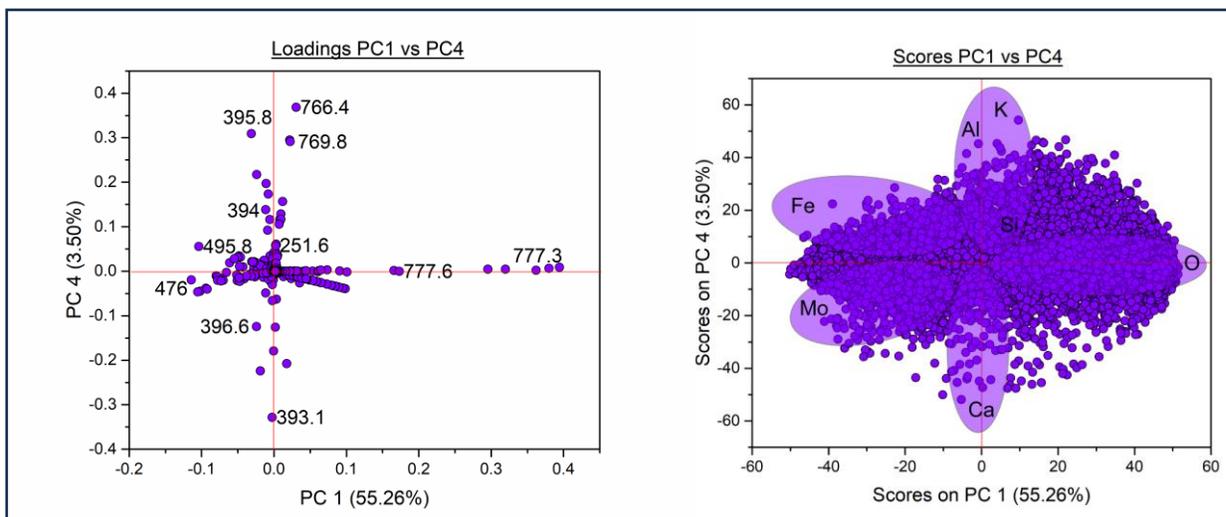
Componentes Principales	Varianza explicada	Varianza explicada acumulada
1	46.34	46.34
2	25.18	71.51
3	15.92	87.44
4	5.66	93.1

Componentes Principales	Varianza explicada	Varianza explicada acumulada
1	47.32	47.32
2	21.92	69.24
3	13.88	83.12
4	5.09	88.21

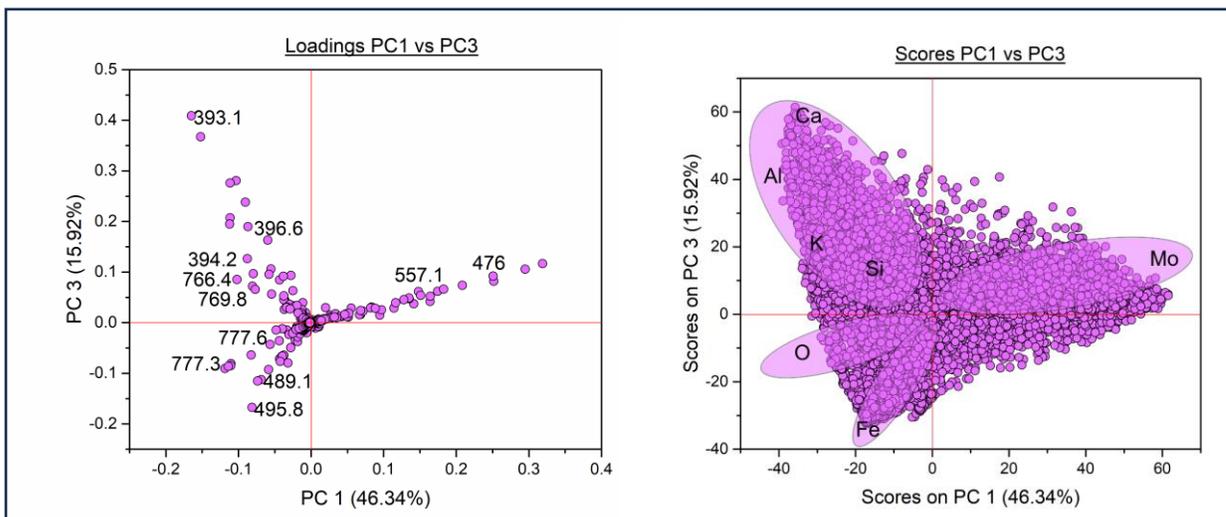
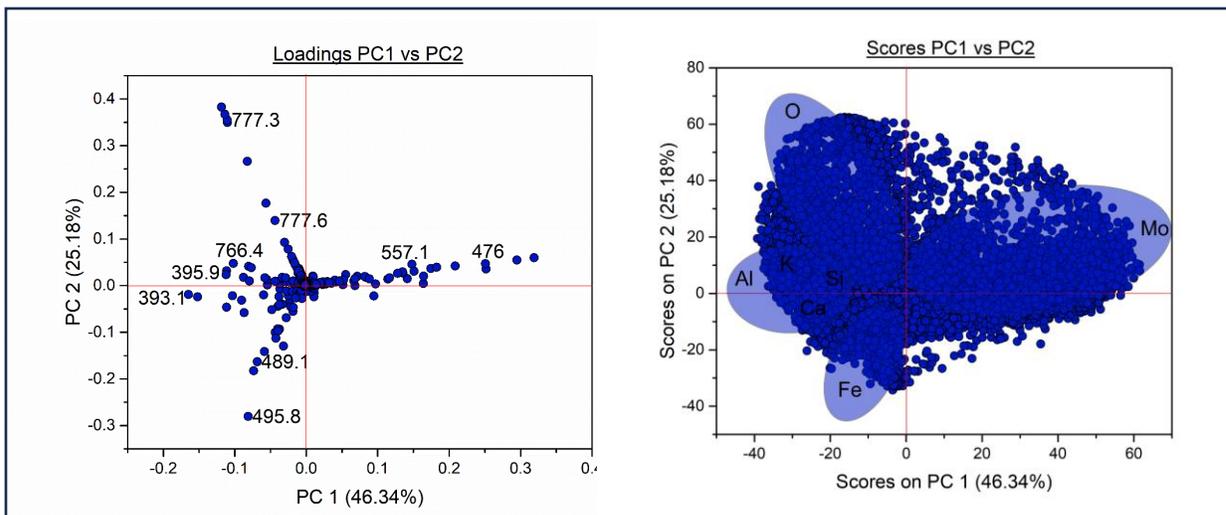
Anexo 2: Gráficos de loadings y scores para muestras Moly-1, Moly-2 y Moly-3 respectivamente.

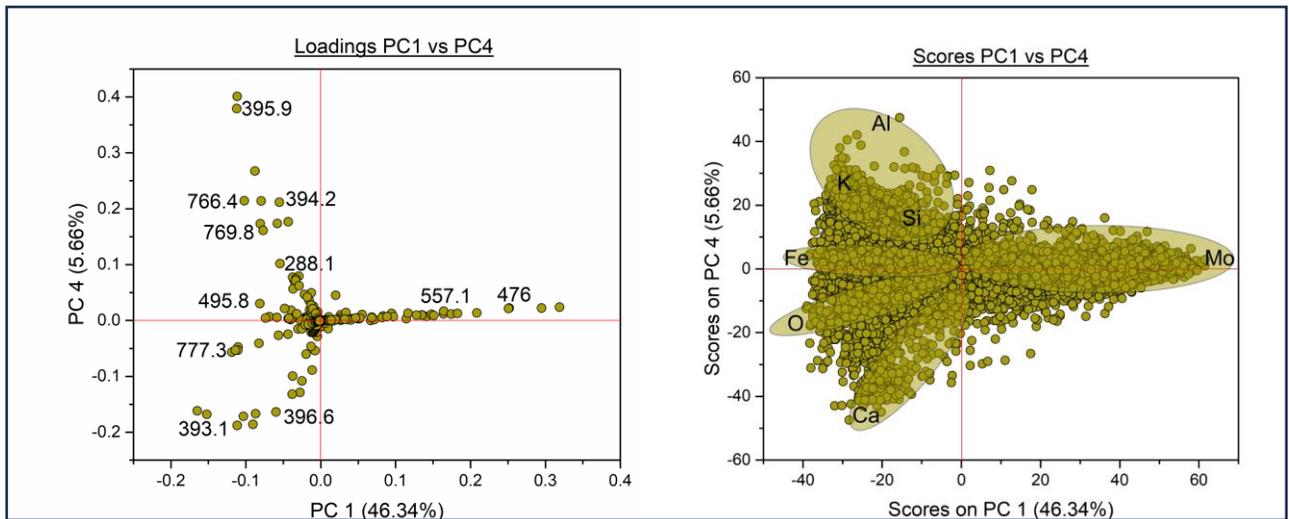
Moly-1





Moly-2





Moly-3

