



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

**CARACTERIZACIÓN MINERAL Y QUÍMICA DE  
CONCENTRADOS DE FLOTACIÓN DE MOLIBDENITA:  
OPERACIONAL EN LA INDUSTRIA VS DE FRONTERA  
POR LIBS.**

**Memoria para optar al Título de Geólogo**

**Marcela Romina Águila Ovando**

**Profesor Patrocinante:** Dr. German Enrique Velásquez Acosta

**Profesor Co-guía:** Dr. Jonnathan Eduardo Álvarez Fuentes

**Profesor Comisión:** MSc. Abraham González Martínez

**Concepción, 2024**

## AGRADECIMIENTOS

Esta memoria fue patrocinada por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), en colaboración con la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad de Concepción. El acceso al equipo de análisis LIBS fue otorgado por el Dr. Jorge Yáñez Solorza, perteneciente al Departamento de Química Analítica e Inorgánica y los análisis correspondientes a la caracterización mineral fueron proporcionados por el Instituto GEA. Este trabajo de memoria está enmarcado en el proyecto FONDECYT INICIACIÓN N°11230695, financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), Chile.

Quiero expresar mi agradecimiento a los profesores Germán Velásquez y Jonnathan Álvarez por su invaluable guía y apoyo durante este proceso. La dedicación y paciencia del profesor Velásquez, y el soporte constante del profesor Álvarez fueron fundamentales para mi crecimiento académico. Igualmente, agradezco a los miembros del GEA por su vital ayuda y valorable disposición.

También quiero manifestar mi sincero agradecimiento a mi familia, especialmente a mi querida madre, quien ha sido mi apoyo fundamental a lo largo de toda mi carrera y vida. Aprecio su presencia reconfortante y su habilidad para simplificar los desafíos cuando todo parecía complicado. Su respaldo incondicional ha sido constante en cada paso, recordándome siempre la palabra. El amor, sacrificio y dedicación que ella ha demostrado son la fuerza impulsora detrás de mi éxito, y reconozco que, sin ella, no sería la persona que soy hoy. Su luz ha iluminado mi sendero de manera incomparable, siendo el faro que ha guiado mis pasos con gracia y fortaleza. Además, no puedo pasar por alto la presencia de mi querida Yolita, quien siempre estuvo para brindarme con su apoyo absoluto y deleitarme con deliciosos panqueques y dulce de mosqueta. Asimismo, mi amada Yoko, cuyo cariño inmenso al recibirme siempre será un tesoro en mi corazón. A todas, les agradezco eternamente por sus gestos llenos de amor y calidez que han enaltecido mi vida.

Por último, quisiera agradecer a mis personas especiales. A la Caro, Javi y Pancito, por permitirme formar parte de sus vidas y no defraudarme en ningún momento. Siempre dieron de su tiempo para escucharme, entenderme y aconsejarme, lo que las convirtió en mis más fieles confidentes y les estoy eternamente agradecida. Además, quiero dar gracias a quien se volvió mi lugar seguro este último tiempo. Gracias por llegar a mi vida, por apoyarme en cada momento, por deleitarme con tus ricas comidas y mostrarme un mundo que me parecía inalcanzable. A mi girasol. Gracias a todos por ser parte de este importante capítulo y espero seguir viéndolos en el siguiente.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN .....	x
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Planteamiento del problema.....	2
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. Objetivo General .....	4
1.3.2. Objetivos Específicos.....	4
2. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. Procesamiento geo-metalúrgico para concentrados de molibdenita.....	5
2.2. Caracterización mineral convencional de concentrados de molibdenita .....	5
2.2.1. Microscopia Óptica .....	5
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	6
2.3. Caracterización química convencional de concentrados de molibdenita .....	7
2.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	7
2.3.2. Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	8
.....	8
2.4. Caracterización de frontera mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)	9
de concentrados de molibdenita.....	9
2.4.1. LIBS como técnica analítica .....	9
2.4.2. Configuración de un equipo LIBS .....	10
2.4.3. Utilidades y aplicaciones en sólidos y concentrados minerales.....	10
2.4.4. Tratamiento de datos mediante métodos quimiométricos y análisis multivariado .....	11
2.4.4.1. Análisis de componentes principales (PCA).....	12
3. METODOLOGÍA Y MATERIALES .....	14
3.1. Caracterización mineral convencional de concentrados de molibdenita.....	14
3.1.1. Descripción petrográfica .....	14
3.1.2. DRX .....	16
3.2. Caracterización química convencional de concentrados de molibdenita .....	18
3.2.1. FRX.....	18
3.2.2. ICP-OES.....	19
3.3. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita.....	21
3.3.1. Configuración del equipo y adquisición de datos .....	21
3.3.2. Tratamiento de Datos .....	24
3.3.2.1 Análisis espectroscópico.....	24
3.3.2.2. Análisis exploratorio (PCA).....	26
3.3.2.3. Generación de imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio.....	27
4. RESULTADOS .....	29
4.1. Caracterización convencional de concentrados de molibdenita .....	29
4.1.1. Mineralogía .....	29
4.1.2. Química de roca total .....	31
4.1.2.1. FRX .....	31
4.1.2.2. ICP-OES .....	32
4.1.3. Conciliación de la química en roca total con la mineralogía .....	34
4.2. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita.....	34

4.2.1. Análisis espectroscópico .....	35
4.2.2. Análisis exploratorio (PCA).....	41
4.2.3. Determinación de los elementos de interés por LIBS: Mo, Cu, S, Fe, As, Si, Al, O...44	
4.2.4. Generación de imágenes de iso-concentración para los elementos de interés .....	45
5. DISCUSIÓN.....	51
5.1. Caracterización convencional de concentrados de molibdenita .....	51
5.2. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita: relevancia del estudio y principales desafíos .....	51
5.2. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita: proyecciones .....	54
6. CONCLUSIONES.....	57
REFERENCIAS .....	59
ANEXOS .....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. A) Cuarteo de la muestra. B) Muestras pesadas y envasadas. ....	14
Figura 3.3. A) Equipo DRX. B) Emplazamiento convencional de muestras de polvo para análisis DRX. Extraído del sitio web GEA. (GEA   Laboratorio de difracción de rayos X (institutogea.cl)). .....	17
Figura 3.4. A) Equipo FRX. B) Prensa hidráulica.....	18
Figura 3.5. Montaje de muestras para análisis mediante FRX. ....	19
Figura 3.6. Equipo de ICP-OES. Extraído del sitio web GEA (GEA   Laboratorio ICP-OES (institutogea.cl))......	20
Figura 3.7. Equipo LIBS. A) 1. Cabezal láser. 2. <i>Beam Expander</i> . 3. Colimador. 4. Espejo de 45° de inclinación. 5. Espectrómetro. B) 6. Espejo parabólico perforado. 7. Láser de referencia. 8. Cámara RGB. 9. Plataforma de desplazamiento automática ( <i>step-motor</i> ) X-Y-Z. Equipo se encuentra montado sobre una mesa óptica. ....	22
Figura 3.8. Variación de intensidad de señal de detección para los elementos Mo, Ca, Si y Al vs energía de pulso. ....	23
Figura 3.9. Muestras analizadas por LIBS con zona ablasionada. ....	23
Figura 3.10. Área bajo la curva de la señal espectral a los 550,3 – 550,9 nm. Longitud de onda perteneciente a Mo.....	28
Figura 4.1. A) Intercrecimiento mineral de molibdenita y calcopirita. B) Intercrecimiento mineral de bornita y calcopirita. C) Intercrecimiento mineral de molibdenita, bornita y calcopirita. Aumento: 20X. Encerrados en círculo azul.....	30
Figura 4.2. A) Textura de reemplazo de covelina en los bordes de bornita. B) Textura de reemplazo de covelina en molibdenita. Aumento: 20X. Encerrados en círculo azul.....	30
Figura 4.3. Habito lamelar y fibroso de molibdenita a lo largo de toda la muestra. Aumento: 10X. .....	30
Figura 4.4. Espectro C-MOLY 1 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés. ....	35
Figura 4.5. Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 1. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo. ....	36
Figura 4.6. Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu). ....	37
Figura 4.7. Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O). ....	38
Figura 4.8. Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As. ....	39
Figura 4.9. Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos C – Ca – K – Na. ....	40
Figura 4.10. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 1.....	42
Figura 4.11. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 1.....	43
Figura 4.12. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 2.....	43
Figura 4.13. Señal de los elementos de interés (Mo-S-Cu-Fe-As-Si-Al-O) (+Re-W), según sus longitudes de onda características. ....	45
Figura 4.14. A) Briqueta para la muestra C-MOLY 1 con zona analizada. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: B) Mo. C) S.....	46
Figura 4.15. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Cu. B) Fe. C) S. ....	47

Figura 4.16. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Cu. B) S. ....	47
Figura 4.17. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) As. B) Cu. C) S. ....	48
Figura 4.18. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Fe. B) S. ....	48
Figura 4.19. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Si. B) O. ....	49
Figura 4.20. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Al. B) Si. C) O. ....	49
Figura 4.21. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Re. B) Mo. C) W. ....	50
Figura 5.1. “Fracciones <i>blending</i> ” de concentrados de Cu y Mo. ....	55
Figura 5.2. Visualización estimada de un método univariado para la cuantificación de Mo en concentrados de molibdenita. ....	55
Figura 5.3. Visualización estimada de un método multivariado para la cuantificación de Mo en concentrados de molibdenita. ....	56
Figura A2.1. Espectros de difracción por DRX: A) Muestra C-MOLY 1. B) Muestra C-MOLY 2. C) Muestra C-MOLY 3. D) Muestra C-MOLY 4. ....	63
Figura A3.1. Espectros de intensidad vs ángulos de detección para los elementos por FRX: A) Muestra C-MOLY 1. B) Muestra C-MOLY 2. C) Muestra C-MOLY 3. D) Muestra C-MOLY 4. .....	64
Figura A3.2. Espectros de intensidad vs energía para los elementos por FRX: A) Muestra C-MOLY 1. B) Muestra C-MOLY 2. C) Muestra C-MOLY 3. D) Muestra C-MOLY 4. ....	65
Figura A4.1. Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés. ....	67
Figura A4.2. Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 2. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo. ....	68
Figura A4.3. Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu). ....	69
Figura A4.4. Espectro C-MOLY 2 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O). ....	70
Figura A4.5. Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As. ....	71
Figura A4.6. Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos interferentes C – Ca – K – Na. ....	72
Figura A4.7. Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés. ....	73
Figura A4.8. Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 3. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo. ....	74
Figura A4.9. Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu). ....	75
Figura A4.10. Espectro C-MOLY 3 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O). ....	76
Figura A4.11. Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As. ....	77

Figura A4.12. Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos interferentes C – Ca – K – Na.....	78
Figura A4.13. Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés.....	79
Figura A4.14. Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 4. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo.....	80
Figura A4.15. Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu). ....	81
Figura A4.16. Espectro C-MOLY 4 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O).....	82
Figura A4.17. Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As.....	83
Figura A4.18. Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos interferentes C – Ca – K – Na.....	84
Figura A4.19. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 1.....	85
Figura A4.20. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 1.....	85
Figura A4.21. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 1.....	85
Figura A4.22. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 1.....	86
Figura A4.23. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 2.....	86
Figura A4.24. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 2.....	86
Figura A4.25. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 2.....	87
Figura A4.26. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 2.....	87
Figura A4.27. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 2.....	87
Figura A4.28. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 3.....	88
Figura A4.29. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 3.....	88
Figura A4.30. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 3.....	88
Figura A4.31. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 3.....	89
Figura A4.32. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 3.....	89
Figura A4.33. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 3.....	89
Figura A4.34. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 4.....	90
Figura A4.35. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 4.....	90
Figura A4.36. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 4.....	90
Figura A4.37. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 4.....	91
Figura A4.38. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 4.....	91
Figura A4.39. <i>Scores</i> y <i>Loadings</i> PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 4.....	91
Figura A4.40. Imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio en la zona analizada de la muestra C-MOLY 2. ....	92
Figura A4.41. Imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio en la zona analizada de la muestra C-MOLY 3. ....	93
Figura A4.42. Imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio en la zona analizada de la muestra C-MOLY 4. ....	94
Figura A5.1. Espectros de emisión de los estándares metálicos (Al, Cu, Mo, Si, W) medidos por el equipo LIBS.....	95

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Condiciones de medición en análisis ICP-OES. ....	20
Tabla 3.2. Parámetros de elementos seleccionados para análisis ICP-OES. ....	21
Tabla 3.3. Mineralogía de mena y ganga definida por descripción petrográfica y DRX. ....	25
Tabla 3.4. Selección de rangos espectrales por cada elemento químico de interés. ....	27
Tabla 4.1. Porcentaje en volumen de los minerales reconocidos bajo el microscopio petrográfico en luz reflejada (normalizado al 100 % en volumen). ....	29
Tabla 4.2. Resultados de concentración elemental en % para los elementos de interés por FRX. ....	32
Tabla 4.3. Resultados de concentración elemental en ppm para los elementos seleccionados por ICP-OES. ....	33
Tabla 4.4. Resultados de concentración elemental en % para los elementos seleccionados por ICP-OES. ....	33
Tabla 4.5. Conciliación química y mineralógica de los concentrados de molibdenita. ....	34
Tabla 4.6. Varianza explicada y acumulada por factor de cada muestra. ....	41
Tabla A1.1. Resultados descripción petrográfica sobre % en volumen por campo visual de minerales opacos, reconocidos en luz reflejada. ....	62
Tabla A3.1. Concentración estimada en % por FRX de los elementos como metales en las muestras. ....	66

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Resultados descripción petrográfica microscópica.....	62
Anexo 2. Resultados DRX.....	63
Anexo 3. Resultados FRX .....	64
3.1. Espectros para los elementos de intensidad vs ángulos de detección mediante FRX .....	64
3.2. Espectros para los elementos de intensidad vs energía mediante FRX .....	65
3.3. Concentración estimada de los elementos como metales en las muestras.....	66
Anexo 4. Resultados LIBS .....	67
4.1 Análisis espectroscópico para muestras C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4 .....	67
4.2 PCA restantes para muestras.....	85
4.3 Imágenes de iso-concentración para muestras C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4.....	92
Anexo 5. Espectros de emisión de los estándares metálicos medidos por el equipo LIBS.....	95

## RESUMEN

Este estudio aborda la caracterización del molibdeno (Mo) en concentrados de molibdenita, destacando la aplicación de la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) como una alternativa rápida y precisa para determinar elementos y con ello fases minerales de manera indirecta y automatizada. El Mo, un metal crucial en la fabricación de acero inoxidable y aleaciones de hierro fundido, tiene una producción significativa en Chile, históricamente vinculada a la extracción de cobre. Para ello en esta memoria se planteó evaluar la posibilidad de determinar el Mo y otros elementos asociados en los concentrados de molibdenita mediante LIBS. Se analizaron cuatro muestras de briquetas de concentrado de molibdenita mediante una caracterización convencional, incluyendo análisis de microscopía óptica, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES); complementada con una caracterización mineraloquímica mediante LIBS. La caracterización mineral convencional confirmó la presencia de minerales como molibdenita, bornita, calcopirita, covelina, enargita, pirita, cuarzo y micas en los concentrados. La composición química, determinada por FRX e ICP-OES, destacó elementos clave como Mo, azufre (S), cobre (Cu), hierro (Fe), arsénico (As), silicio (Si) y aluminio (Al). La correlación entre la mineralogía y la composición química fue esencial para comprender la asociación de elementos con minerales específicos. Remarcablemente mediante LIBS fue posible reconocer las señales características (en longitudes de onda) para el Mo y otros elementos, tales como S, Cu, Fe, As, Al, Si y oxígeno (O). Si bien lo anterior era el objetivo que se perseguía, fue incluso posible generar mapas de iso-concentración de los elementos que muestran su distribución a lo largo de la superficie de la muestra y permiten estimar, de manera indirecta, la mineralogía presente. Aunque se identificaron desafíos, como interferencias y baja sensibilidad para el azufre (S), se destaca la capacidad de LIBS para detectar incluso elementos trazas como renio (Re) y tungsteno (W), los cuales son de interés económico, pero no tienen una mena definida. Las imágenes de iso-concentración proporcionaron una visión cualitativa de la distribución elemental del Re y W en las muestras permitiendo proponer un mineral huésped para estos elementos, i.e., la molibdenita. Con esto, LIBS demostró ser una herramienta prometedora para la determinación cuantitativa de Mo en concentrados de molibdenita. La capacidad de identificar elementos traza y la versatilidad de la técnica la convierten en una opción valiosa para la caracterización rápida y no destructiva de muestras minerales, ofreciendo beneficios potenciales para la industria minera chilena y global.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Generalidades

El molibdeno (Mo) es un metal gris plateado perteneciente a los elementos de transición. Este no se encuentra en estado natural en la Tierra, sino que se asocia a otras especies minerales en forma de sulfuros u óxidos. Dentro de los primeros, el mineral de mena más común es la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), la cual presenta un origen asociado principalmente con depósitos hidrotermales de alta temperatura, tipo pórfido cupríferos, específicamente entre zonas de alteración potásica y fílica (Spencer et al., 2015). Es así, que el molibdeno suele ligarse a la extracción del cobre como un subproducto (COCHILCO, 2021).

La principal aplicación de este metal se encuentra en el acero inoxidable y las aleaciones de hierro fundido, debido a su alta resistencia a la corrosión y soldabilidad. También es utilizado en industrias de lubricantes, químicos y electrónica (Barceloux & Barceloux, 1999).

Chile es reconocido históricamente por ser uno de los mayores productores de molibdeno a nivel mundial, llegando a una producción máxima de ~62.000 TM (toneladas métricas) de concentrados del metal en el año 2017. Si bien, la producción se vio afectada negativamente debido a la crisis sanitaria de Covid-19 y la disminución en la demanda (CRU, 2021). Dicha situación parece revertirse, ya que Chile espera aumentar considerablemente su producción con la participación de sus principales exportadores como Codelco (45%), Los Pelambres (16%), Collahuasi (15%), Anglo American (6%), y otras empresas (18%) (Ibarra, 2023). Considerando el aumento en las tasas de crecimiento de los países demandantes, se ha alcanzado un precio de venta a nivel mundial de 36,925 US\$/lb el año 2023 (COCHILCO, 2023). Este corresponde a un valor histórico del molibdeno, el cual podría impulsar la producción en la minería, y asimismo beneficiar a todos los actores de la sociedad que podrían estar vinculados de manera directa o indirecta a dicho negocio.

Por otra parte, la recuperación del metal-Mo a partir, de la molibdenita, sigue el mismo circuito metalúrgico del metal-Cu: flotación – fundición – refinamiento (Davenport, 2002). El

procesamiento hidrometalúrgico de flotación corresponde a un proceso fisicoquímico que consiste en la adhesión selectiva de burbujas de gas (aire, nitrógeno) a partículas minerales que son colectadas como un “concentrado de sulfuros” enriquecido en el elemento de interés. Este se divide en dos etapas secuenciales: flotación colectiva de sulfuros (mena y ganga) y flotación selectiva de sulfuros de mena.

En Chile, los concentrados de flotación selectiva pueden ir a un proceso de fundición y refinamiento, en aquellas operaciones mineras que tienen una planta de fundición integrada, y/o exportarse, siendo el último caso lo más común. Según datos de COCHILCO, a partir de 2020 por cada 4 toneladas de cobre exportadas 3 corresponden a concentrados de sulfuros; siendo el mismo caso para los de molibdenita, los cuales son el principal producto de comercialización que se exporta al extranjero.

## **1.2. Planteamiento del problema**

Para la fiscalización del material a exportar y/o el procesamiento pirometalúrgico y refinación, se implementan métodos operacionales de caracterización química y mineral del concentrado y así validar la ley reportada y el porcentaje del sulfuro mena presente. Estos métodos incluyen la caracterización mineralógica - petrográfica, que debe ser conciliada con la determinación química de la concentración de elementos valiosos, como Mo, y elementos penalizables como arsénico (As).

La caracterización mineralógica comienza con la descripción petrográfica mediante un microscopio óptico en luz reflejada sobre briquetas pulidas que contienen el concentrado del mineral. Con ello se busca conocer las fases minerales metálicas presentes en la muestra que un geólogo especialista logre determinar. Posteriormente, es requerido hacer uso de la técnica de difracción de rayos X (DRX), ya que esta permite identificar y semi-cuantificar fases cristalinas mixtas y amorfas (bajo ciertas condiciones), proporcionando información sobre la estructura de esta a través de difractogramas (Tuesta et al., 2012).

A continuación, se lleva a cabo la caracterización química mineral, la cual se realiza mediante el uso de la técnica espectroscópica fluorescencia de rayos X (FRX), que permite determinar la concentración química elemental de la muestra, con un tratamiento de muestra menor y de forma rápida (Martínez et al., 2006). Luego, se utiliza la espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) para obtener una mayor sensibilidad en el análisis multielemental (Khan et al., 2022).

De este procedimiento, los principales “cuello de botella” reconocidos son: i) que estas actividades son altamente consumidoras de tiempo y ii) la gran cantidad de desechos que se generan a partir de los análisis químicos. Por ejemplo, una exportación de ~62.000 TM/año de concentrados de molibdenita, equivaldría a 1.192 TM/semana; si se analizara 1 muestra por cada TM, se deberían realizar 1.192 análisis químicos/semana en las aduanas chilenas, sólo para verificar la ley de Mo. Si se suma los concentrados de Cu (5.557.964 TM Cu exportadas en el 2017), el número de análisis químicos a realizar supone un desafío analítico no menor, generándose una oportunidad para evaluar nuevas técnicas analíticas, que puedan complementar la cuantificación del metal de interés, en los concentrados de sulfuros selectivos, que se producen en el país.

En ese sentido, la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) ha demostrado ser una alternativa más rápida y precisa, frente a los métodos convencionales, permitiendo detectar elementos en concentraciones muy bajas, e.g., partes por millón (ppm), en cuestión de minutos. Además, se considera una técnica no destructiva que requiere muy poca preparación de la muestra y no genera desechos (Harmon, et al. 2019).

Esta técnica se basa en un láser pulsado de alta intensidad, que se enfoca en la superficie de un material, lo que genera un microplasma compuesto por átomos y iones excitados electrónicamente. Al regresar estos átomos a su estado fundamental, emiten longitudes de onda características. Posteriormente, la emisión resultante se colecta y guía hacia un espectrómetro óptico, el cual genera un espectro de emisión atómica que representa la composición elemental de la muestra. Bajo ciertas configuraciones, es posible generar imágenes elementales a una resolución micrométrica y una sensibilidad a escala de ppm (Moncayo et al., 2018).

Teniendo en cuenta estas consideraciones y el potencial analítico de la técnica LIBS, en este trabajo se busca evaluar la factibilidad de cuantificar el molibdeno de manera indirecta mediante LIBS. Por ello, es importante valorar la información espectral generada por LIBS e identificar correctamente las señales de los elementos químicos de interés, así sea el Mo o elementos penalizables como el As en los concentrados de molibdenita. Una correcta caracterización espectroscópica de estas señales, son fundamentales para alcanzar una potencial cuantificación elemental mediante LIBS.

Dicho escenario representa la prueba de concepto que se propone desarrollar en esta memoria. Esta será validada mediante la implementación conjunta de métodos convencionales de la industria minera y LIBS.

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Determinar molibdeno (Mo) y elementos químicos asociados en concentrados de molibdenita mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

1. Caracterizar mineralógicamente las muestras de concentrados.
2. Determinar composición química en muestra total de los concentrados.
3. Conciliar datos de caracterización mineral y química.
4. Identificar los elementos químicos de interés, cuantificados previamente en el concentrado, en la información espectral obtenida por LIBS.
5. Evaluar la detección de los elementos químicos del concentrado de molibdenita por LIBS.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Procesamiento geo-metalúrgico para concentrados de molibdenita**

El molibdeno se obtiene comúnmente en concentrados de molibdenita. Este mineral se recupera de los concentrados colectivos de cobre-molibdeno, pudiendo separarse de estos debido a su mayor capacidad de flotabilidad. Sin embargo, el proceso de recuperación sigue la misma hoja de ruta para ambos minerales de Cu y Mo. Por ello, se utiliza como referencia el proceso de recuperación de Cu a partir de sulfuros, el cual sigue los siguientes pasos: (i) Aislar las partículas minerales de sulfuros, e.g. Cu-Fe-S (y Cu-S), en un concentrado mediante flotación por espuma. (ii) Fundir este concentrado para obtener un matte: fase mineral sulfurada enriquecida en el metal de interés, y la escoria: fase silicatada y óxidos de hierro que representan los desechos originados durante la fundición. (iii) Convertir el matte en cobre fundido impuro. (iv) Refinar el cobre impuro mediante pirometalurgia y electrorrefinación, obteniendo cobre ultra puro (Davenport, 2002).

### **2.2. Caracterización mineral convencional de concentrados de molibdenita**

#### **2.2.1. Microscopía Óptica**

Dentro de la geología, esta técnica se utiliza para estudiar muestras en cortes transparentes, pulidos y briquetas. Esto se lleva a cabo mediante un microscopio óptico, el cual se compone principalmente de 4 objetivos con diferentes aumentos, 1 o 2 oculares, una platina y una fuente de luz. El instrumento utiliza luz visible focalizada a través de lentes que permiten aumentar el tamaño visual de la muestra (objetivos y oculares), y logrando crear una imagen nítida con resolución máxima de  $0,2 \mu\text{m}$  (Davidson & Abramowitz, 2002). Por lo que, es factible visualizar las especies minerales y determinar texturas, asociaciones y porcentaje en volumen dentro de la muestra.

La luz puede ser transmitida o reflejada dependiendo de la naturaleza de la muestra que se está observando. La primera se emplea sobre minerales transparentes y la segunda sobre minerales no transparentes u opacos como es el caso de la molibdenita. La luz reflejada se utiliza en la microscopía de campo oscuro y en la microscopía de contraste de interferencia, donde la luz se refleja en la muestra y se enfoca en el objetivo del microscopio (Davidson & Abramowitz, 2002).

### 2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX es ampliamente usada en las investigaciones mineralógicas de la industria minera y metalúrgica (Tuesta et al., 2012). Se requiere un material con una estructura cristalina definida, debido a que la información obtenida de la interacción entre los rayos X y cristales se fundamenta en la difracción producida por un conjunto de átomos con un arreglo ordenado (Betancourth et al., 2010).

La difracción es un fenómeno de dispersión de los rayos X, por lo que estos pueden interferir constructiva o destructivamente en los distintos átomos de una estructura cristalina debido a su ordenamiento periódico. Las condiciones para la interferencia constructiva se definen a partir de la Ley de Bragg, expresada como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ecuación 1})$$

donde:

- n: número entero.
- $\lambda$ : longitud de onda del haz incidente de rayos X.
- d: distancia interplanar.
- $\theta$ : ángulo de incidencia medido entre los planos y el haz incidente.

En la práctica,  $\lambda$  de los rayos X es constante, y cada conjunto de planos atómicos produce un “*peak*” de difracción en un ángulo específico, que indica la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) y proporciona información sobre los átomos presentes y su disposición en la estructura cristalina del material (Tuesta et al., 2012).

El análisis se realiza a través de un difractómetro, el cual se compone básicamente de: un tubo de rayos X; un goniómetro; detectores proporcionales, Geiger, de centelleo y semiconductores;

ventanas de divergencia y/o dispersión, ventanas soller y monocromadores; cámaras de temperatura y presión variables; y portamuestras. Los datos de intensidad son recogidos por un difractograma de rayos X en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) obteniéndose una serie de *peaks*, que definen el patrón de difracción (Bunaciu, et al., 2015).

Esta técnica no requiere una gran preparación de las muestras y estas se disponen comúnmente como polvo o monocristal. En el primer caso, la muestra debe encontrarse dispersa de manera uniforme para evitar favorecer un plano específico durante la determinación. Mientras que, en el segundo, la orientación cristalina debe ser conocida o controlada, i.e., los planos cristalinos de interés deben encontrarse alineados con la dirección de los rayos X incidentes (Betancourth et al., 2010).

### **2.3. Caracterización química convencional de concentrados de molibdenita**

#### **2.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La técnica de FRX permite la identificación de elementos en una muestra a partir de la emisión secundaria o fluorescente de radiación X desde la muestra luego de ser expuesta a la irradiación de rayos X primarios. Cuando los rayos X primarios inciden en la muestra, pueden ser absorbidos o dispersados. Si tienen suficiente energía, expulsan electrones de los niveles internos, creando vacancias que se ocupan con electrones de niveles externos. Esto, genera la emisión de rayos X característicos para cada elemento cuya energía es la diferencia entre niveles. Esto permite medir la composición elemental de una muestra sin destruirla (De la Cruz Echaccaya, 2018).

Para la separación e identificación de las fluorescencias características emitidas por cada elemento, se tienen dos técnicas: *Energy-dispersive XRF* (ED-XRF) y *Wavelength dispersive XRF* (WD-XRF). La primera contiene una fuente de rayos X y un detector capaz de medir el espectro completo. En la segunda se aplica la Ley de Bragg para determinar el ángulo en que los rayos X característicos se localizarán. En este se utilizan filtros para mejorar señales de fondo (*background*) del espectro, colimadores para generar un haz paralelo proveniente de la muestra, cristales con parámetros de red conocidos para separar la longitud de onda relacionada a un elemento de interés,

y un detector posicionado a  $2\theta$  para medir la longitud de onda (Bruker, 2023, recuperado de: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers.html>).

Esta técnica permite la determinación de la concentración de elementos que van desde el sodio (Na;  $Z=11$ ) hasta el uranio (U;  $Z=92$ ), excluyendo elementos livianos como el hidrogeno (H), oxígeno (O), carbono (C) y nitrógeno (N) debido a la baja energía de sus rayos X característicos y su limitada capacidad de fluorescencia. Se puede aplicar tanto a muestras sólidas como líquidas, orgánicas o inorgánicas (De la Cruz Echaccaya, 2018).

Ofrece tres tipos de análisis: análisis cualitativo, cuantitativo y semicuantitativo. El primero se lleva a cabo en muestras sólidas sin preparación con un peso atómico superior o igual al del flúor (F), y se cuantifica mediante la comparación con curvas de calibración. También se puede llegar a semicuantificar midiendo las alturas de los *peaks*. El segundo análisis se puede realizar en materiales complejos, utilizando estándares de calibrado que se aproximen a la composición físico y química de la muestra. Por último, el análisis semicuantitativo se aplica con los softwares integrados de los espectrómetros aplicando una serie de parámetros fundamentales, y se identifican con un peso atómico superior o igual al del boro (B) (Martínez et al., 2006).

### **2.3.2. Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)**

Es una técnica analítica multifuncional utilizada principalmente en los análisis cuantitativos de la concentración de elementos químicos de una muestra. Permite realizar análisis rápidos y múltiples con gran sensibilidad, desde partes por billón (ppb) hasta partes por millón (ppm), y poca interferencia dependiendo de la capacidad de resolución espectral de la configuración utilizada (Tyler & Jobin Yvon, 1995).

Esta se basa en la emisión espontánea de fotones por iones o átomos excitados por un plasma, producido mediante una descarga de radiofrecuencia y un gas promotor (generalmente argón (Ar)). Las muestras se introducen en el plasma de alta temperatura (8.000-10.000K) en forma de un aerosol fino que atomiza, excita y ioniza los átomos presentes, para luego relajarse y volver a un

nivel de energía más bajo para finalmente emitir fotones característicos. Estos fotones se recogen mediante un detector y se separan según sus longitudes de onda mediante un espectrómetro. El detector mide las intensidades de señal de emisión a diferentes longitudes de onda. La intensidad de la señal de emisión es directamente proporcional a la cantidad del elemento presente en el plasma. De esta forma, se convierten estas señales ópticas en señales eléctricas, que luego se procesan, amplifican y registran en una computadora (Khan et al., 2022).

El instrumento está configurado básicamente con un sistema de nebulización, cámaras de pulverización, inyector de muestra, antorcha, generador de radiofrecuencia y plasma, espectrómetro, detectores de emisión, procesamiento de señales y software (Khan et al., 2013).

Para poder medir mediante ICP-OES, la muestra debe estar en estado líquido como disolución transparente. Por ello, la preparación de la muestra depende de la naturaleza de esta, si se encuentra en estado sólido se puede disolver en medio ácido como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o una combinación de estos para aumentar las capacidades oxidantes. Si la muestra no se puede disolver fácilmente, se suele hacer uso de un horno de microondas o digestión a alta temperatura. Si la muestra es demasiado concentrada para su análisis se debe diluir con agua u otro disolvente. Por último, si la muestra contiene partículas sólidas o materia orgánica, se debe filtrar para eliminar las impurezas (Khan et al., 2022).

## **2.4. Caracterización de frontera mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) de concentrados de molibdenita**

### **2.4.1. LIBS como técnica analítica**

LIBS es una técnica espectroscópica de emisión atómica que utiliza un láser de alta potencia que interactúa con el material de estudio. Esta interacción da lugar a la formación de un microplasma de alta temperatura mediante un proceso de descomposición que se desencadena cuando la energía del láser se acopla al material. Como consecuencia de este proceso, una pequeña cantidad de muestra se vaporiza y disocia, lo que resulta en la emisión de radiación electromagnética. Cuando el plasma se enfría, las partículas regresan a su estado fundamental, lo que conlleva a la

recombinación de especies, su excitación y la liberación de energía. Esto se traduce en la generación de líneas espectrales con longitudes de onda distintivas y nítidas. Un espectrómetro óptico se encarga de captar y recopilar la emisión resultante, que posteriormente se somete a un análisis detallado (Harmon, et al. 2019).

LIBS permite identificar los elementos presentes en la muestra y determinar su concentración. La longitud de onda de la línea espectral documenta la identidad de un elemento, mientras que su intensidad es proporcional al número de átomos del elemento presente (Pasquini et al., 2007).

Esta se considera una técnica no destructiva, ya que requiere poca o ninguna preparación de la muestra y se puede utilizar para analizar materiales en cualquier estado (sólido, líquido o gaseoso). Es especialmente sensible a los elementos ligeros y puede detectar todos los elementos en concentraciones tan bajas como ppm o ppb, bajo ciertas condiciones (Harmon, et al. 2019).

#### **2.4.2. Configuración de un equipo LIBS**

Un sistema analítico LIBS se compone esencialmente de cuatro componentes: (i) Un láser de estado sólido con pulsos cortos y conmutados electrónicamente, que opera a 1.064 nm (o uno de sus armónicos multiplicados en frecuencia), (ii) un sistema de enfoque o conjunto de elementos ópticos que enfocan el láser en el material y recogen la luz emitida a medida que el plasma se enfría, (iii) un sistema acoplado de fibra óptica y espectrómetro/detector que adquiere la emisión de luz del plasma y la resolución espectral del espectro de luz, y (iv) una computadora que controla el sistema y procesa los datos resultantes (Harmon, et al. 2019).

#### **2.4.3. Utilidades y aplicaciones en sólidos y concentrados minerales**

Debido a su capacidad para proporcionar información rápida y precisa sobre la composición química de las muestras, LIBS ha sido útil para el análisis de sólidos y concentrados minerales, lo que es crucial en la exploración y explotación minera.

Se ha implementado principalmente la utilización del espectro completo de LIBS para la discriminación e identificación cualitativa de materiales en terreno, basándose en la premisa de que cada material tiene una firma única en su espectro. Este enfoque implica la recopilación del espectro completo de LIBS, generalmente en un rango de 200 a 965 nm, para los materiales de interés. Luego, se aplican bibliotecas espectrales y/o enfoques estadísticos de procesamiento de señales con el fin de lograr la discriminación de materiales, la identificación o la correlación estratigráfica (Harmon et al., 2009).

De esta forma, esta técnica permite la identificación de minerales y la caracterización química en tiempo real de rocas, minerales y suelos (Harmon et al., 2009). Además, se ha desarrollado LIBS de carácter portátil para su uso en terreno (Ormachea et al., 2018) y se considera una tecnología prometedora para futuras misiones de exploración en Marte y otras aplicaciones terrestres (Harmon et al., 2009). Con respecto a esto último, se han aplicado al estudio meteoritos y rocas planetarias análogas terrestres en condiciones planetarias simuladas, lo que demuestra su potencial para su uso en vehículos robóticos (Senesi, 2014).

En el caso de los concentrados minerales, es necesario solidificar las muestras antes del estudio, debido a que la eficiencia de ablación es mejor en muestras compactas que en polvo (Łazarek et al., 2014). Este material se encuentra enriquecido en un metal de interés, pero también puede contener otros minerales asociados, por lo que la composición elemental de los concentrados es compleja. Por ejemplo, los concentrados de cobre generalmente se encuentran mezclados con pirita, silicato y carbonato. Por lo tanto, los principales elementos del concentrado de cobre incluyen cobre (Cu), hierro (Fe), azufre (S), silicio (Si), calcio (Ca), aluminio (Al), etc. (Li, Huang & Xu, 2020). Esto mismo es lo que se espera en los concentrados de molibdenita.

#### **2.4.4. Tratamiento de datos mediante métodos quimiométricos y análisis multivariado**

El análisis LIBS mediante escaneo de superficies de una muestra proporciona datos en un formato tridimensional denominado “cubo hiperespectral”. Este cubo tiene tres dimensiones: dos dimensiones espaciales (x-y) y una dimensión espectral ( $\lambda$ ). Las dos dimensiones espaciales

representan los píxeles, i.e., la información de la ubicación espacial de los puntos donde se realizó la medición. La dimensión espectral se refiere a la intensidad de la señal medida en diferentes longitudes de onda. Por lo que, cada celda del cubo refleja la intensidad de una línea de emisión proveniente de un espectro único capturado en un solo disparo. Por esta razón, se obtiene un volumen significativo de información (3D), por lo que es necesario extraer aquella potencialmente útil para el análisis de datos, permitiendo una mejor interpretación y calidad de los datos (Jolivet et al., 2019).

La disciplina enfocada en la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos con el propósito de: (i) Mejorar los procesos de medición química y (ii) obtener información más relevante a partir de datos experimentales, corresponde a la quimiometría (Workman et al., 1996). En esta disciplina, se realizan análisis cualitativos de datos conocidos como métodos no supervisados y supervisados. Los métodos supervisados no serán utilizados en este trabajo, sin embargo, es importante destacar que se utilizan muestras de datos con clases conocidas para crear un modelo y luego predecir la clase de muestras desconocidas. Los métodos comunes incluyen *Partial Least Squares Discriminate Analysis* (PLS-DA), *Soft Independent Modeling of Class Analogies* (SIMCA), *K-Nearest Neighbor* (KNN), *Support Vector Machine* (SVM), *Artificial Neural Network* (ANN) y *Random Forest* (RF). Por otra parte, en el reconocimiento de patrones de datos no supervisado, se observa que, en un espacio multidimensional, la distancia entre compuestos similares es reducida, mientras que la distancia entre compuestos que no son similares es mayor, lo que facilita la clasificación de muestras desconocidas. Para ello se utiliza la intensidad de señal o multiseñales y ratios de intensidad. El método utilizado más usual es el *Principal Component Analysis* (PCA). También existen otros como el *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA) y *K-mean clustering* (Zhang et al., 2018).

#### **2.4.4.1. Análisis de componentes principales (PCA)**

Es el método más común empleado en el tratamiento de datos y se utiliza para reducir la dimensionalidad de los datos (variables), intentando omitir la menor cantidad de información posible y reteniendo la información más significativa expresada en una nueva matriz de datos denominadas componentes principales (PC's) (Zhang et al., 2018).

En un experimento basado en LIBS que utiliza imágenes, el resultado final consiste en el cubo de datos hiperespectrales, al cual se implementa un análisis de PCA sobre una matriz bidimensional  $(x - y, \lambda)$ , dando como resultado las matrices de “*Scores*” (**T**) y “*Loadings*” (**P**). Cada componente principal es posteriormente reconfigurado en la estructura original, generando la imagen de *Scores*, la cual faculta un estudio cualitativo de la distribución de los elementos definidos por el vector de *Loadings* (Bro & Smilde, 2014).

Es así como cada PC genera una combinación lineal de las variables originales, independientes o no-correlacionados entre ellos. La expresión matemática que describe el PCA se describe en la ecuación 2:

$$X_{(n \times p)} = T_{(n \times d)} * L^T + E_{(n \times p)} \quad (\text{ecuación 2})$$

donde, **X** es la matriz de datos original con **n** filas y **p** columnas. **T** es la matriz de *Scores* con **n** filas y **d** columnas. **L<sup>T</sup>** es la matriz de *Loadings* transpuesta y **E** es el error asociado (Bro & Smilde, 2014).

### 3. METODOLOGÍA Y MATERIALES

#### 3.1. Caracterización mineral convencional de concentrados de molibdenita

##### 3.1.1. Descripción petrográfica

Se caracterizó la mineralogía de mena y ganga presentes en las muestras C-MOLY 1, C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4. La preparación de las muestras se realizó mediante la elaboración de briquetas. Para ello, se efectuó el procedimiento de cuarteo del concentrado de molibdenita, el cual consiste en la separación del material en 4 muestras representativas que permitan considerar una posible variabilidad.

Primero se esparció el kilogramo de concentrado de molibdenita, agitado previamente, en una hoja blanca. Luego se dividió a la mitad y se reservó una de las partes. Se volvió a esparcir el material restante y se separó en 4 partes (Figura 3.1. A). De cada parte se pesaron 50 gr aproximadamente para ser guardados en tubos de muestra con sus respectivos nombres (Figura 3.1. B). Mientras que el material restante fue almacenado.



**Figura 3.1.** A) Cuarteo de la muestra. B) Muestras pesadas y envasadas.

Posteriormente, se procedió a elaborar las briquetas. Para ello, se preparó una mezcla de resina epóxica con endurecedor en una medida de 4:1 (Figura 3.2. A). Posteriormente, a esta mezcla se le agregó una cantidad de la muestra, se revolvió para obtener homogeneidad y se vertió en el molde de briqueta (Figura 3.2. B). Se dejó reposar hasta que el material más pesado haya decantado al fondo y se encuentre endurecido lo suficiente para ser pulido. Este procedimiento se repitió para todas las muestras envasadas.



**Figura 3.2.** A) Materiales de trabajo. B) Preparación de la briqueta.

La descripción petrográfica se realizó a través de microscopio óptico binocular modelo NIKON OPTIPHOT 2-POL (Nikon, Japón), objetivos Nikon modelo Serie M Plan de 5X, 10X, 20X, 50X y 100X de aumento. Se procedió a identificar los minerales de mena y ganga, los cuales presentan un tamaño máximo de 1.000  $\mu\text{m}$ , media de 600  $\mu\text{m}$  y mínimo de 100  $\mu\text{m}$ .

Este análisis petrográfico en luz reflejada permitió constatar la presencia de molibdenita, que se encontraba como la principal fase mineral (>90% en volumen), acompañada de otros minerales

metálicos en menor proporción como bornita, calcopirita, covelina y pirita. Dentro de estos se considera como mineralogía de mena a molibdenita (Mo), bornita (Cu), calcopirita (Cu) y covelina (Cu), mientras que la mineralogía de ganga es pirita.

La molibdenita se identificó debido a su hábito lamelar y fibroso, su birreflectancia característica en tonos blancos a gris con tinte azul violáceo, y su anisotropía fuerte con extinción ondulante de tonos blancos con tintes rosados y azul oscuro. La calcopirita se identificó por su color amarillo latón, su reflectividad y asociación con bornita. Esta última, se identificó por su color rosado a anaranjado, y su isotropía. La covelina se definió por su color azul índigo característico y fuerte anisotropía anaranjada, además de encontrarse reemplazando a minerales hipógenos como bornita y molibdenita. Por último, se identificó la pirita por su gran relieve, color blanco con leve tono amarillento y su isotropía.

Luego se estimó el porcentaje en volumen de cada mineral, definido por 3 campos visuales y el promedio estimativo de estos con un aumento de 5X. También se estimó el grado de liberación de la molibdenita. Por último, se describieron las texturas propias de cada mineral y sus relaciones texturales.

### **3.1.2. DRX**

El análisis se realizó en un equipo de Bruker AXS, D4 Endeavor (Bruker, Billerica, Massachusetts, USA) (Figura 3.3. A). Este es un difractómetro que dispone de un generador de rayos X (tubos de rayos X) con una potencia de 30-40kV, además de un goniómetro y detectores de rayos X. Se utilizó una radiación  $K_{\alpha 1}$  de Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) y un filtro de níquel (Ni) para la radiación  $K_{\beta}$ . Los datos fueron colectados en el rango  $2\theta$  desde  $10^\circ - 70^\circ$ , a una velocidad de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Debido a la naturaleza de las muestras, se requirió montar el concentrado en un soporte de acrílico, procurando que los granos se dispongan en diferentes direcciones (Figura 3.3. B). Para ello, se utilizó una espátula para manipular el material y una placa de vidrio para uniformar.



**Figura 3.3.** A) Equipo DRX. B) Emplazamiento convencional de muestras de polvo para análisis DRX. Extraído del sitio web GEA. ([GEA | Laboratorio de difracción de rayos X \(institutogea.cl\)](http://www.institutogea.cl)).

Los difractogramas obtenidos fueron preprocesados y caracterizados utilizando el software DIFFRAC. EVA (Bruker, Billerica, Massachusetts, USA). Primero, se aplicó una corrección de línea base, suavizado y alineación respecto al patrón difractométrico del cuarzo. Luego, fueron valorados mediante el grado de concordancia con las bases de datos de patrones difractométricos obtenidos de International Center for Diffraction Data (ICDD) (ICDD, Newtown Square, Pennsylvania, USA).

En los espectros de difracción de las muestras (Ver Anexo 2) se volvió a constatar la presencia de molibdenita, debido a que las muestras presentaban un patrón difractométrico semejante a los de la base de datos (Molybdenite-2H (syn) y Molybdenite 3R (syn)), que pueden corresponder a los politipos de molibdenita. Además, se incorporaron los patrones difractométricos de la enargita (Enargite), piritita (Pyrite), cuarzo (Quartz) y la mica annita (Annite). También se consideraron los minerales de cancrinita (Cancrinite, syn) y tungstenita (Tungstenite, syn-2H 2H), ya que presentaban similitudes con el espectro en algunos *peaks*. Sin embargo, al evaluarse la presencia de estos dos minerales en las muestras, terminó por descartarse su existencia. Esto debido a que la cancrinita es característico de ambientes magmáticos alcalinos subsaturados (Lotti et al., 2014), lo cual no es posible asociar con la molibdenita que proviene de depósitos de pórfidos. Por otro lado, aunque la tungstenita mostraba ciertas similitudes con ciertos *peaks* del espectro de las muestras,

es importante señalar que esto podría atribuirse a los procesos de molienda que usan morteros planetarios con bolas de tungsteno – carbono.

### 3.2. Caracterización química convencional de concentrados de molibdenita

#### 3.2.1. FRX

Los análisis se realizaron el equipo Rigaku ZSX Primus II (Rigaku, Tokio, Kantō, Japón) (Figura 3.4. A). Para la preparación de las muestras, se mezclaron 0,5 gr de aglutinante (Merck Millipore, Darmstadt, Hesse, Alemania), 3 gr de tetraborato de litio (Merck Millipore, Darmstadt, Hesse, Alemania) y 1,5 gr del concentrado de molibdenita (muestra). Estos se combinaron mediante agitación en un mortero de ágata durante 3 min. Luego, se montó la mezcla en un disco con argolla de aluminio de 30 mm, y compactada en una prensa hidráulica (Rigaku, Tokio, Kantō, Japón), aplicando una presión de 25 toneladas de fuerza (TF) durante 1 segundo (Figura 3.4. B). Las muestras prensadas (Figura 3.5) fueron analizadas de manera directa en el equipo. La información espectral de rayos X obtenida fue procesada mediante el software Análisis semicuantitativo EZ propio del equipo, el cual determina la concentración elemental de las muestras, con respecto a la intensidad de los rayos X y parámetros fundamentales de la base de datos del equipo. Además, se obtuvieron los espectros de los elementos con respecto a la energía y ángulos de detección.



**Figura 3.4.** A) Equipo FRX. B) Prensa hidráulica.

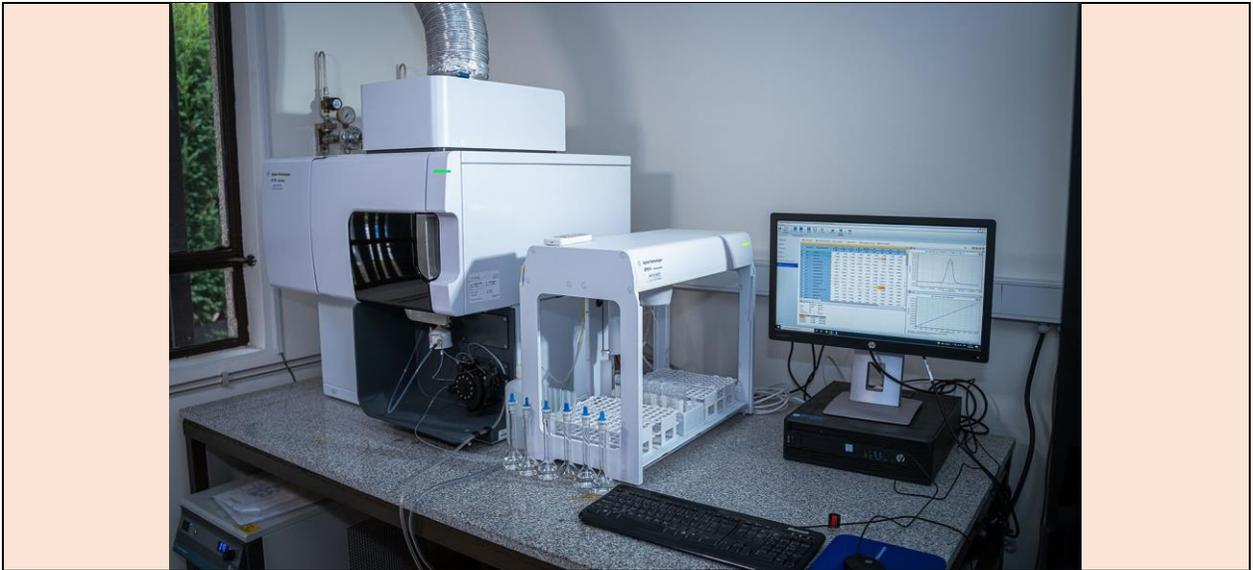


**Figura 3.5.** Montaje de muestras para análisis mediante FRX.

### 3.2.2. ICP-OES

Para realizar los análisis mediante ICP-OES fue necesario realizar la digestión previa de las muestras en un horno microondas con control de presión y temperatura utilizando un equipo de digestión Analytik Jena, TOP Wave (Analytik Jena, Jena, Turingia, Alemania). Para esto, se utilizó una mezcla con ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico en vasos de teflón. Este procedimiento permite el uso de la muestra y mezclas de ácidos en un menor volumen, además de alcanzar mayores temperaturas y evitar su pérdida por volatilización. Luego de la digestión ácida, las muestras fueron acondicionadas en sus respectivos matraces aforados (50 ml) y diluidas según la calibración requerida.

El análisis fue realizado en el equipo Agilent 5110 ICP-OES (Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA), con auto-muestreador (Figura 3.6). Se ingresaron las condiciones de medición (Tabla 3.1) para los elementos de Mo, S, Cu, Fe, As, Si y Al, siendo los elementos contenidos en los minerales identificados dentro de las muestras. También se consideraron otros elementos, como renio (Re) y tungsteno (W), que son elementos de interés económico comúnmente presentes en los concentrados de molibdenita, así como calcio (Ca), potasio (K) y sodio (Na). Estos últimos tres elementos también fueron considerados debido a la alta intensidad que exhiben en los análisis por LIBS, lo que podría llevar a una conclusión errónea sobre su concentración en las muestras. Por lo tanto, su cuantificación debe ser cuidadosamente considerada. Para el análisis de cada elemento se consideraron las longitudes de onda de emisión características y de mayor sensibilidad, además de la corrección de fondo aplicada y el tipo de calibración (Tabla 3.2).



**Figura 3.6.** Equipo de ICP-OES. Extraído del sitio web GEA ([GEA | Laboratorio ICP-OES \(institutogea.cl\)](http://www.institutogea.cl))

**Tabla 3.1.** Condiciones de medición en análisis ICP-OES.

Parámetro	Condición instrumental
Potencia de radio frecuencia (RF)	1,2 kW
Flujo del gas del plasma	12 L/min
Flujo del gas auxiliar	-
Flujo del gas nebulizador	0,7 L/min
Flujo del gas de arrastre de muestra	1,0 L/min
Tiempo de lavado	30 s
Recogida de muestra	25 s
Tiempo de estabilización	15 s
Velocidad de la bomba	12 rpm
Replicas	3
Visualización	Dual y Radial (calcio)

**Tabla 3.2.** Parámetros de elementos seleccionados para análisis ICP-OES.

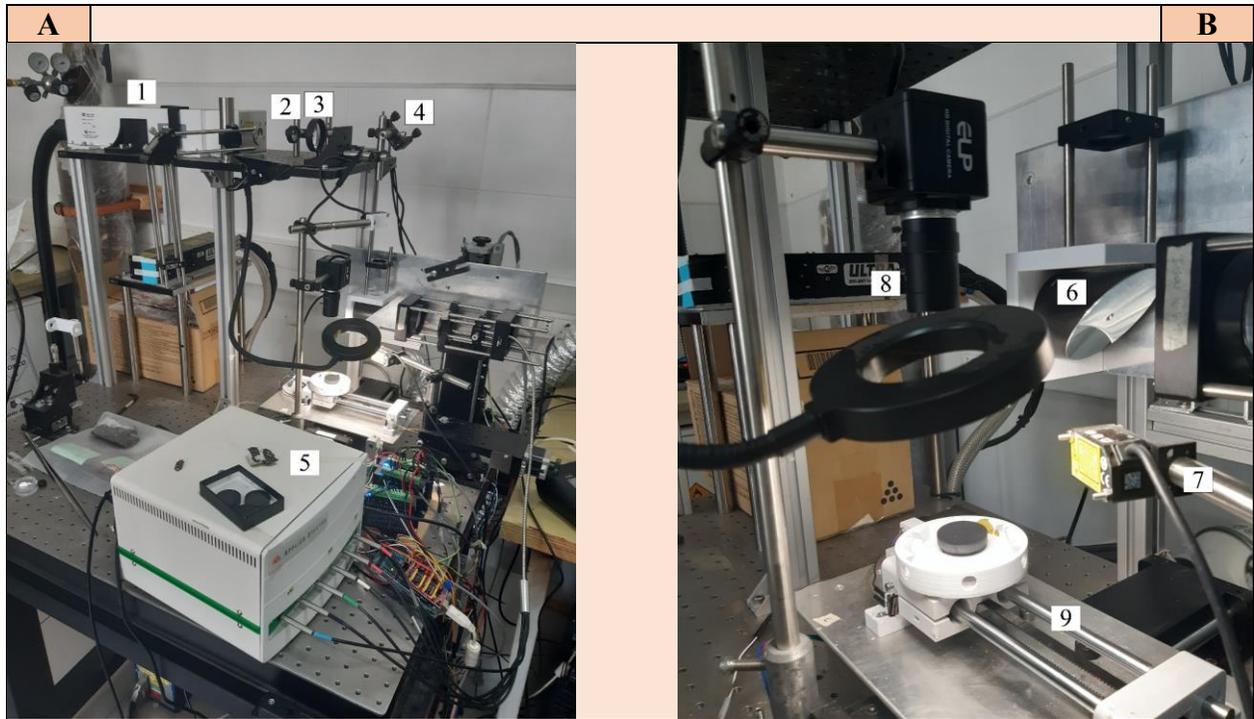
Elemento	Longitud de onda	Corrección de fondo	Calibración
S	181,97	Adaptado	Lineal
As	188,98	Adaptado	Lineal
Mo	202,03	Adaptado	Lineal
W	207,91	Adaptado	Lineal
Re	227,53	Adaptado	Lineal
Fe	238,20	Adaptado	Lineal
Si	251,61	Adaptado	Lineal
Cu	327,40	Adaptado	Lineal
Al	396,15	Adaptado	Lineal
Ca	396,85	Adaptado	Lineal
Na	589,59	Adaptado	Lineal
K	766,49	Adaptado	Lineal

Los datos fueron recolectados en el software ICP EXPECTRA propio del equipo, leídos de forma radial y dual. En este tratamiento de datos se considera una muestra en blanco, estándares elementales y los datos en la muestra. Para los cuales, se realizaron los cálculos de concentración basados en las curvas de calibración.

### 3.3. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita

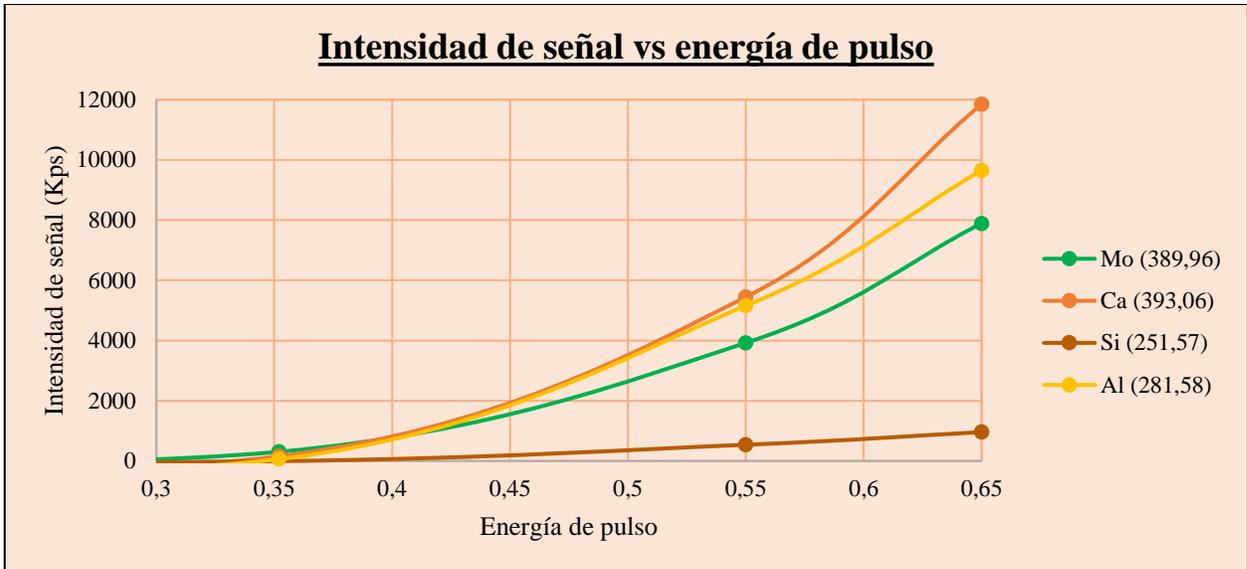
#### 3.3.1. Configuración del equipo y adquisición de datos

La caracterización se realizó en las cuatro muestras de briqueta por un equipo de LIBS de configuración “*in house*” instalado en la Facultad de Ciencias Químicas (Figura 3.7). El equipo cuenta con un cabezal láser Nd:YAG (Litron Nano LG-310, Reino Unido) cuya duración de pulso es de 7 ns y opera a una tasa de repetición de 10 Hz en su longitud de onda fundamental a 1.064 nm. Un espectrómetro Aurora (Applied Spectra, USA) de 6 canales, con arreglo óptico Czerny-Turner, un rango espectral de análisis entre los 185 – 1.050 nm a una resolución entre 0,1 – 0,9 nm y un detector “*charge couple device*” (CCD). El láser tiene una potencia máxima de 300 mJ, operado con un controlador de tipo *Q-Switch Driver* (QSD) para controlar los tiempos de adquisición de datos (tiempo de retardo e integración). Además, esta configuración incorpora un sistema de autofocus utilizando un láser continuo de referencia y un sensor de altura controlado mediante un sistema Arduino, generando un mapa de relieve de la muestra (x,y,z).



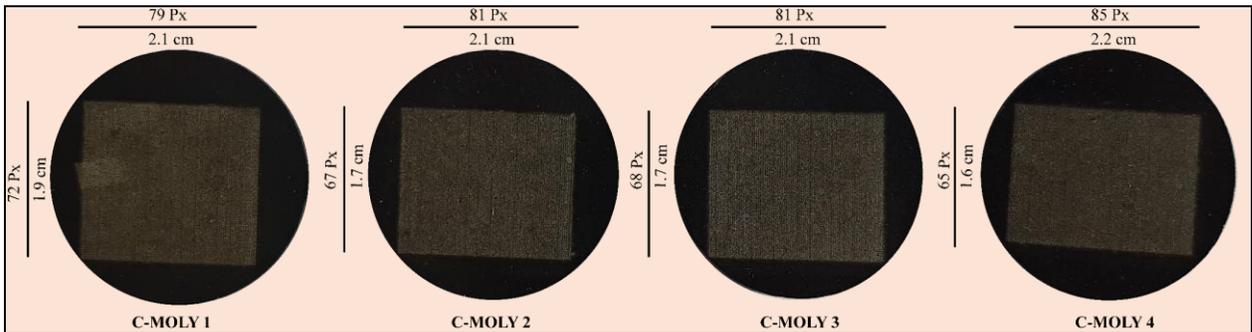
**Figura 3.7.** Equipo LIBS. A) 1. Cabezal láser. 2. *Beam Expander*. 3. Colimador. 4. Espejo de 45° de inclinación. 5. Espectrómetro. B) 6. Espejo parabólico perforado. 7. Láser de referencia. 8. Cámara RGB. 9. Plataforma de desplazamiento automática (*step-motor*) X-Y-Z. Equipo se encuentra montado sobre una mesa óptica.

Para definir los parámetros de medición apropiados, se realizaron 3 pruebas valorando la intensidad de señal a diferentes energías de pulso en la muestra C-MOLY 1. Se comenzó con una energía de 35,2% (105,6 mJ), QSD de 389  $\mu\text{s}$ , tiempo de *delay* de 1  $\mu\text{s}$  y doble disparo sobre cada *spot*, resultando en 572 disparos con una dimensión de 11 x 26 *spots*. En la segunda prueba se cambió a una energía de 55% (165 mJ), QSD de 326  $\mu\text{s}$  y 374 disparos con una dimensión de 11 x 17 *spots*. Finalmente, se utilizó una energía de 65% (195 mJ), QSD de 293 y 528 disparos con una dimensión de 11 x 22 *spots*. El tamaño de *spot* resulta en 200  $\mu\text{m}$  separados cada 50  $\mu\text{m}$ . Estas pruebas buscan optimizar el parámetro de energía de pulso, i.e., tener la energía suficiente para detectar las intensidades de cada longitud de onda, sin saturar el espectrómetro. Esto facilita a su vez la identificación de elementos que presentan bajas intensidades de señal en contraste con los que poseen mayores intensidades (Figura 3.8). El tiempo de análisis de cada muestra fue de 10 min aproximadamente.



**Figura 3.8.** Variación de intensidad de señal de detección para los elementos Mo, Ca, Si y Al vs energía de pulso.

La superficie de análisis (x-y) resultante para cada muestra, i.e., C-MOLY 1, C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4 (Figura 3.9), fue de 72x79, 67x81, 68x81 y 65x85 *spots*, respectivamente, lo que equivale a 1,9x2,1 cm, 1,7x2,1 cm, 1,7x2,1 cm, 1,6x2,2 cm.



**Figura 3.9.** Muestras analizadas por LIBS con zona ablacionada.

Para cada *spot* se obtienen 12.288 longitudes de onda ( $\lambda$ ) emitidas por los elementos químicos que componen las muestras. Esto implica que los datos adquiridos representan un cubo hiperespectral constituido por los *spots* en los ejes X-Y y las longitudes de onda en el eje Z (x-y,  $\lambda$ ). Para el tratamiento de datos, los *spots* son considerados como píxeles, con lo cual el cubo hiperespectral

para cada muestra corresponde a:  $((72*79) * 12.288) = 5.688 \text{ píxeles} * 12.288 \lambda = 69.894.144 \text{ datos}$ ,  $((67*81) * 12.288) = 5.427 \text{ píxeles} * 12.288 \lambda = 66.686.976 \text{ datos}$ , y  $((68*81) * 12.288) = 5.508 \text{ píxeles} * 12.288 \lambda = 67.682.304 \text{ datos}$  y  $((65*85*12.288) = 5.525 \text{ píxeles} * 12.288 = 67.891.200 \text{ datos}$ . Lo cual constituye un gran volumen de datos, en el orden de magnitud de millones, que necesita ser reducido para su procesamiento.

### 3.3.2. Tratamiento de Datos

#### 3.3.2.1 Análisis espectroscópico

El análisis espectroscópico consiste en identificar las longitudes de onda características en las señales espectrales obtenidas y relacionarlas con los elementos químicos que representan. Para ello, se generó un espectro LIBS sumado de cada muestra, el cual corresponde a la suma de la totalidad de la información espectral (longitudes de onda) obtenida de toda la muestra, i.e., la suma de la totalidad de las intensidades pertenecientes a cada píxel por longitud de onda, lo que significa que incorpora toda la información química elemental obtenida desde la superficie analizada. Este espectro sumado fue corregido en su línea base mediante la técnica de suavizado basado en Whittaker (WSB) (Cobas, 2018), para corregir los valores negativos y señales de fondo (*background*) del espectro. Para estos procesamientos de datos se utilizaron los softwares MATLAB 2023 (Natick, Massachusetts, USA, 1984) y OriginLab 2016 (Northampton, Massachusetts, USA, 1992).

Como información base, se consideró la mineralogía identificada en la caracterización mineral, donde se definió como minerales de mena la molibdenita (principal), bornita, calcopirita, covelina y enargita, y minerales de ganga pirita, cuarzo y annita. De esta forma, para el análisis espectroscópico se evaluó principalmente la identificación de los elementos químicos que componen dichos minerales (Tabla 3.3). Estos corresponden a Mo, S, Cu, Fe, As, Si, O y Al.

**Tabla 3.3.** Mineralogía de mena y ganga definida por descripción petrográfica y DRX.

Mineral		Formula química
Mena	Mineral de Mo	Molibdenita
	Minerales de Cu	Bornita
		Calcopirita
		Covelina
		Enargita
Ganga	Pirita	
	Cuarzo	
	Annita (Micas)	

Además, se incorporaron al estudio otros elementos químicos de consideración al momento de analizar el espectro, tales son, Re, W, C, Ca, K y Na. Económicamente relevantes son el Re y W, ya que pueden encontrarse como elementos traza en la molibdenita, al formar parte de su estructura cristalina (Ciobanu et al., 2013). Se consideró el C, ya que forma parte de la resina con la cual se fabricaron las briquetas de muestra y por lo tanto es un elemento componente de la matriz del estudio. Por último, el Ca, K, Na, fueron considerados ya que son elementos componentes de estos tipos de muestras y también presentan altas intensidades frente a fenómenos de emisión óptica, lo cual se relaciona a su baja energía de ionización, que permite que sus átomos se exciten y ionicen fácilmente, incluso si se encuentran en bajas concentraciones (Harmon et al., 2019). Finalmente, se realizó la identificación de las señales de los espectros, buscando identificar las longitudes de onda características de los elementos químicos de interés, Mo, S, Cu, Fe, As, Si, O, Al, Re, y W, además de los otros elementos significativos como C, Ca, K y Na. La asignación de señales se realizó utilizando como referencia la base de datos LIBS de la *National Institute of Standards and Technology* (NIST; Kramida & Ralchenko, 2019, recuperado de: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>), además de la medición de estándares metálicos de Al, C, Cu, Mo, Si y W (Ver Anexo 5) mediante la configuración LIBS disponible y la información obtenida desde la literatura.

### 3.3.2.2. Análisis exploratorio (PCA)

Este método multivariado no supervisado se empleó para el análisis de los datos y disminuir su dimensionalidad. El PCA fue aplicado para una matriz de datos de  $\sim 5.000$  (píxeles)  $\times 12.288 \lambda$  con lo cual se explica un máximo de varianza (%) para unos pocos componentes principales definidos. El software utilizado para desarrollar el PCA fue MATLAB 2023 – PLS *Toolbox* 8.92 (Washington, USA, 1989). Como primer paso, se realizó el preprocesamiento de los datos aplicando una corrección de línea base mediante el filtro WSB, obteniendo una representación de los espectros más precisa y ajustada. Luego, estos datos fueron transformados según diferentes estrategias como “*Multiplicative Scatter Correction*” (MSC Mean), “*Standard Normal Variate*” (SNV), “*Probabilistic Quotient Normalization*” (PQN) y finalmente centrados a la media (Mean Center). De este modo, se seleccionó el modelo con mejor ajuste obtenido (*best fit*), valorando el porcentaje de varianza explicado y el número de componentes principales que representan la máxima variabilidad de la muestra.

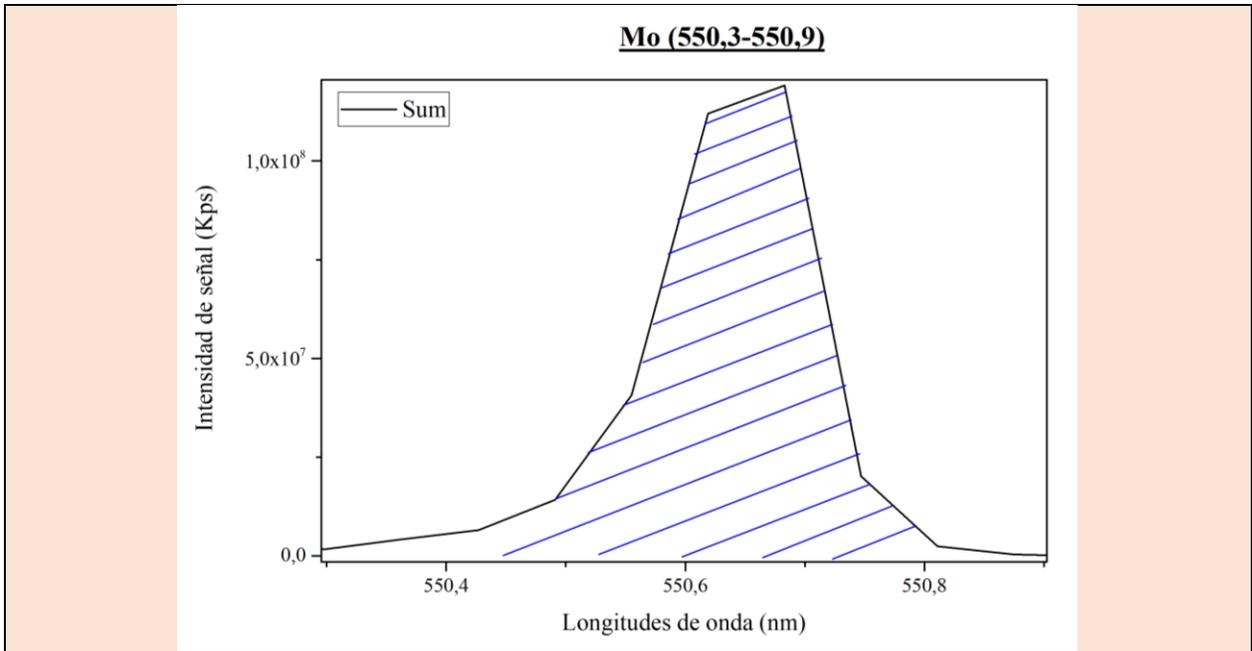
Posteriormente, se realizó una selección de los rangos espectrales (Tabla 3.4) que corresponden a los *peaks* de señal y que están asociados al grupo de elementos químicos de interés basado en los resultados del análisis espectroscópico y PCA en conjunto. La identificación de los rangos espectrales asociados a cada elemento permitirá el reconocimiento del elemento de interés en la muestra en estudio, mediante el análisis del espectro integrado. Por ejemplo, nótese en la Tabla 3.4 los 16 rangos espectrales revisados para el reconocimiento del Mo, principal elemento de interés en este estudio.

**Tabla 3.4.** Selección de rangos espectrales por cada elemento químico de interés.

Elemento	Rangos espectrales
Re	(202,3-202,7) (203,4-204,0) (204,0-204,4) (204,4-204,9)
W	(224,8-225,0) (225,0-225,2) (248,6-248,8)
As	(228,7-229,1)
C	(247,6-248,1)
Fe	(237,7-238,4) (259,5-260,0) (274,4-274,8)
Si	(251,4-251,7) (262,9-263,2) (287,9-288,4)
Mo	(312,5-313,2) (316,3-317,1) (318,7-319,4) (378,8-380,1) (385,9-386,4) (389,6-390,4) (470,2-471,2) (472,9-473,3) (475,3-476,3) (481,5-482,1) (482,6-483,2) (486,2-486,9) (550,3-550,9) (552,9-553,7) (556,5-557,4) (602,5-603,3)
Cu	(324,0-324,7) (326,9-327,4)
Ca	(392,4-393,5) (396,1-396,9)
Al	(393,5-394,7) (395,3-396,1)
Na	(568,5-569,2) (588,5-588,7) (588,7-588,9) (589,1-589,7)
K	(765,8-767,4) (768,9-770,4)
O	(777,3-778,8) (843,3-846,1)
S	(920,8-922,2) (922,2-923,4) (923,4-924,6)

### 3.3.2.3. Generación de imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio

Como aporte adicional, los rangos espectrales obtenidos anteriormente, en el análisis espectroscópico y análisis exploratorio por PCA, fueron utilizados para generar mapas elementales que permitan visualizar la distribución de los elementos de interés en la muestra. Para generar los mapas de iso-concentración se extraen los *peaks* característicos de cada elemento de interés y se calcula el área bajo la curva de cada señal (e.g., Mo: 550,3 – 550,9 nm; Figura 3.10). Esta información representa la intensidad integrada del elemento y corresponde a una aproximación de su proporción, con respecto a los otros elementos. Finalmente, los datos son reorganizados según las superficies analizadas (píxeles: x-y), obteniendo un mapa de distribución de la química elemental por elemento, para cada muestra estudiada.



**Figura 3.10.** Área bajo la curva de la señal espectral a los 550,3 – 550,9 nm. Longitud de onda perteneciente a Mo.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Caracterización convencional de concentrados de molibdenita

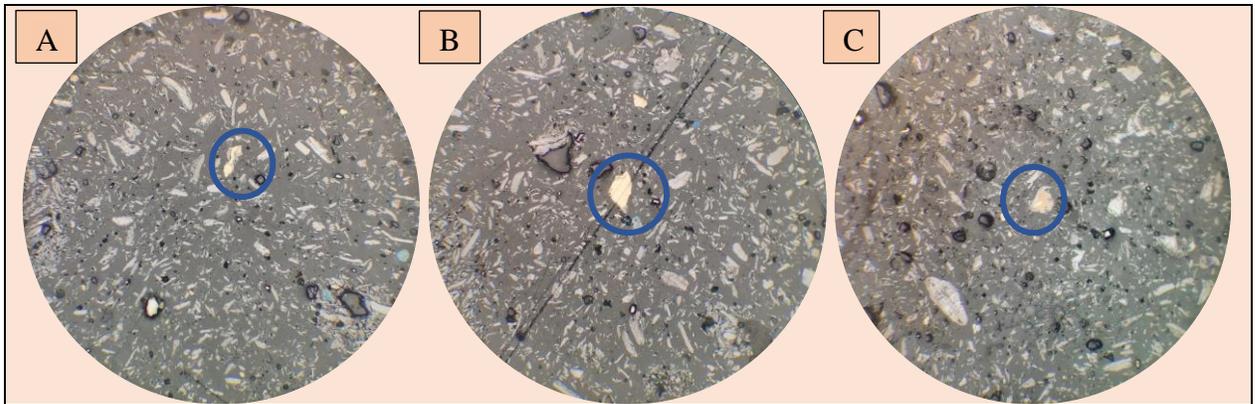
#### 4.1.1. Mineralogía

En base a la descripción petrográfica en luz reflejada se identificaron los siguientes minerales, con su porcentaje en volumen modal, normalizado al 100% de minerales opacos (Tabla 4.1). Los porcentajes de cada campo visual se encuentran en Anexo 1.

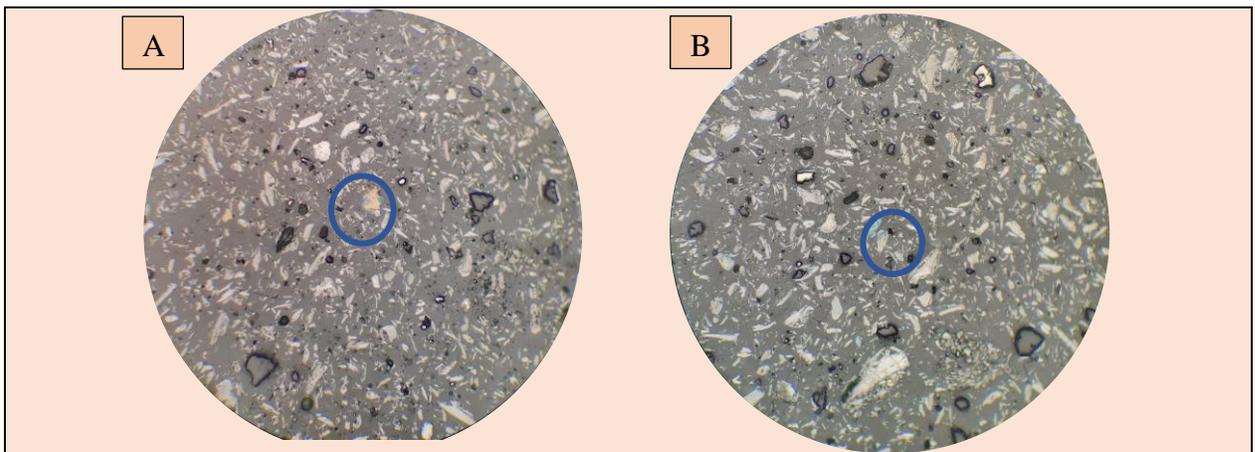
**Tabla 4.1.** Porcentaje en volumen de los minerales reconocidos bajo el microscopio petrográfico en luz reflejada (normalizado al 100 % en volumen).

Minerales		C-MOLY 1	C-MOLY 2	C-MOLY 3	C-MOLY 4
Mena	Molibdenita	93,5%	97,2%	98,1%	97,5%
	Bornita	0,7%	0,4%	0,3%	0,4%
	Calcopirita	1,0%	1,0%	0,5%	1,3%
	Covelina	1,8%	0,9%	0,5%	0,4%
Ganga	Pirita	3,0%	0,5%	0,6%	0,3%
Total		100%	100%	100%	100%

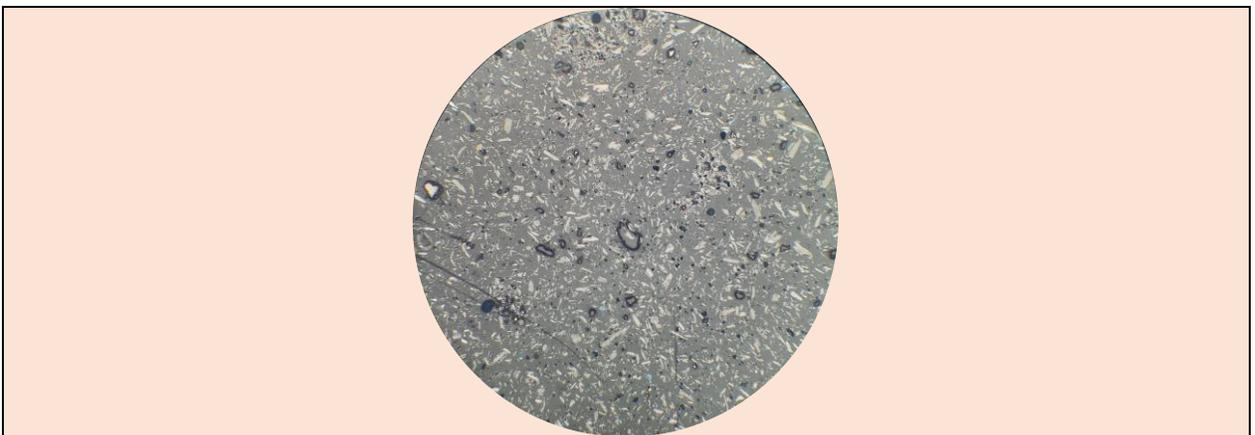
Además, fue posible estimar el grado de liberación, mediante el estudio petrográfico, sin realizar un estudio de mineralogía automatizada (e.g., vía QEMSCAN). En las 4 muestras el mineral más abundante es la molibdenita (Figuras 4.1, 4.2 y 4.3). Para la molibdenita se estimó un grado de liberación de medio a alto en todas las muestras, ya que se encontraba mayoritariamente libre y en pocas zonas se asociaba a los minerales de bornita, calcopirita, covelina y minerales transparentes (cuarzo y annita). Con respecto a esto último, se definió una relación textural de intercrecimiento entre los minerales de molibdenita, bornita y calcopirita (Figura 4.1), mientras que la covelina presentaba una textura de reemplazo en los bordes de bornita y molibdenita (Figura 4.2). Cabe destacar, que la molibdenita presentaba un hábito lamelar y fibroso característico (Figura 4.3).



**Figura 4.1.** A) Intercrecimiento mineral de molibdenita y calcopirita. B) Intercrecimiento mineral de bornita y calcopirita. C) Intercrecimiento mineral de molibdenita, bornita y calcopirita. Aumento: 20X. Encerrados en círculo azul.



**Figura 4.2.** A) Textura de reemplazo de covelina en los bordes de bornita. B) Textura de reemplazo de covelina en molibdenita. Aumento: 20X. Encerrados en círculo azul.



**Figura 4.3.** Habito lamelar y fibroso de molibdenita a lo largo de toda la muestra. Aumento: 10X.

En base a los análisis de DRX, la molibdenita, enargita, pirita, cuarzo y annita fueron los únicos minerales que presentaban fidelidad a su patrón difractométrico (Ver Anexo 2), mientras que los demás minerales analizados (cancrinita y tungstenita) se desviaban del patrón característico. Cabe destacar que, no se detectó la presencia de bornita, calcopirita y covelina, sugiriendo que la detección de estos minerales en bajas concentraciones se dificulta mediante este método. Sin embargo, fue posible añadir el mineral metálico de enargita, el cual no fue reconocido bajo el estudio petrográfico.

En resumen, la mineralogía de las muestras estudiadas se compone principalmente por molibdenita, acompañado de ocurrencias menores de bornita, calcopirita, covelina, enargita, pirita, cuarzo y annita.

#### **4.1.2. Química de roca total**

##### **4.1.2.1. FRX**

Para este método los resultados fueron graficados en gráficos de intensidad (kcps) vs ángulos de detección y energía (Ver Anexo 3.1), con los cuales se determinó la concentración de los elementos. Si bien se reconocieron una gran cantidad de elementos, se destacó principalmente la presencia de Mo, S, Cu, Fe, As, Si y Al siendo estos elementos constituyentes de las fórmulas químicas para los minerales identificados anteriormente. Los elementos de Mo, S, Cu, Fe y Si presentaron una concentración significativa a lo largo de todas las muestras, mientras que el As y Al se encontraron en menor proporción como se indica en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Resultados de concentración elemental en % para los elementos de interés por FRX.

Elemento	Concentración [%]			
	C-MOLY 1	C-MOLY 2	C-MOLY 3	C-MOLY 4
Mo	78,21	79,92	78,55	77,80
S	15,26	13,52	14,89	15,91
Cu	2,20	2,16	2,17	2,08
Fe	2,04	2,09	2,08	1,93
As	0,17	0,18	0,17	0,16
Si	0,81	0,86	0,84	0,78
Al	0,18	0,18	0,19	0,19
Total	98,52	98,55	98,53	98,50

Además, se pudieron determinar otros elementos, dentro de los cuales destaca el Ca, con una proporción cercana a un 0,6% para todas las muestras, mientras que los demás se encuentran en una concentración menor al 0,2%, tales como, Hg, K, Mg, Pb, Rh, Se y Zn. El Sr solo fue posible cuantificarlo en las muestras C-MOLY 3 y C-MOLY-4, y el W solo en C-MOLY 4 (Ver Anexo 3.2), siendo este último elemento destacado como metal de interés económico.

#### 4.1.2.2. ICP-OES

Como se mencionó en el capítulo de metodología, los elementos seleccionados para este análisis fueron Mo, S, Cu, Fe, As, Si y Al, como elementos contenidos (elementos formadores) en los minerales identificados en la caracterización mineral convencional, el Re y W, ya que son elementos que afectan el valor monetario del concentrado, y Ca, K, Na, siendo elementos abundantes en los concentrados de molibdenita, y que se deben tener en consideración dentro del análisis mediante LIBS por sus altas intensidades de señal.

En la Tabla 4.3, se observa un notorio contraste en concentración entre el Mo y S, y los demás elementos, siendo los constituyentes en mayor concentración dentro de las muestras. Para los otros elementos formadores, se destaca una concentración significativa de Si, Fe, Cu, Al y As en orden decreciente. Para el Re y W, se observa una baja concentración, siendo el W más significativo en

este grupo. Por último, para el resto de los elementos se observa una baja concentración, partiendo con Ca, luego K y Na.

**Tabla 4.3.** Resultados de concentración elemental en ppm para los elementos seleccionados por ICP-OES.

Elemento	Concentración [ppm]			
	C-MOLY-1	C-MOLY-2	C-MOLY-3	C-MOLY-4
Mo	335.505,0	306.820,0	321.920,0	310.835,0
S	390.094,0	357.502,0	377.998,0	357.920,0
Cu	18.968,6	17.802,2	19.253,4	16.994,6
Fe	19.065,2	17.713,2	18.915,0	16.747,8
As	1.567,6	1.486,0	1.557,6	1.435,3
Si	22.078,4	20.839,8	22.146,6	19.642,8
Al	15.216,2	14.325,8	15.313,4	13.581,8
Re	198,3	178,9	187,2	175,1
W	339,0	318,2	335,3	310,2
Ca	3.739,9	3.551,6	3.801,4	3.440,1
K	1.285,0	1.186,8	1.283,4	1.141,9
Na	115,2	110,2	116,3	103,4

**Tabla 4.4.** Resultados de concentración elemental en % para los elementos seleccionados por ICP-OES.

Elemento	%			
	C-MOLY-1	C-MOLY-2	C-MOLY-3	C-MOLY-4
Mo	33,55	30,68	32,19	31,08
S	39,01	35,75	37,80	35,79
Cu	1,90	1,78	1,93	1,70
Fe	1,91	1,77	1,89	1,67
As	0,16	0,15	0,16	0,14
Si	2,21	2,08	2,21	1,96
Al	1,52	1,43	1,53	1,36
Re	0,02	0,018	0,019	0,016
W	0,034	0,032	0,034	0,031
Ca	0,37	0,36	0,38	0,34
K	0,13	0,12	0,13	0,11
Na	0,012	0,011	0,012	0,01

#### 4.1.3. Conciliación de la química en roca total con la mineralogía

La mineralogía determinada mediante el microscopio óptico y el análisis DRX puede relacionarse con los elementos identificados a través de la FRX y ICP-OES, de la siguiente forma (Tabla 4.5):

**Tabla 4.5.** Conciliación química y mineralógica de los concentrados de molibdenita.

Elemento	Rangos de % de FRX	Rangos de % de ICP-OES	Mineral relacionado
Mo	77,80 – 79,92	30,68 – 33,55	Debe estar contenido en la molibdenita, la cual es mena principal.
S	13,52 – 15,91	35,75 – 39,01	Debe estar contenido en los sulfuros de Mo y Cu, y pirita.
Cu	2,08 – 2,20	1,70 – 1,93	Debe estar contenido en los sulfuros de Cu.
Fe	1,93 – 2,09	1,67 – 1,91	Debe estar contenido en la pirita (1% en volumen), en bornita (<1% en volumen), en calcopirita (1% en volumen) y annita.
As	0,16 – 0,18	0,14 – 0,16	Debe estar contenido en la enargita.
Si	0,78 – 0,86	1,96 – 2,21	Debe estar contenido en el cuarzo y annita.
Al	0,18 – 0,19	1,36 – 1,53	Debe estar contenido en la annita.
Re	–	0,016– 0,020	Podría estar asociado a la molibdenita en sustitución isovalente del $\text{Re}^{+6}$ por el $\text{Mo}^{+6}$ (Voudouris, 2009; Ciobanu et al., 2013).
W	0 – 0,03	0,031 – 0,034	Podría estar asociado a la molibdenita en sustitución de $\text{W}^{+6}$ por $\text{Mo}^{+6}$ (Ciobanu et al., 2013).
Ca	0,57 – 0,61	0,34 – 0,38	Se desconoce la pertenencia de estos elementos a los minerales identificados, pudiendo encontrarse en las micas u otro mineral no identificado.
K	0,14 – 0,16	0,11 – 0,13	
Na	–	0,01 – 0,012	

Los análisis químicos dejan abierta ciertas interrogantes sobre el mineral huésped específico para ciertos elementos de interés, lo cual es abordado a continuación con análisis de química mineral, siendo una técnica de frontera el LIBS.

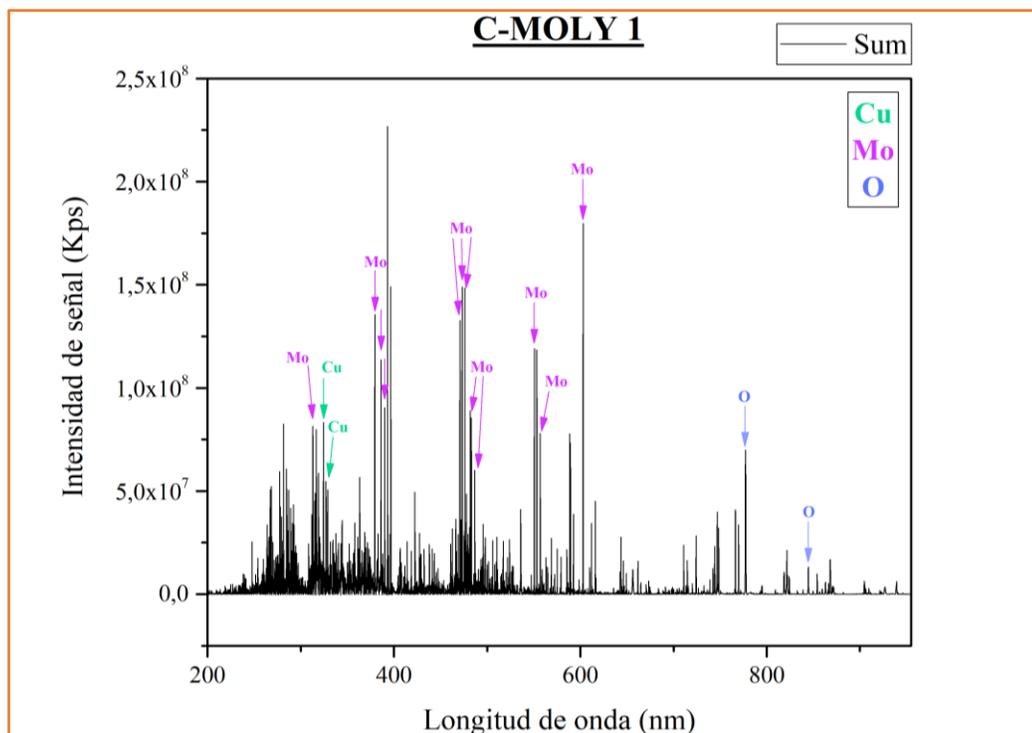
#### 4.2. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita

Con esta caracterización se persigue: 1) Determinar los elementos químicos presentes en la muestra y 2) Relacionar cada elemento con el mineral portador correspondiente. Para ello se implementó la hoja de ruta analítica descrita en la metodología.

### 4.2.1. Análisis espectroscópico

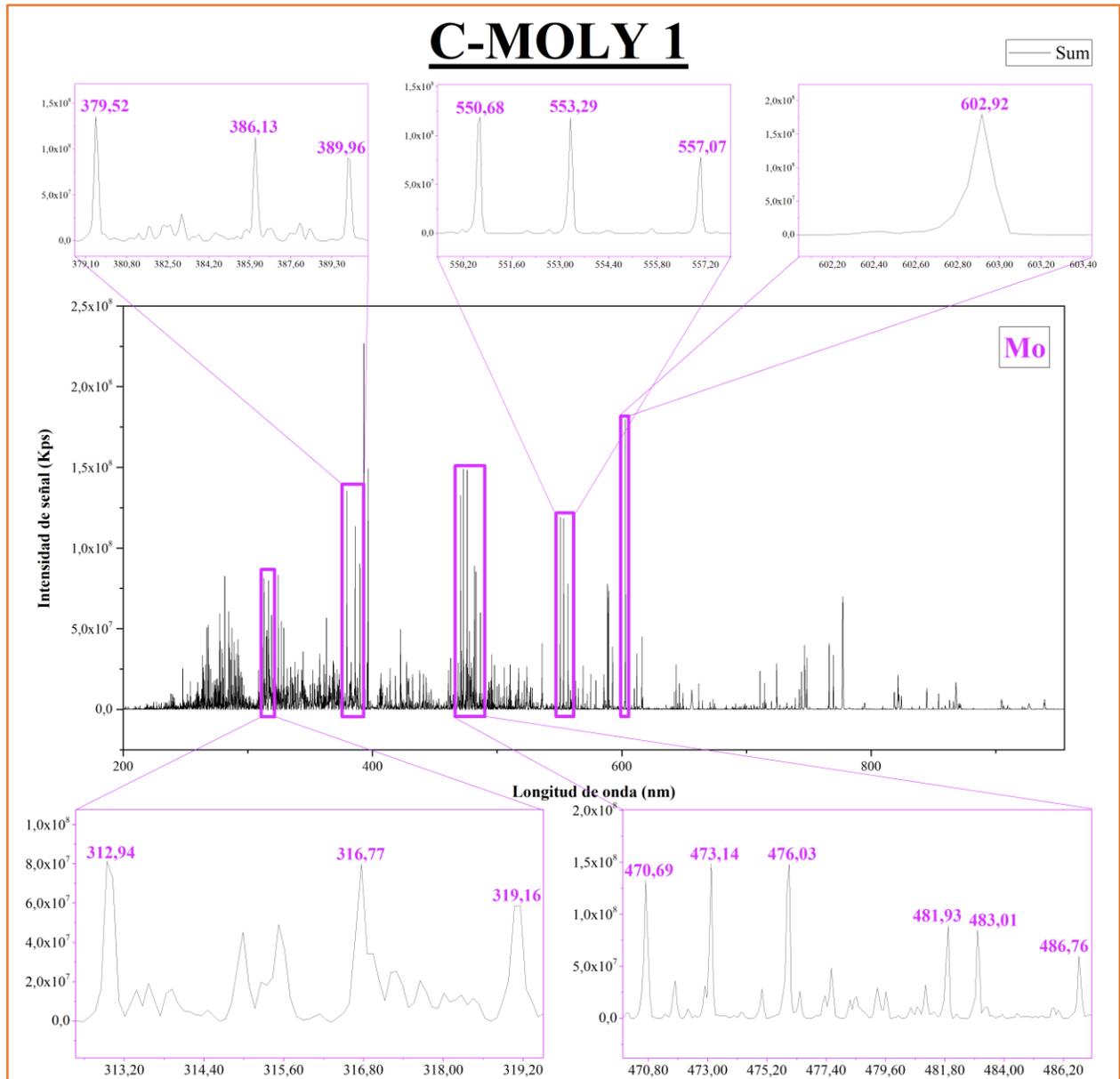
Para llevar a cabo el análisis espectroscópico se utilizó el espectro sumado de cada muestra. Para la explicación y presentación de resultados se empleará como ejemplo la muestra C-MOLY 1. Primeramente, se buscó identificar aquellos elementos químicos de interés en base a sus longitudes de onda características, para ello, se consideraron aquellas longitudes de mayor intensidad y que presentaran menor interferencia espectral. Estas señales se compararon con la base de datos para LIBS de NIST, además de la información obtenida desde la medición de estándares metálicos y lo encontrado en la literatura.

En la Figura 4.4. y 4.5 se indican las señales identificadas más intensas de los elementos de interés, i.e., Mo, Cu y O, luego las señales menos intensas para elementos como S, Fe, Si, Al (Figura 4.6 y 4.7) y elementos minoritarios relacionados y con un interés económico negativo o positivo como As, Re y W (Figura 4.8). Por último, se identificaron las señales para elementos con un interés secundario, tales como C, Ca, K y Na (Figura 4.9).



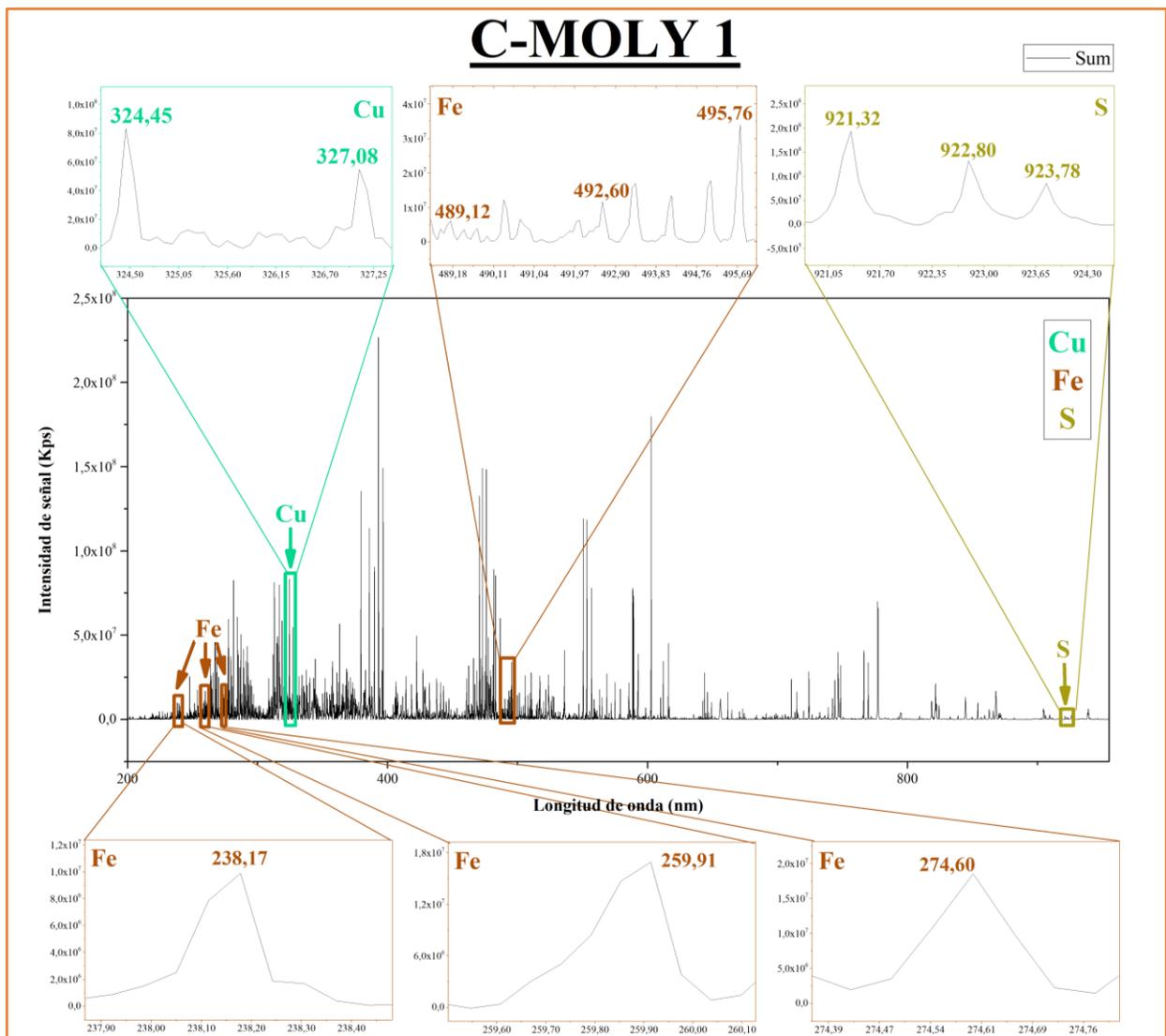
**Figura 4.4.** Espectro C-MOLY 1 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés.

Considerando que el Mo es el elemento químico de principal interés, se identificaron señales en el rango espectral del ultravioleta (UV) a 379,52/386,13/389,96 nm, como también señales en el rango del espectro visible (VIS) a 473,14/476,03/602,92 nm que permitieron reconocer la presencia de dicho elemento en la muestra (e.g., C-MOLY-1; Figura 4.5). Este elemento está relacionado directamente al mineral molibdenita.



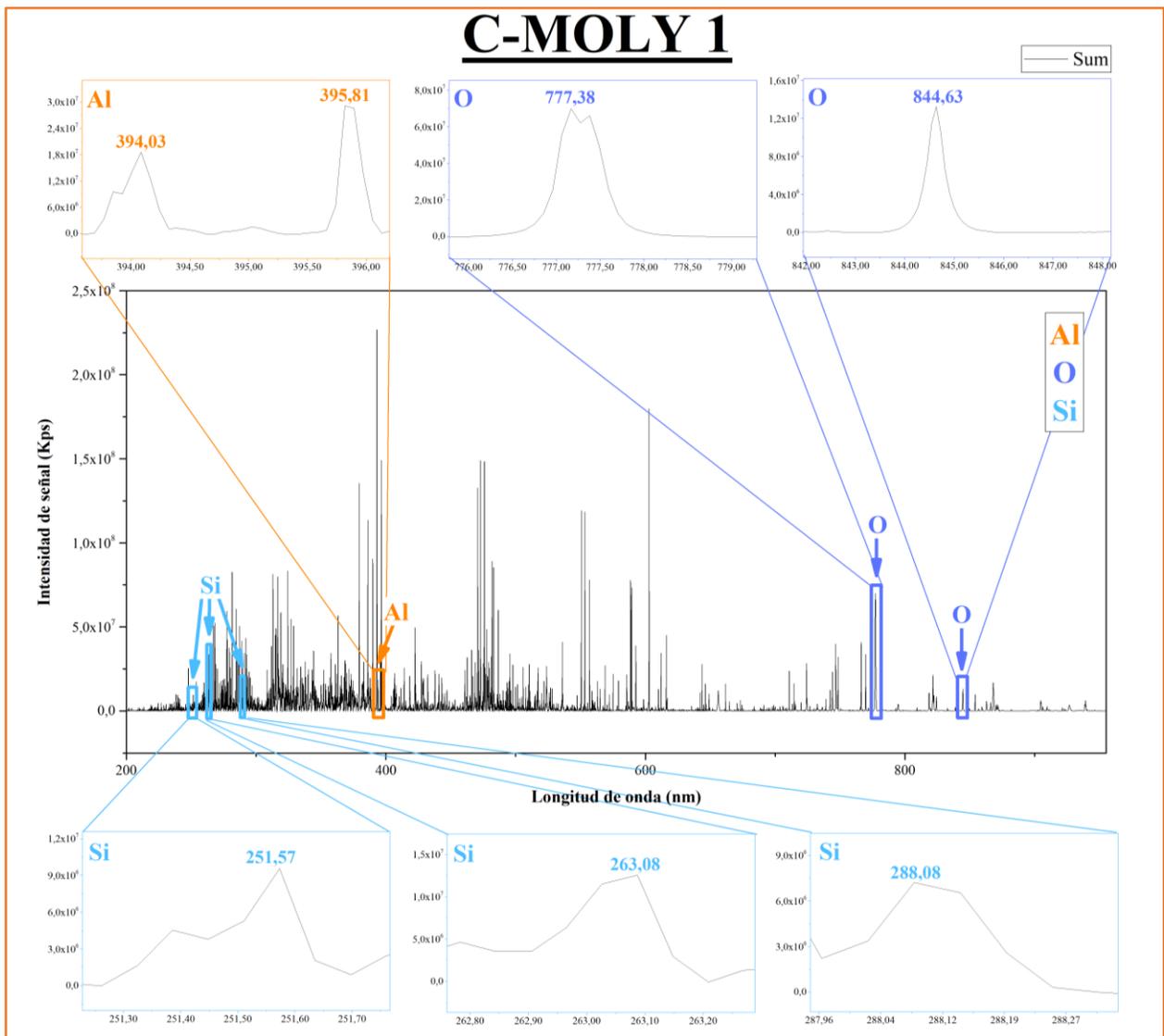
**Figura 4.5.** Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 1. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo.

La Figura 4.6 incorpora señales de baja intensidad para los elementos de interés de S y Fe, a los cuales se incluye el Cu para establecer las correlaciones minerales correspondientes. Estos elementos se asocian probablemente a los minerales de bornita y calcopirita. El S y Cu se relacionan con la covelina y enargita, mientras que el S y Fe con la pirita. Además de las micas que pueden exhibir un porcentaje de Fe. Para el Cu, se identificaron señales en el rango UV a 324,45/327,08 nm. En el caso del Fe, se reconocieron señales en el rango UV a 238,17/259,91,13/274,6 nm, al igual que señales en el rango VIS a 489,12/492,6/495,76 nm. En el S, se distinguen señales en el rango espectral del infrarrojo cercano (NIR) a 921,32/922,8/923,78 nm.



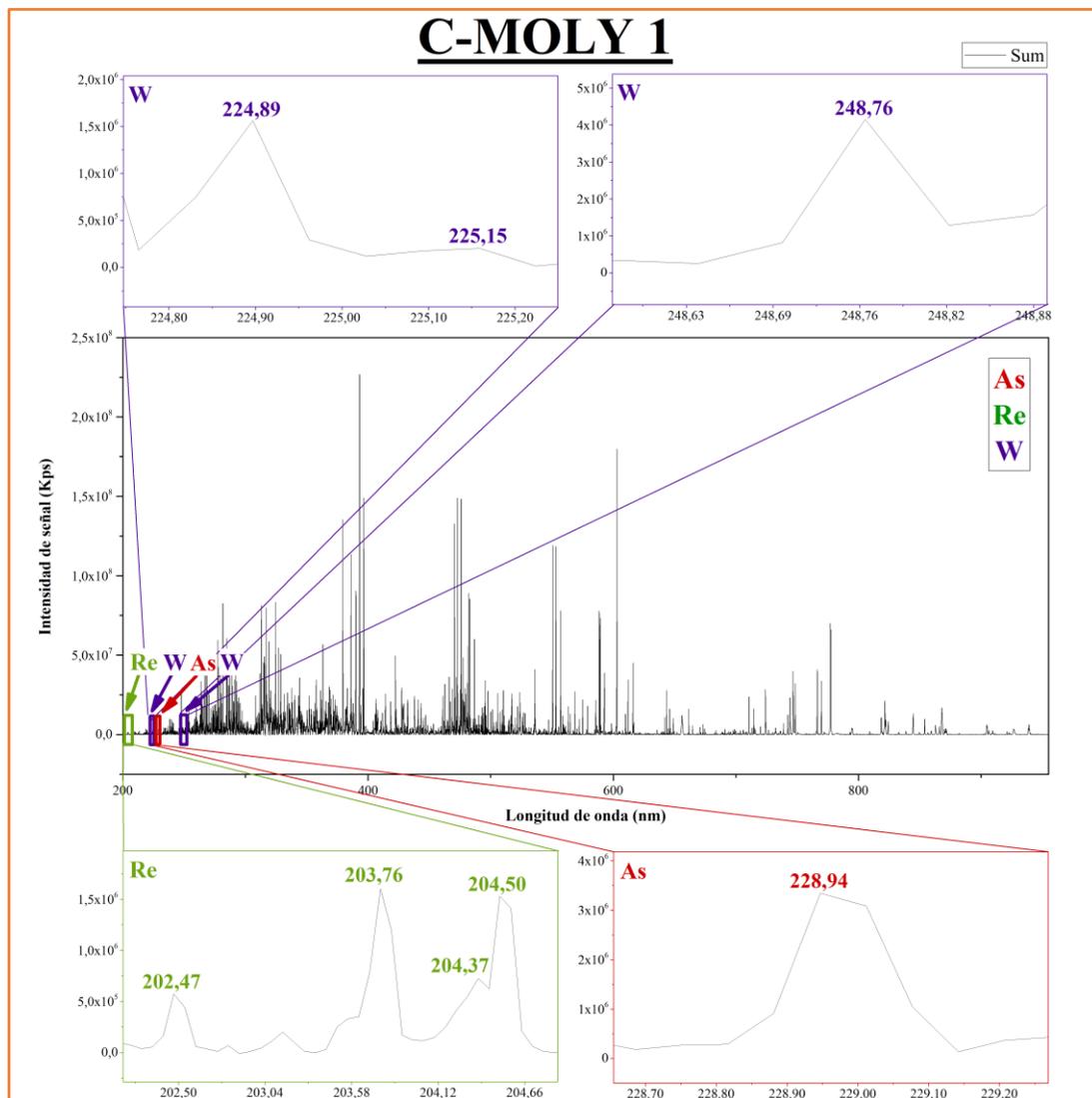
**Figura 4.6.** Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu).

La Figura 4.7 incorpora las señales de baja intensidad identificadas para el Al y Si, siendo incluido igualmente el O, ya que estos elementos pueden asociarse a ciertas micas, siendo el caso de la annita. Mientras que el Si y O se podrían relacionar al cuarzo. En el caso del Si, se reconocen señales en el rango espectral del UV a 251,57/263,08/288,08 nm. Para el Al, se identificaron señales en el rango final del UV a 394,03/395,81 nm. En el O, se visualizaron señales en el rango espectral NIR a los 777,38/844,63 nm.



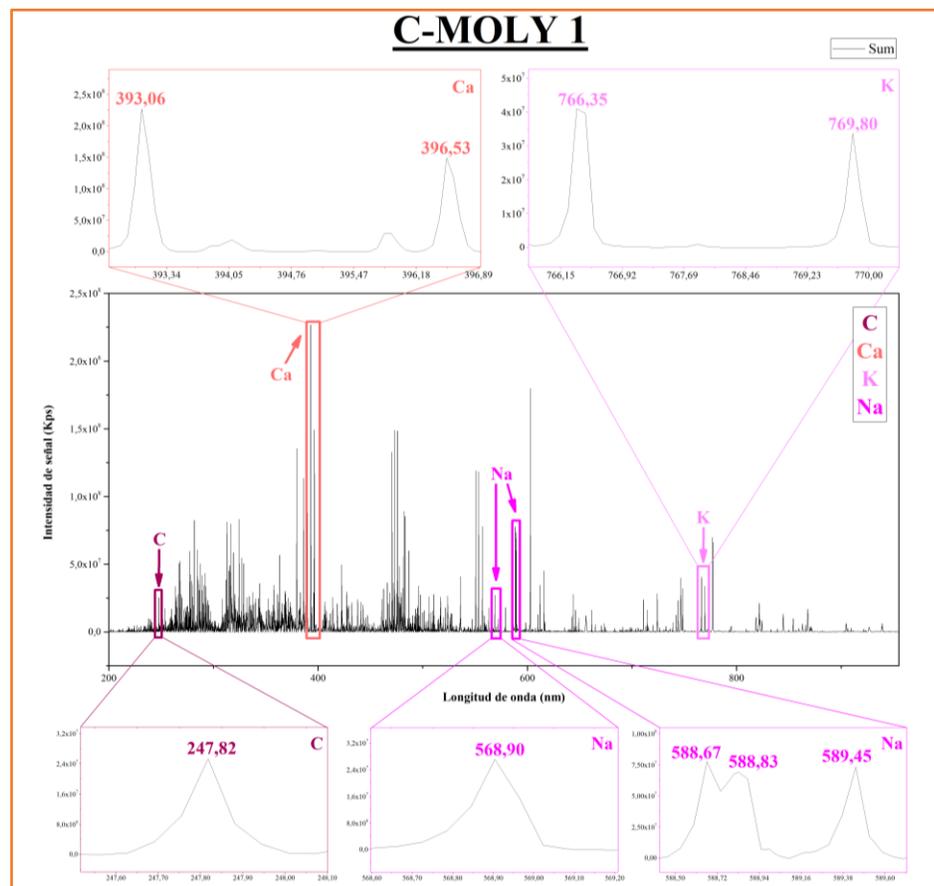
**Figura 4.7.** Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O).

En la Figura 4.8, se observan las señales identificadas para el As, Re y W, los cuales se encuentran usualmente en concentraciones bajas en los concentrados de molibdenita. El As se puede relacionar a la enargita, y es considerado un elemento minoritario, pero de interés ya que puede afectar a la cadena de valor minero, siendo un elemento penalizable. En el caso del Re y W, son de interés económico encontrados generalmente como trazas en la molibdenita, puesto que son elementos de reemplazo en su estructura. Las señales de estos elementos se encuentran en el rango espectral UV. Para el As se identifican señales a 228,94 nm, para el Re a 202,47/203,76/ 204,37/204,50 nm y en el W a 224,89/225,15/248,76 nm.



**Figura 4.8.** Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As.

Por último, en la Figura 4.9 se observan señales identificadas para los elementos que se consideran de menor interés dentro del análisis espectroscópico mediante LIBS (C, Ca, K, Na). Como se observa en el espectro, tanto el Ca, K y Na presentan una importante intensidad de señal a pesar de haberse encontrado en bajas concentraciones en los análisis de FRX e ICP-OES, por lo que este fenómeno se atribuye a su baja energía de ionización que les permite emitir señales de alta intensidad al interactuar con el plasma. Por otra parte, el C también presenta una señal de alta intensidad, sin embargo, como este compone a la resina de las briquetas analizadas, puede decirse que se debe a su gran concentración en la superficie analizada, a pesar de no ser propio de los concentrados de molibdenita. Para el C, se identifican señales en el rango espectral UV a 247,82 nm. En el mismo rango espectral para el Ca, se reconocieron señales a 393,06/396,53 nm. En el Na, se observaron señales en el rango espectral VIS a 568,9/588,67/588,83/589,45 nm. Mientras que, en el K, se reconocieron señales en el rango espectral NIR a 766,35/769,8 nm.



**Figura 4.9.** Espectro C-MOLY 1 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos C – Ca – K – Na.

Los resultados de las muestras C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4 presentan una gran similitud a los mostrados para C-MOLY 1, por lo que estos se adjuntan en el Anexo 4.1.

#### 4.2.2. Análisis exploratorio (PCA)

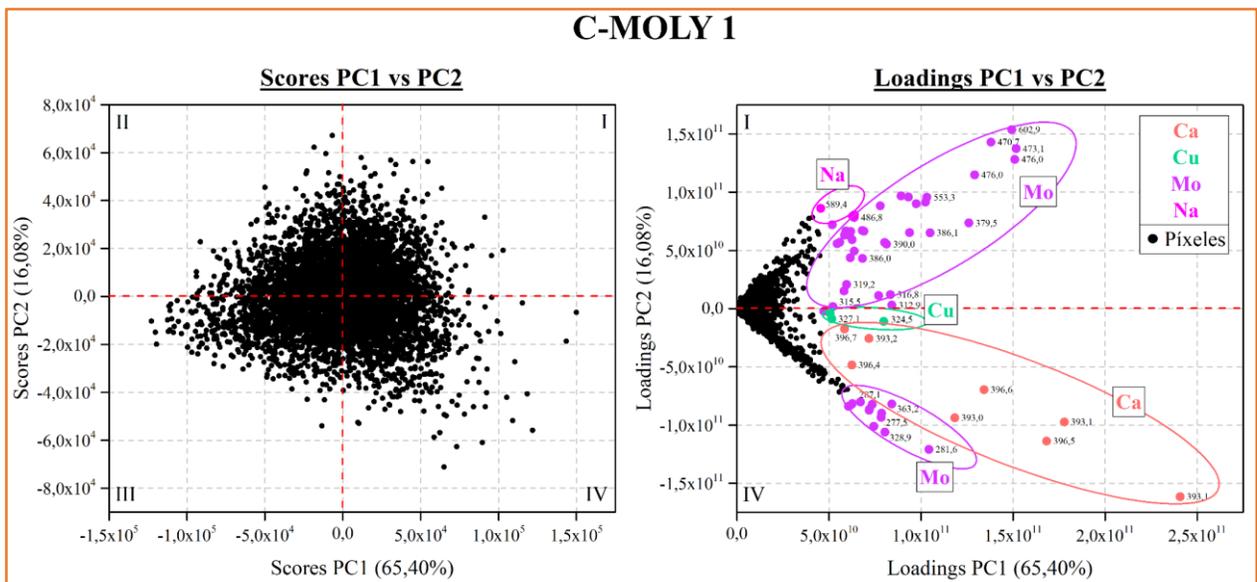
Este análisis exploratorio se llevó a cabo para evaluar la posibilidad de establecer relaciones inter-elementales que puedan dar indicio de las posibles fases minerales huésped para los elementos de interés. En este análisis se alcanzó una varianza explicada acumulada de alrededor del 90%, con el fin de abarcar la mayor información posible de los datos representada por un conjunto específico de componentes principales. Este porcentaje comprende los PC's 1, 2, 3 y 4 para cada muestra (Tabla 4.6).

**Tabla 4.6.** Varianza explicada y acumulada por factor de cada muestra.

Muestra	Factores	Varianza explicada %	Varianza explicada acumulada %
C-MOLY 1	1	65,4	65,4
	2	16,08	81,48
	3	4,61	86,09
	4	2,58	88,66
C-MOLY 2	1	69.17	69.17
	2	13.81	82.98
	3	4.86	87.84
	4	2.08	89.92
C-MOLY 3	1	70.49	70.49
	2	11.96	82.45
	3	5.82	88.27
	4	2.02	90.29
C-MOLY 4	1	72.16	72.16
	2	11.5	83.66
	3	4.78	88.44
	4	2.02	90.46

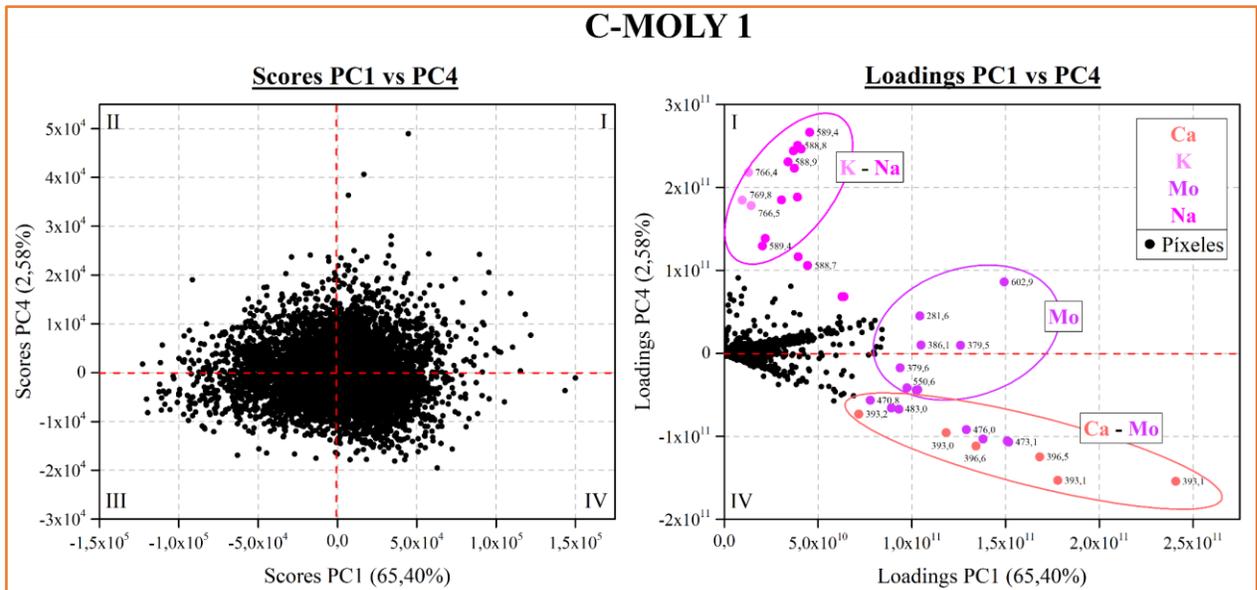
Para este análisis se utilizan los gráficos de *Scores* y *Loadings* para los PC's 1, 2 y 4 de la muestra C-MOLY 1 y los PC's 1 y 4 de la muestra C-MOLY 2, debido a que estos contienen la información suficiente para definir los elementos más representativos por PCA. Los demás gráficos para las muestras se adjuntan en el Anexo 4.2.

En la Figura 4.10, se comparan los PC's 1 y 2 de la muestra C-MOLY 1, los cuales presentan una varianza explicada de 65,40% y 16,08% respectivamente. Se observa una dispersión de los datos en los cuadrantes I y IV de los *Scores*, que se puede relacionar a los mismos cuadrantes de *Loadings*. De esta forma, se definen 4 agrupaciones de píxeles que representan los elementos Mo, Cu, Ca y Na, siendo identificados por sus longitudes de onda características (indicadas en la gráfica).



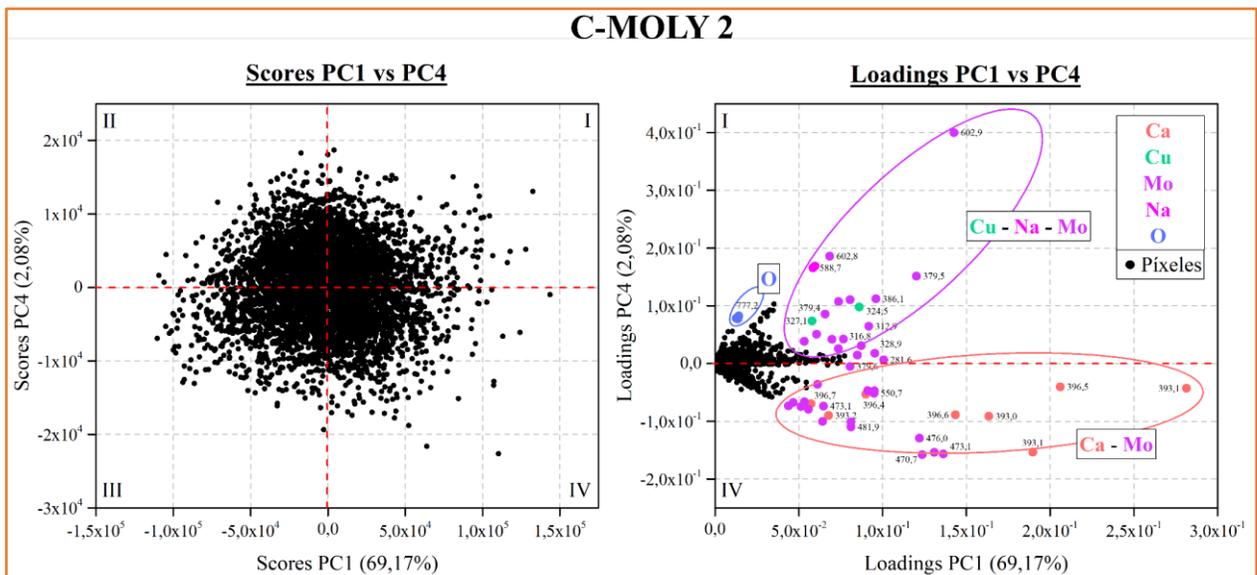
**Figura 4.10.** *Scores* y *Loadings* PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 1.

En Figura 4.11, se comparan los PC's 1 y 4 para la muestra C-MOLY 1, los cuales presentan una varianza explicada de 65,40% y 2,58% respectivamente. Al igual que el gráfico anterior, se observa una dispersión de los datos en los cuadrantes I y IV de los *Scores*, con los mismos cuadrantes de *Loadings*. Aquí se componen 3 agrupaciones de píxeles para Ca-Mo, Mo y K-Na, siendo el K el nuevo elemento identificado.



**Figura 4.11.** Scores y Loadings PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 1.

En Figura 4.12, se comparan los PC's 1 y 4 de la muestra C-MOLY 2, los cuales presentan una varianza explicada de 69,17% y 2,08% respectivamente. Al igual que en la muestra C-MOLY 1 para los mismos PC's, se observa una dispersión de los datos en los cuadrantes I y IV de los *Scores*, que se relaciona a los mismos cuadrantes de *Loadings*. Sin embargo, se encuentran agrupaciones diferentes de: Ca-Mo, Cu-Na-Mo y O, siendo este último el nuevo elemento identificado.



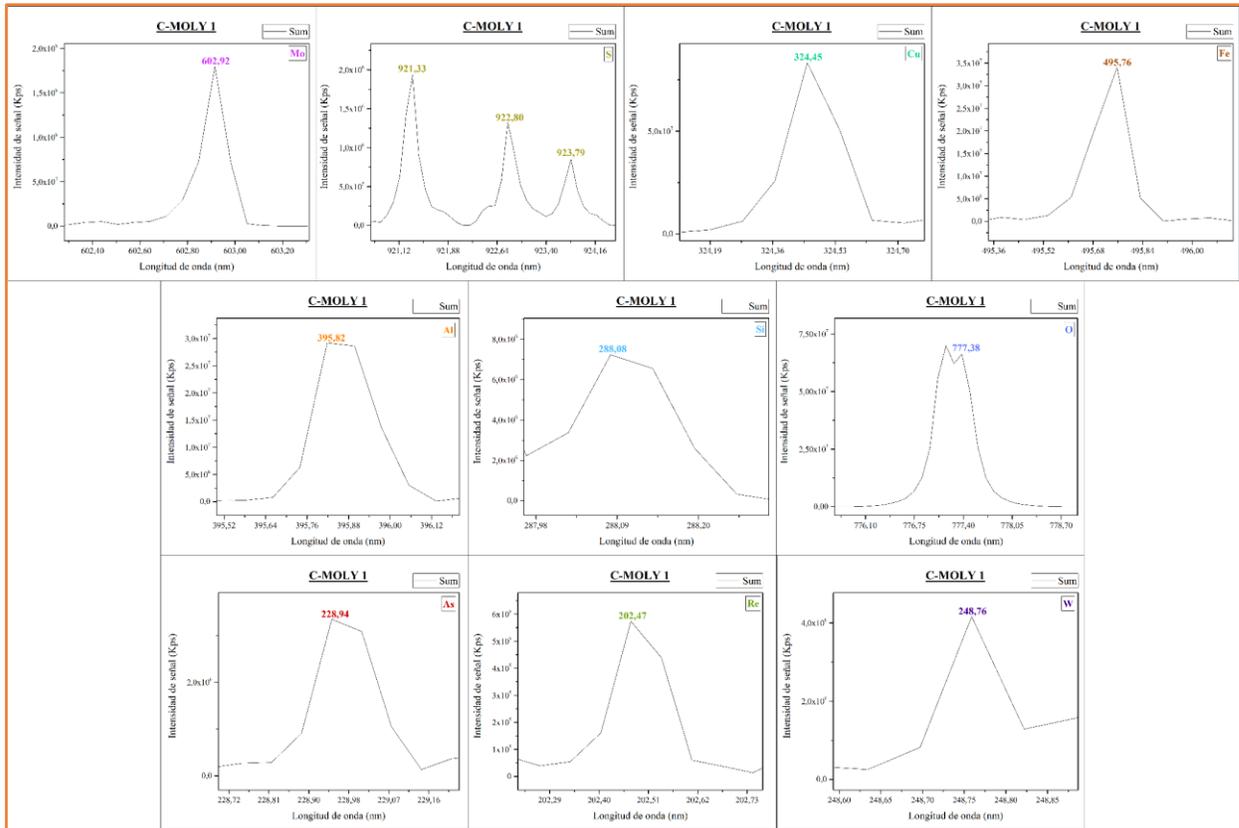
**Figura 4.12.** Scores y Loadings PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 2.

De esta forma, el análisis PCA permitió identificar 3 de los elementos de interés, correspondientes a Mo, Cu y O. Mientras que, el S, Fe, As, Si y Al, no fue posible detectarlos en base a la dispersión de los píxeles, siendo localizados generalmente cercanos al centro de la nube, por lo que, estos elementos pierden relevancia con este análisis. Por este motivo, no se pudo concretar el objetivo propuesto por PCA, ya que, con los 3 elementos principales identificados, no es factible establecer relaciones elementales que permitan definir las fases minerales identificadas en la caracterización mineral.

#### **4.2.3. Determinación de los elementos de interés por LIBS: Mo, Cu, S, Fe, As, Si, Al, O**

Mediante LIBS fue posible identificar tanto el Mo como los demás elementos de interés (S, Cu, Fe, As, Si, Al y O), además de Re y W, a través de las señales espectrales que presentan a ciertas longitudes de onda características para cada elemento.

Como era esperado, el Mo se encontraba notoriamente presente, pudiendo detectarse 16 señales de gran intensidad ( $>5 \times 10^7$  Kps), según las longitudes de onda características a las que emite dicho elemento. Dentro de estas, se destacan algunas a los 379,5/473,1/550,7/602,9 nm, siendo señales de alta intensidad que en lo posible no se encuentran interferidas. Cabe destacar que, se considera la alta intensidad de las señales del Mo como resultado de su gran concentración dentro de las muestras. Igualmente, fue identificado el S por sus señales poco intensas en el rango espectral del NIR a los 921,3/922,8/923,8 nm. El Cu, siendo un elemento asociado a la mineralogía de mena de Cu, presentaba señales medianamente intensas a los 324,5/327,1 nm. En el caso del Fe, se identificaron señales de baja intensidad características a los 238,2/259,9/274,6 nm, y en el rango visible a 489,1/492,6/495,8 nm. Mientras que, para el As, se identifica una única señal no interferida en el rango UV a los 228,9 nm. En relación con los elementos pertenecientes a la ganga, se encuentran señales para el Al en el rango de espectro UV a 394,03/395,8 nm. En este mismo rango espectral, se localizaron señales para el Si a los 251,6/263,1/288,1 nm. Por último, en el rango inicial del espectro NIR, se encuentran señales para el O a 777,4/844,6 nm. A estos se incluyen en el rango UV, el Re a 202,5/203,8/204,4/204,5 nm y en el W a 224,9/225,2/248,8 nm. En la Figura 4.13, se destacan las señales espectrales de mayor intensidad no interferidas para los elementos de interés que permitieron determinar su presencia en las muestras.



**Figura 4.13.** Señal de los elementos de interés (Mo-S-Cu-Fe-As-Si-Al-O) (+Re-W), según sus longitudes de onda características.

Con estos resultados se muestra que es posible la identificación y determinación de elementos químicos por LIBS, quedando como interrogante la posibilidad de relacionar dichos elementos con su fase mineral huésped.

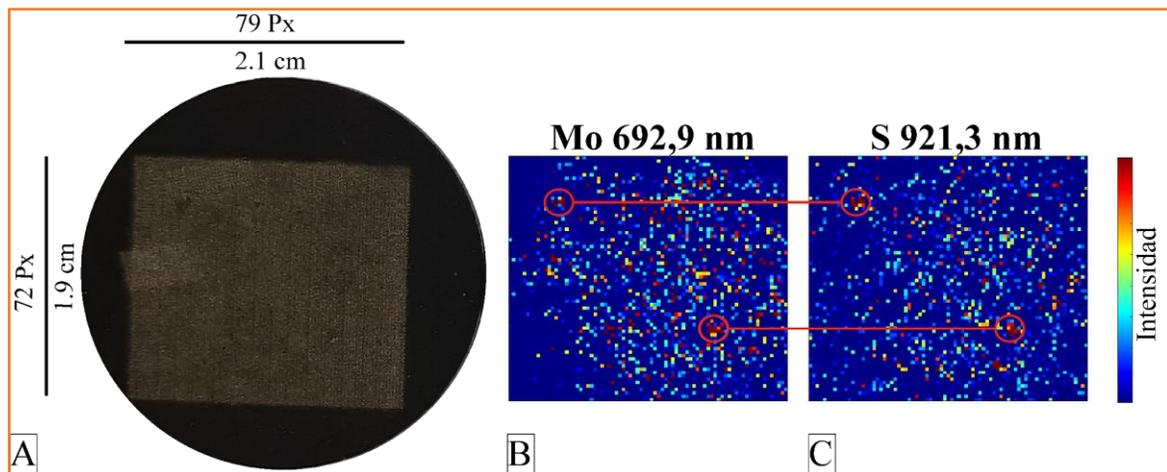
#### 4.2.4. Generación de imágenes de iso-concentración para los elementos de interés

Para relacionar los elementos químicos de interés con su fase mineral huésped específica se pueden generar imágenes de distribución iso-elemental y correlacionarlas de manera visual para estimar el o los minerales presentes en la muestra de estudio. Para ello y en base a la información obtenida por análisis espectroscópico y exploratorio (PCA), se determina que los elementos químicos de interés a graficar corresponden a Mo, S, Cu, Fe, As, Si, Al y O. A los cuales se añaden los elementos traza relacionados a los minerales identificados, Re y W siendo elementos de interés económico que pueden estar contenidos en la molibdenita. Se tomará como ejemplo la muestra C-MOLY 1.

Las longitudes de onda utilizadas para generar las imágenes correspondientes a cada elemento fueron de 602,9 nm para el Mo, 921,3 nm en el S, 324,5 nm en el Cu, 495,8 nm en el Fe, 228,9 nm en As, 288,1 nm en Si, 395,8 nm en Al, 777,4 nm en O, 202,5 nm en Re y 248,8 nm en W.

En las imágenes de iso-concentración, los tonos más cálidos indican áreas con una intensidad de señal más elevada de la longitud de onda del elemento representado. En contraste, los tonos más fríos marcan áreas con menor intensidad, y las regiones de tonalidad azul oscuro denotan la ausencia de señal para dicho elemento.

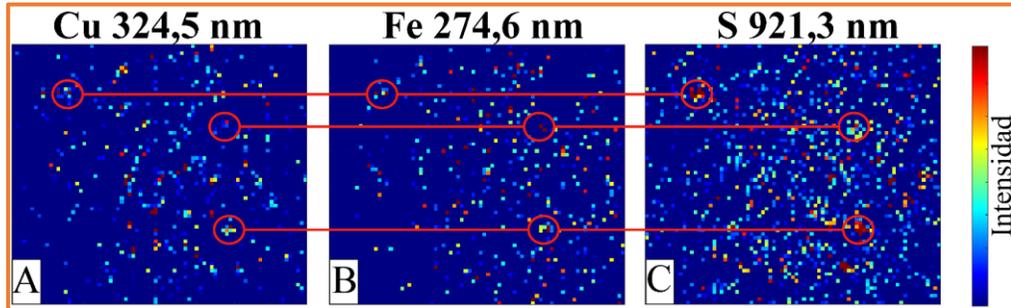
En la Figura 4.14, se observan las imágenes de iso-concentración del Mo y S para el área analizada en la muestra C-MOLY 1. En la Figura 4.14 B y C, se resaltan en círculos rojos dos zonas marcadas con altas intensidades de Mo y S, y que por ende pueden constituir a la molibdenita. Sin embargo, se conoce que este mineral se encuentra en gran proporción dentro de la muestra, por lo que se podría definir su contenido en la muestra meramente por las zonas donde se marca la presencia de Mo, i.e., las áreas con tonalidades celestes a rojizas en la imagen de iso-concentración del elemento.



**Figura 4.14.** A) Briqueta para la muestra C-MOLY 1 con zona analizada. Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: B) Mo. C) S.

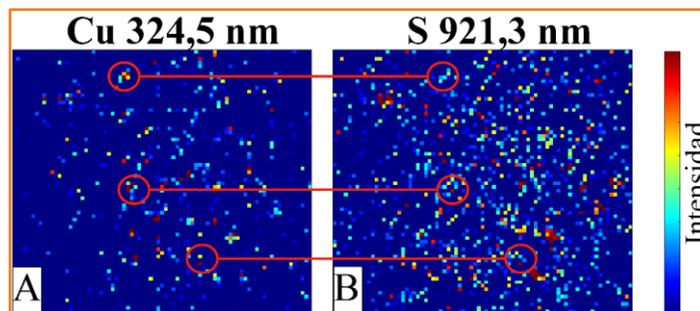
En la Figura 4.15, se destacan en círculos rojos tres zonas con altas intensidades para los elementos de Cu, Fe y S, que podrían corresponder a fases minerales de sulfuros de Cu-Fe, e.g., bornita o

calcopirita. Además, al mismo tiempo la relación superior e inferior se asocian a la molibdenita, con lo cual se puede inferir que esta corresponde a un intercrecimiento entre dichos minerales.



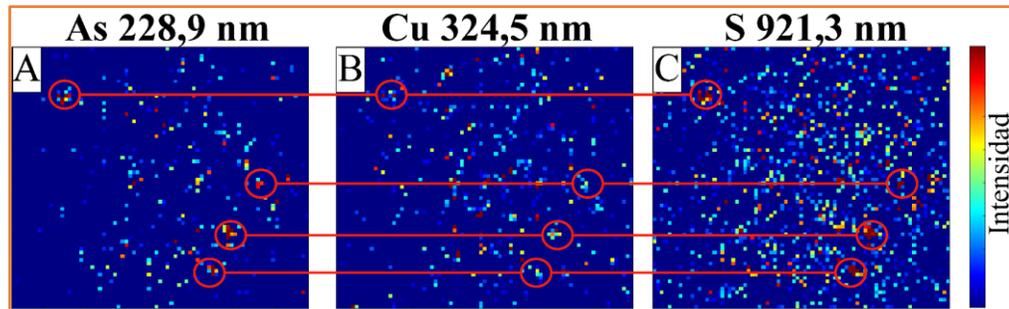
**Figura 4.15.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Cu. B) Fe. C) S.

En la Figura 4.16, se relacionan las imágenes de iso-concentración para el Cu y S, lo que puede constituir a la covelina. En las cuales se marcan 3 zonas con altas intensidades para estos elementos.



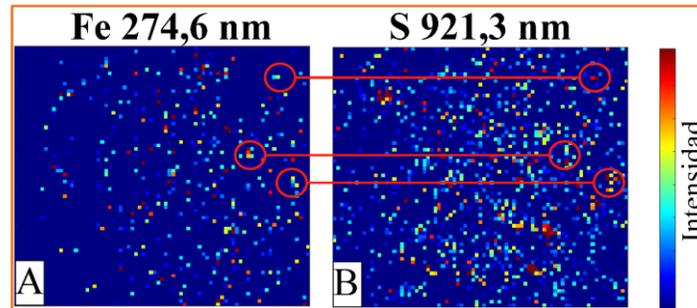
**Figura 4.16.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Cu. B) S.

En la Figura 4.17 se agrega el As para relacionarlo con el Cu y S que podrían constituir a la enargita. Aquí se destacan cuatro zonas en círculos rojos con altas intensidades evidentes para estos elementos. Por otra parte, se puede observar que en dos zonas se encuentra asociado a la posible presencia de bornita o calcopirita y molibdenita, mencionados anteriormente, lo cual también podría constituir un intercrecimiento con estos minerales.



**Figura 4.17.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) As. B) Cu. C) S.

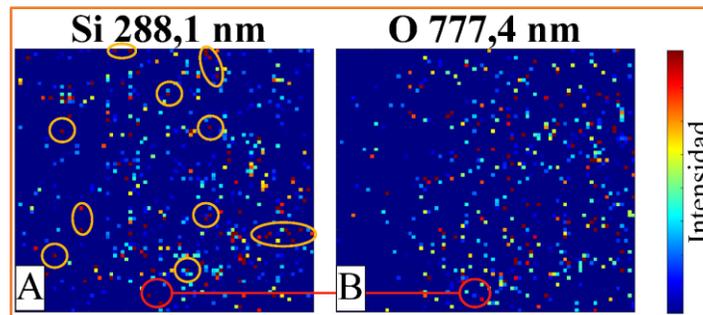
En la Figura 4.18, se marcan tres zonas en círculos rojos que relacionan las altas intensidades de los elementos de Fe y S, que podría constituir la pirita. Si bien, se observan otras zonas donde coinciden las altas intensidades de estos elementos, estas áreas fueron asociadas con altas intensidades de Cu por lo que constituirían a la bornita o calcopirita, referido anteriormente en la Figura 4.15.



**Figura 4.18.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Fe. B) S.

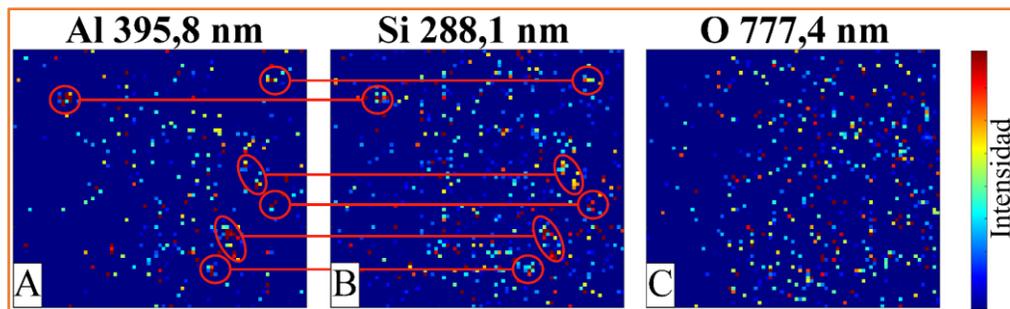
En la Figura 4.19, se asocia una zona con una relativa alta intensidad para los elementos de Si y O, lo que podría ser indicativo de la presencia de cuarzo. Aunque la muestra presenta un contenido significativo de Si, las relaciones entre dichos elementos son escasas. Este fenómeno podría ser resultado de la influencia del oxígeno atmosférico ( $O_2$ ) durante las mediciones, lo que podría generar una distribución poco confiable del elemento asociado al mineral. En estas condiciones, las altas intensidades del O podrían atribuirse al  $O_2$  en lugar de asociarse con el cuarzo.

A pesar de esta interferencia, en relación al cuarzo, identificado como el único mineral silicatado junto con la annita, es posible asociar los píxeles con la intensidad más alta de Si, no vinculados al Al, como indicadores de la presencia de este mineral. Estos píxeles específicos se destacan visualmente mediante círculos u óvalos de color amarillo en la Figura 4.19.



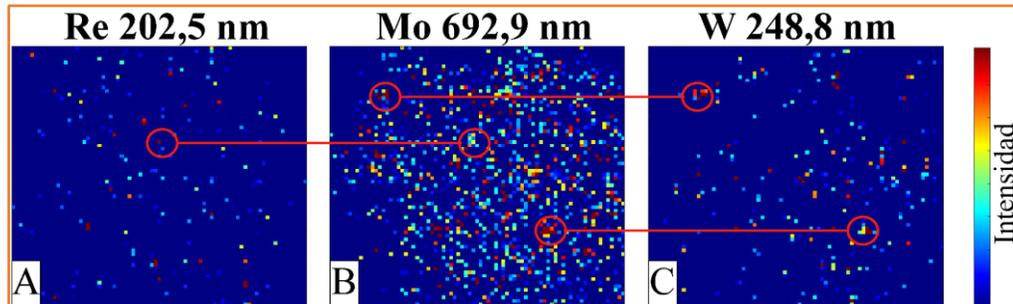
**Figura 4.19.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Si. B) O.

En la Figura 4.20 se presentan las imágenes de iso-concentración para los elementos de Al, Si y O, siendo estos suficientes para estimar la presencia de las micas de annita. En las imágenes se diferencian cinco zonas de alta intensidad representativas para el Al y Si. Cabe destacar que, a estas áreas no fue factible relacionar el Al – Si con el O. Esto puede deberse a la presencia de O<sub>2</sub> como interferente, al igual que en el caso del cuarzo.



**Figura 4.20.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Al. B) Si. C) O.

Como se ha indicado previamente en secciones anteriores del escrito, los elementos de Re y W pueden estar vinculados a la molibdenita como trazas dentro de su estructura cristalina. Por esta razón, en la Figura 4.21 se han identificado con círculos rojos tres áreas que exhiben intensidades relativamente altas, estableciendo una asociación entre los elementos Re y Mo o W y Mo, lo que sugiere una posible relación con dicho mineral.



**Figura 4.21.** Imágenes de iso-concentración en la zona analizada de la muestra C-MOLY 1 para: A) Re. B) Mo. C) W.

De esta forma, fue posible definir las fases minerales de molibdenita, covelina, enargita, pirita, cuarzo y annita. Mientras que para los minerales de calcopirita y bornita se hace difícil su distinción debido a que se constituyen por los mismos elementos en sus fórmulas químicas, por lo que se infiere la asociación de estos elementos como sulfuros de Cu-Fe-S. Así, la aplicación de imágenes de distribución iso-elemental a través de la técnica LIBS, focalizándonos en los elementos de interés, posibilita establecer correlaciones entre dichos componentes químicos y, con ello, estimar las fases minerales presentes en las muestras analizadas.

Como resultado con proyecciones futuras de este trabajo se puede resaltar que, a partir del estudio espectroscópico, fue posible identificar señales (en sus longitudes de onda características) elementos como el Re y W, los cuales son elementos valiosos de interés económico y que se asocian a la molibdenita como mineral de mena, implicando que LIBS puede servir como una técnica complementaria para la exploración “*in-situ*” de estos metales “invisibles” contenidos en la molibdenita.

## **5. DISCUSIÓN**

### **5.1. Caracterización convencional de concentrados de molibdenita**

La caracterización mineral convencional permitió definir la mineralogía de mena, como molibdenita, bornita, calcopirita, covelina, enargita y mineralogía de ganga como pirita, cuarzo y annita, presente en las muestras. Posteriormente, se estableció que los elementos de interés correspondían a los componentes de las fórmulas químicas de estos minerales, i.e., Mo, S, Cu, Fe, As, Si, Al y O, siendo corroborado en la caracterización química convencional, donde el Mo y S presentaban una mayor concentración (>65% según resultados de ICP-OES), mientras que, para el Cu, Fe, As, Si y Al se encontraban en menor proporción (<35% según resultados de ICP-OES).

Cabe destacar, que las proporciones de los elementos presentes en las muestras según los análisis de FRX e ICP-OES entregaron diferencias considerables. Esto se debe a que la metodología utilizada mediante FRX corresponde a un análisis semicuantitativo basado en parámetros fundamentales (exento de curvas de calibrado), el cual sirve para tener una aproximación del valor químico total. Mientras que en ICP-OES, emplea una metodología basada en calibración empírica desde estándares (curvas de calibración), por lo que este análisis entrega una mayor precisión en las concentraciones de los elementos.

### **5.2. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita: relevancia del estudio y principales desafíos**

Finalizando la caracterización convencional, se llevó a cabo la caracterización de frontera mediante LIBS. Como primer paso, se realizó un análisis espectroscópico, el cual permitió identificar las señales espectrales de los elementos de interés (Mo, S, Cu, Fe, As, Si, Al, O). Sin embargo, para el O se debe tener en cuenta el estado de medición del sistema LIBS, siendo bajo condiciones ambientales normales, por lo que es factible que el láser este ablasionando el aire. Esto quiere decir, que el láser interactúa tanto con el oxígeno ambiental ( $O_2$ ) como el presente en el cuarzo ( $SiO_2$ ), lo que explicaría las variaciones de intensidad de las señales de este elemento y permite clasificarlo como un interferente importante. Lo mismo sucede con el C, siendo otro elemento ambiental

detectado mediante LIBS. En cualquier caso, es importante tener en consideración que el uso de métodos quimiométricos (análisis multivariado) podría reducir el efecto de este interferente, ya que puede ser incorporado a los modelos predictivos (Otto, 2024).

Complementando el análisis espectroscópico, se incorporan otros elementos que exhibieron intensidades elevadas, a pesar de su baja concentración en la muestra. Dichos elementos son el Ca, K y Na, y presentan bajas energías de ionización, i.e., pueden ionizarse con poca energía, lo que explica sus señales intensas a los 393,1/396,5 nm para el Ca, a los 766,4/769,8 en el caso del K y a los 568,9/588,7/588,8/589,5 nm en el Na. También se encuentra una interferencia entre este último elemento y el Mo a los 588 nm (588,9 nm en el Na y 588,8 en el Mo según la base de datos de NIST para LIBS) y a los 589 nm (589,6 nm en el Na y 589,5 en el Mo según la base de datos de NIST para LIBS), sin embargo, al comparar con los estándares metálicos medidos por el equipo LIBS (Ver Anexo 5), estas señales se repetían en todos los espectros, por lo que terminó por deducirse que correspondían a un interferente por parte del Na.

Otro elemento que presenta interferencias es el Al, pudiendo encontrarse señales espectrales a los 394,1 y 395,8 nm que podrían llegar a solaparse con las señales del Ca a los 393,1 y 396,5 nm, aunque se verificó que esto no sucedía ya que la resolución del equipo LIBS permitía diferenciarlas bien, y se identificaron las señales en el estándar metálico del Al. También se distinguió una posible interferencia entre Al y Mo a 281,5 nm, sin embargo, al observar el espectro LIBS obtenido del estándar metálico de Mo se determinó que la intensidad de la señal contrastaba de mejor manera con este último elemento.

Cabe mencionar, que el S presentaba señales poco intensas a pesar de la alta concentración en la que se encontraba en todas las muestras (>35% según resultados de ICP-OES). Esto se debe a su alta energía de ionización, y por ende baja sensibilidad, por lo que este método puede no ser el más adecuado para obtener mediciones precisas de este elemento, a menos que se utilice otro espectrómetro con una mayor sensibilidad en la zona del NIR. Además, de que el mismo problema ocurre con ICP-OES, y algo similar con FRX. En lugar de eso, el método predilecto para detectar

correctamente el S corresponde al análisis elemental infrarrojo utilizando un equipo analítico LECO (Gazulla et. al, 2012).

Como se mencionó anteriormente uno de los resultados más relevantes se relacionan con la incorporación al análisis espectroscópico de elementos trazas, tales como el Re y W, ya que se consideran metales de interés económico, cuya principal fuente de extracción primaria es a partir del proceso de tostación de la molibdenita (COCHILCO, 2016). De este modo, fue un resultado positivo el hecho de detectar el Re por medio del reconocimiento de sus señales distintivas a los 202,5/203,8/204,4/204,5 nm. Por otro lado, para el W, considerado un homólogo de Mo, se pudieron identificar señales espectrales a los 224,9/225,2/248,8 nm.

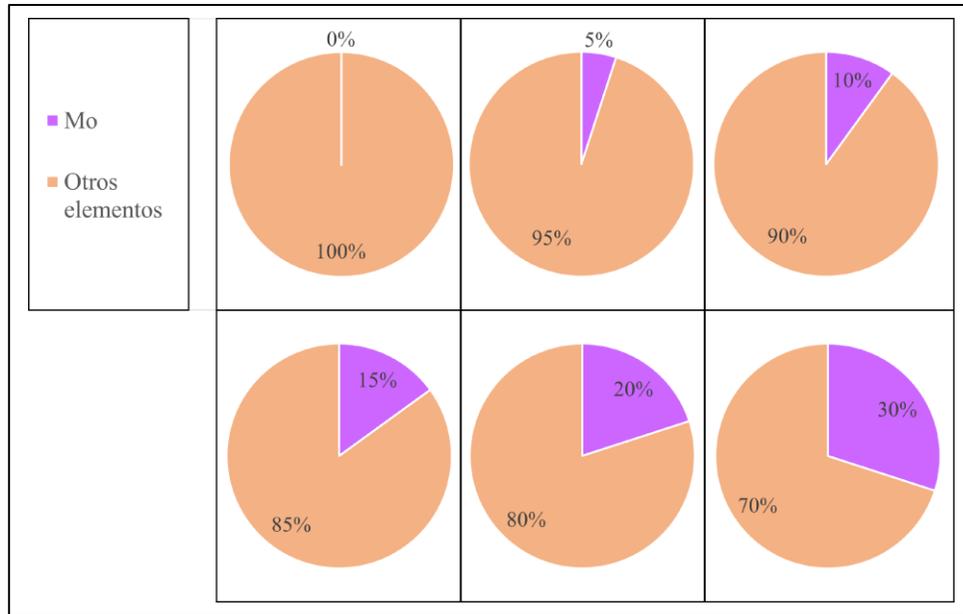
Siguiendo con el análisis exploratorio mediante PCA, se encontró Mo, Cu y O. Sin embargo, no fue posible relacionarlos entre ellos para definir las fases minerales, ya que faltó localizar a los demás elementos como el S, Fe, As, Si y Al. Esto puede deberse a dos factores: i.) Baja proporción de estos elementos dentro de la muestra. ii.) Baja reactividad a emitir iones frente al plasma generado. Es más, se identificaron agrupaciones de píxeles para los elementos de Ca, K y Na, lo cual puede estar influenciado por la alta intensidad de señal que presentan estos elementos en relación con sus longitudes de onda. No obstante, ello no implica una gran concentración de dichos elementos en las muestras, sino que, como se indicó anteriormente, se debe a su baja energía de ionización. Para que sea factible identificar las fases minerales en menor proporción, sería necesario disminuir el tamaño del *spot* generado por el láser, con el fin de mejorar la resolución espacial de la medición.

Finalmente, siguiendo el objetivo planteado en este estudio, se logró identificar el Mo y elementos asociados en las muestras de concentrado de molibdenita. Adicionalmente, se generaron imágenes de iso-concentración que permitieron, de forma cualitativa, visualizar la distribución elemental en las muestras, y con ello estimar la presencia de fases minerales, tales como molibdenita (Mo y S), covelina (Cu y S), enargita (Cu, As, S), pirita (Fe y S), cuarzo (Si) y annita (Al y Si). Mientras que aún surgen dudas con respecto a los minerales de calcopirita y bornita, ya que son fases que contienen los mismos elementos en su composición, para lo cual sería necesario definir con mayor

precisión las concentraciones de los elementos Cu, Fe y S y así poder diferenciar estas fases minerales. Además, se presenta un problema al momento de asociar el Al y Si al O, ya que a este último elemento se le suma el O atmosférico (O<sub>2</sub>), por lo que resulta difícil distinguir ambos en las imágenes, y por ello, se atribuye el Si y ausencia de Al al cuarzo, y Al junto con Si a las micas.

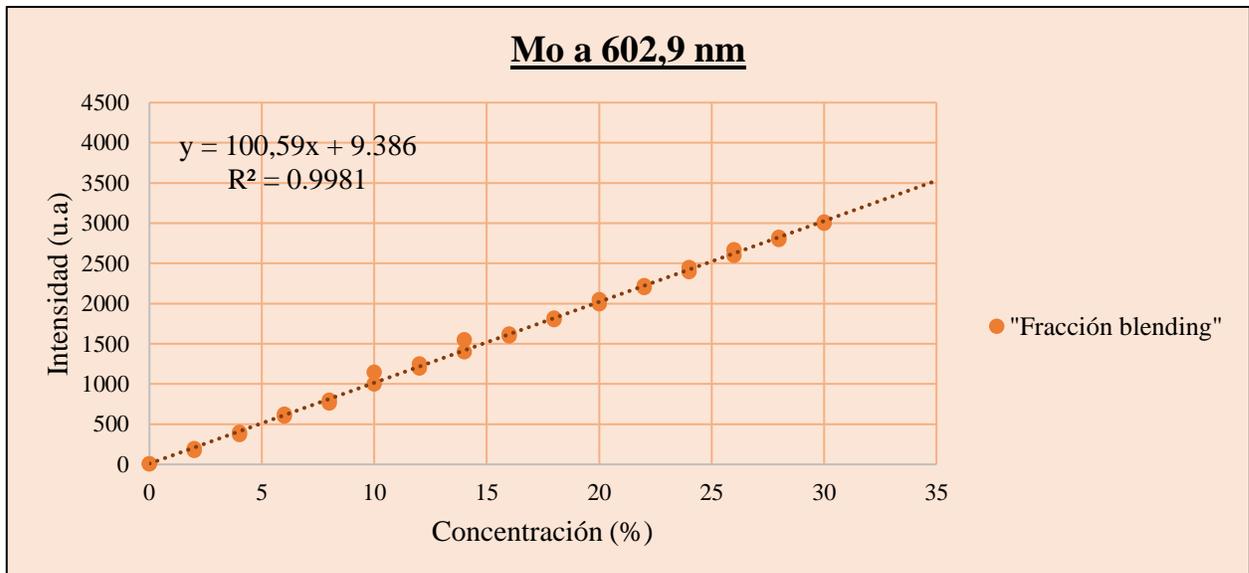
## **5.2. Caracterización de frontera mediante LIBS de concentrados de molibdenita: proyecciones**

Habiendo demostrado la posibilidad de reconocer los elementos químicos de interés mediante LIBS, el paso siguiente sería evaluar la posibilidad de cuantificar su concentración, directamente a partir del estudio espectroscópico. Se ha demostrado que las señales características de los elementos, definidas por las longitudes de onda a las que emiten al excitarse, presentan una intensidad controlada por la concentración del elemento en la muestra (Velásquez et. al, 2022). Es por esto, que sería posible conducir este trabajo a una vía cuantitativa, mediante un análisis univariado y/o multivariado. La clave de estos análisis es que permiten construir curvas de calibración relacionando intensidades de señal a diferentes concentraciones del elemento de interés, que en este caso sería el molibdeno. Para esto, se necesitaría diluir la muestra sólida (concentrado de molibdenita) en diferentes fracciones, partiendo de un 0% de molibdeno hasta un 30% aproximadamente, ya que esta fue la concentración obtenida en el análisis mediante ICP-OES. Para generar concentraciones crecientes de Mo, se propone utilizar una matriz similar como un concentrado de cobre previamente caracterizado, el cual correspondería al valor de ~0% de Mo. Luego, se propone realizar un *blending* del concentrado de molibdenita y cobre con lo que se generarán fracciones definidas en masa y así un aumento progresivo de la concentración de Mo (0, 5, 10, 15, 20, 30% de Mo; Figura 5.1). Estas nuevas “fracciones *blending*” deben ser caracterizadas elementalmente mediante ICP-OES, para usar estos valores como concentraciones de referencia en las determinaciones LIBS. Se recomienda prensar las muestras para el análisis mediante LIBS.



**Figura 5.1.** “Fracciones *blending*” de concentrados de Cu y Mo.

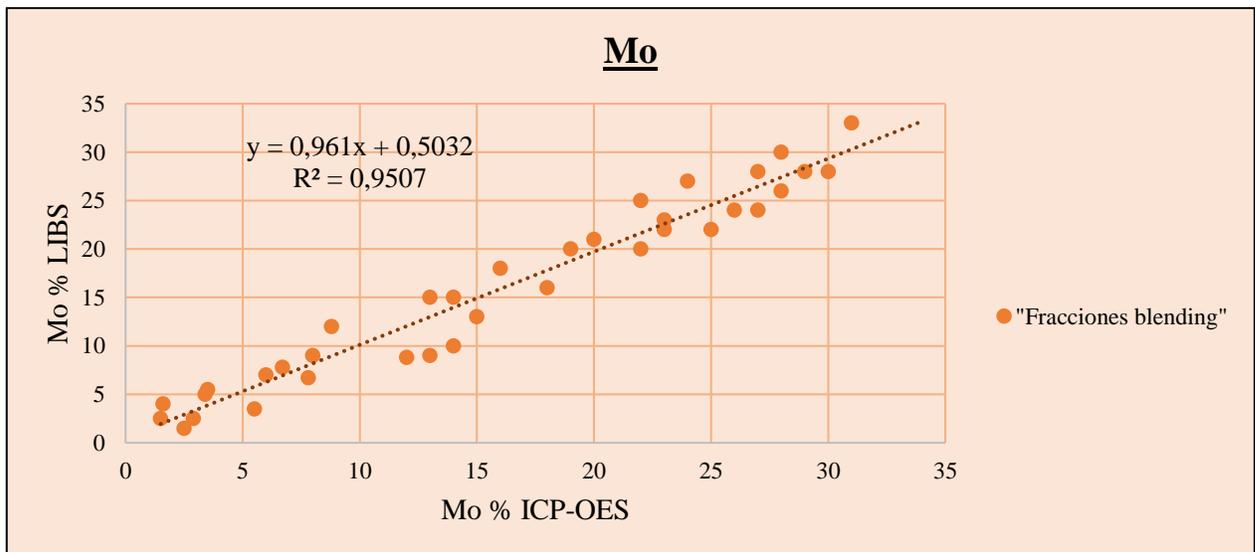
El primer método sugerido es la regresión lineal utilizando una longitud de onda característica que no esté interferida y presente una intensidad de señal alta (>sensibilidad). Este método se ejemplifica en la Figura 5.2, donde se tienen las intensidades en el eje Y, y concentraciones en el eje X, correspondiente a una curva de calibración del Mo mediante LIBS.



**Figura 5.2.** Visualización estimada de un método univariado para la cuantificación de Mo en concentrados de molibdenita.

La posible determinación de Mo se llevaría a cabo midiendo la intensidad de señal a 602,9 nm para “fracciones *blending*” prensadas y caracterizadas a diferentes concentraciones del elemento, para luego medir muestras desconocidas e interpolar su intensidad de señal (602,9 nm) en la curva de calibración.

El segundo método sugerido se basa en utilizar la información química referencial, obtenida desde la caracterización de las “fracciones *blending*” mediante ICP-OES y aplicar métodos quimiométricos de regresión, donde se incorporan múltiples señales LIBS del elemento a cuantificar. Por lo tanto, se correlacionan la información de referencia con los valores predichos mediante LIBS. Como ejemplo se muestra la Figura 5.3, donde se tienen las concentraciones en % para el Mo medidas por LIBS en el eje Y, y medidas por ICP-OES en el eje X. Algunos métodos sugeridos pueden ser *Partial Least Squares Regression* (PLS-R), *Support Vector Machine Regression* (SVM-R) y *Artificial Neural Network Regression* (ANN-R).



**Figura 5.3.** Visualización estimada de un método multivariado para la cuantificación de Mo en concentrados de molibdenita.

## 6. CONCLUSIONES

1. Mediante microscopía óptica y DRX, fue posible caracterizar mineralógicamente las muestras de concentrados de molibdenita, dentro de los cuales se identificaron fases minerales de mena y ganga. El primer grupo de minerales se compone sustancialmente de molibdenita, y otros minerales de Cu (bornita, calcopirita, covelina y enargita). Mientras que el segundo grupo, se constituye por pirita, cuarzo y micas.

2. A través de los análisis de FRX y ICP-OES, fue factible determinar la composición química en muestra total de los concentrados de molibdenita. FRX entregó una amplia gama de elementos, dentro de los cuales se determinó como elementos mayoritarios a Mo, S, Cu, Fe, Si, además de As y Al, los cuales también fueron identificados en el análisis por ICP-OES. Sin embargo, en este último análisis se integraron otros elementos considerados relevantes económicamente, Re y W, al igual que elementos que presentan una alta intensidad de señal en las mediciones por LIBS, siendo estos Ca, K y Na.

3. Además, se logró conciliar los datos de caracterización mineral con la química de las muestras. Siendo la molibdenita asociada al Mo y S, la bornita y calcopirita al Cu, Fe y S, la covelina al Cu y S, la enargita al Cu, As y S, la pirita al Fe y S, el cuarzo al Si y las micas de annita al Fe, Al y Si. Por otra parte, dentro de la mineralogía se determinaron otros elementos que pueden encontrarse sustituyendo a alguno de los elementos mencionados anteriormente. Este es el caso del Re y W en la molibdenita. Sin embargo, hubo algunos elementos considerados dentro del estudio, como el Ca, K y Na que no pudieron atribuirse con certeza a los minerales identificados por microscopio óptico o DRX. Es más, estos pueden encontrarse tanto en las micas (K y Na) como en otras fases minerales que no fue factible identificar mediante estos métodos.

4. Se pudieron reconocer los elementos de interés presentes en los minerales identificados en la caracterización mineral convencional mediante el análisis espectroscópico LIBS, a través de las señales espectrales características que presentan a ciertas longitudes de onda, para los elementos

tales como Mo, S, Cu, Fe, As, Si, Al y O. Además, de los elementos trazas como Re y W, y los elementos minoritarios en los concentrados de molibdenita, pero de altas intensidades en los análisis de LIBS como Ca, K y Na. Siendo todos estos elementos, cuantificados en los concentrados de molibdenita por la caracterización química convencional. Aquí también se identificó la presencia de C que puede atribuirse principalmente a la resina de las briquetas.

5. Dentro de las señales características encontradas para los elementos, se localizaron algunas excepcionales, que no presentaban interferencia y eran fácilmente reconocibles. En el caso de los elementos de interés, el Mo tiene una señal característica de gran intensidad a los 602,9 nm, mientras que para los otros elementos se encuentran señales a los 921,3, 922,8 y 923,8 nm para el S, a los 324,5 nm para el Cu, a los 495,8 nm para el Fe, a 228,9 nm para el As, a los 288,1 nm para el Si, a los 395,8 para el Al y a los 777,4 para el O. En los elementos de interés económico se identificaron las señales a 202,5 nm para el Re, y a 248,8 para el W. Dichas señales permitieron ilustrar la distribución de los elementos en las zonas estudiadas de las muestras por LIBS, mediante imágenes de iso-concentración, permitiendo darle un enfoque cualitativo al estudio. De esta forma, fue posible estimar fases minerales a través de la comparación de imágenes para los distintos elementos, estableciendo así la presencia de molibdenita, covelina, enargita, pirita, annita y cuarzo. Mientras que los minerales de bornita y calcopirita, no fue posible diferenciarlos en las imágenes debido a que presentan la misma composición elemental, pero fueron estimados como sulfuros de Cu-Fe-S.

La determinación del Mo y elementos asociados en concentrados de molibdenita se ha demostrado factible mediante la técnica de LIBS. Este método ofrece ventajas significativas, ya que posibilita análisis rápidos y no destructivos, preservando la integridad de las muestras. La versatilidad de LIBS permite no sólo identificar el Mo, sino también otros elementos penalizables en la cadena de valor minero como el As, u otros elementos de interés económico como el Re y W presentes en los concentrados. Por lo tanto, se podría considerar como una técnica valiosa en aplicaciones mineras.

## REFERENCIAS

- Barceloux, D. G., & Barceloux, D. (1999). Molybdenum. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 231-237.
- Betancourth, D., Gómez, J. F., Mosquera, J. C., & Tirado-Mejía, L. I. L. I. A. N. A. (2010). Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et technica*, 1(44), 257-260.
- Bro, R., & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. *Analytical methods*, 6(9), 2812-2831.
- Bruker. (2023). *ELEMENTAL ANALYSIS, PROCESS AND QUALITY CONTROL: X-ray Fluorescence (XRF)*. Recuperado: 25-10-2023. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers.html>
- Bunaciu, A. A., UdriŞtioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.
- 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.
- Cobas, C. (2018). Applications of the Whittaker smoother in NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 56(12), 1140-1148.
- COCHILCO. (2016). Mercado del renio y su producción en Chile.
- COCHILCO. (2023). Informe mensual del precio del molibdeno.
- CRU. (2021). Molybdenum Market Outlook.
- Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M. E., & Biswas, A. K. (2002). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.
- Davidson, M. W., & Abramowitz, M. (2002). Optical microscopy. *Encyclopedia of imaging science and technology*, 2(1106-1141), 120.
- De la Cruz Echaccaya, E. F. (2018). Fluorescencia de rayos X y su aplicación en la determinación de elementos químicos en determinadas muestras.
- Gazulla, M. F., Rodrigo, M., Orduña, M., & Gómez, C. M. (2012). Determination of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur in geological materials using elemental analysers. *Geostandards and geoanalytical research*, 36(2), 201-217.
- Harmon, R. S., Lawley, C. J., Watts, J., Harraden, C. L., Somers, A. M., & Hark, R. R. (2019). Laser-induced breakdown spectroscopy—An emerging analytical tool for mineral exploration. *Minerals*, 9(12), 718.
- Harmon, R. S., Remus, J., McMillan, N. J., McManus, C., Collins, L., Gottfried Jr, J. L., DeLucia, F. C., & Miziolek, A. W. (2009). LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, 24(6), 1125-1141.

- 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.
- Khan, N., Jeong, I. S., Hwang, I. M., Kim, J. S., Choi, S. H., Nho, E. Y., Choi, J. Y., Kwak, B., Ahn, J., Yoon, T., & Kim, K. S. (2013). Method validation for simultaneous determination of chromium, molybdenum, and selenium in infant formulas by ICP-OES and ICP-MS. *Food chemistry*, *141*(4), 3566-3570.
- Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2022). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. *Food Analytical Methods*, 1-23.
- Kramida, A., Olsen, K., & Ralchenko, Y. (2019). Nist libs database. *National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce*. Recuperado: 25-10-2023. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/libs-form.html>
- Łazarek, Ł., Antończak, A. J., Wójcik, M. R., Drzymała, J., & Abramski, K. M. (2014). Evaluation of the laser-induced breakdown spectroscopy technique for determination of the chemical composition of copper concentrates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *97*, 74-78.
- Li, H., Huang, M., & Xu, H. (2020). High accuracy determination of copper in copper concentrate with double genetic algorithm and partial least square in laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Express*, *28*(2), 2142-2155.
- Lotti, P., Gatta, G., Kahlenberg, V., Merlini, M., Alvaro, M., & Cámara, F. (2014). Cancrinite-group minerals behavior at non-ambient conditions. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (p. 4073).
- Martínez, D., Gil Novoa, O. D., & Barón González, A. J. (2006). ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X. *Revista colombiana de Física*, *38*(2).
- Moncayo, S., Duponchel, L., Mousavipak, N., Panczer, G., Trichard, F., Bousquet, B., Pelascini, F., & Motto-Ros, V. (2018). Exploration of megapixel hyperspectral LIBS images using principal component analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *33*(2), 210-220.
- Ormachea, O., Villazón, A., & Terceros, I. (2018). Analysis Of Mining Ore Concentrates with A Low-Cost Portable Libs System. *Investigación & Desarrollo*, *18*(1), 81-90.
- Otto, M. (2024). *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. John Wiley & Sons.
- Pasquini, C., Cortez, J., Silva, L., & Gonzaga, F. B. (2007). Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *18*, 463-512.
- Senesi, G. S. (2014). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks. *Earth-Science Reviews*, *139*, 231-267.
- Spencer, E. T., Wilkinson, J. J., Creaser, R. A., & Seguel, J. (2015). The Distribution and Timing of Molybdenite Mineralization at the El Teniente Cu-Mo Porphyry Deposit, Chile. *Economic Geology*, *110*(2), 387-421. doi:10.2113/econgeo.110.2.387.

- Ibarra, V. (2023). *Molibdeno: tras caer en 2022, Chile aumentará 1,9% producción de este mineral este año por Quebrada Blanca 2*. Diario Financiero. <https://www.df.cl/empresas/mineria/molibdeno-tras-caer-en-2022-chile-aumentara-1-9-produccion-de-este>
- Tyler, G., & Jobin Yvon, S. (1995). ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. *ICP Optical Emission Spectroscopy Technical Note*, 5.
- Tuesta, E. G., Vásquez, Y. H., & Ingenieros-BISA, B. (2012). Aplicación de la técnica de difracción de rayos x (DRX) en la industria minera. *YH Vazquez (Ed.)*, 18.
- Velásquez, M., Álvarez, J., Sandoval, C., Ramírez, E., Bravo, M., Fuentes, R., Myakalwar, A. K., Castillo, R., Luarte, D., & Yáñez, J. (2022). Improved elemental quantification in copper ores by laser-induced breakdown spectroscopy with judicious data processing. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 188, 106343.
- Voudouris, P. C., Melfos, V., Spry, P. G., Bindi, L., Kartal, T., Arikas, K., Moritz, R., & Ortelli, M. (2009). Rhenium-rich molybdenite and rheniite in the Pagoni Rachi Mo–Cu–Te–Ag–Au prospect, northern Greece: implications for the Re geochemistry of porphyry-style Cu–Mo and Mo mineralization. *The Canadian Mineralogist*, 47(5), 1013-1036.
- Workman JR, J. J., Mobley, P. R., Kowalski, B. R., & Bro, R. (1996). Review of chemometrics applied to spectroscopy: 1985-95, Part I. *Applied Spectroscopy Reviews*, 31(1-2), 73-124.
- Zhang, T., Tang, H., & Li, H. (2018). Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Chemometrics*, 32(11), e2983.

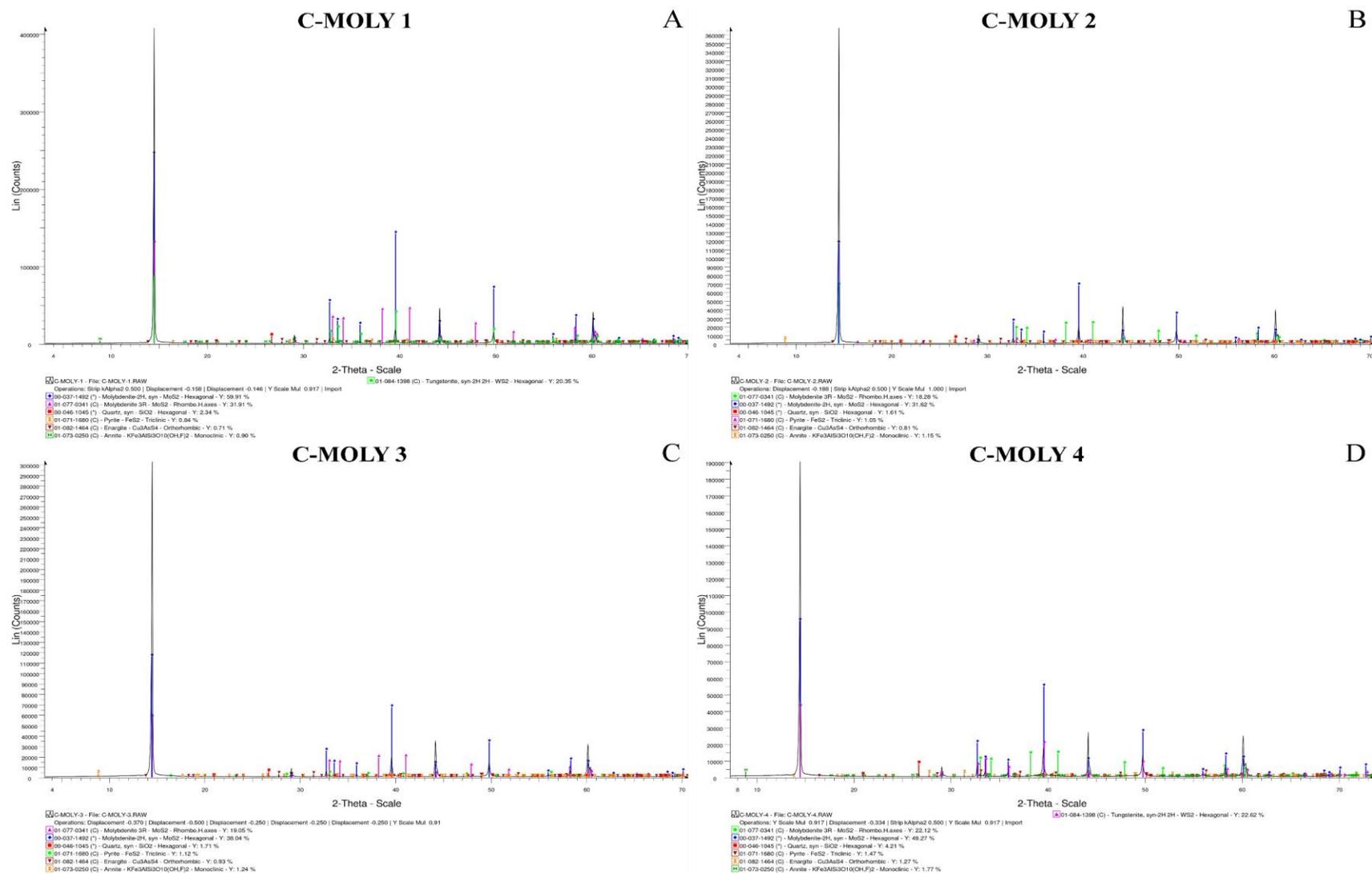
## ANEXOS

## Anexo 1. Resultados descripción petrográfica microscópica

**Tabla A1.1.** Resultados descripción petrográfica sobre % en volumen por campo visual de minerales opacos, reconocidos en luz reflejada.

	Minerales	Campo visual 1	Campo visual 2	Campo visual 3	Promedio
<b>C-MOLY 1</b>	Molibdenita	93.0%	93.0%	94.6%	93.5%
	Calcopirita	1.0%	0.0%	2.0%	1.0%
	Bornita	0.0%	2.0%	0.0%	0.7%
	Covelina	3.0%	2.0%	0.4%	1.8%
	Pirita	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
<b>C-MOLY 2</b>	Molibdenita	98.0%	96.8%	96.7%	97.2%
	Calcopirita	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
	Bornita	0.0%	2.0%	1.0%	0.4%
	Covelina	1.0%	1.0%	0.8%	0.9%
	Pirita	0.0%	1.0%	0.5%	0.5%
<b>C-MOLY 3</b>	Molibdenita	97.5%	97.9%	98.8%	98.1%
	Calcopirita	1.0%	0.4%	0.2%	0.5%
	Bornita	0.7%	0.3%	0.0%	0.3%
	Covelina	0.3%	1.0%	0.2%	0.5%
	Pirita	0.5%	0.4%	0.8%	0.6%
<b>C-MOLY 4</b>	Molibdenita	96.1%	99.4%	96.9%	97.5%
	Calcopirita	3.0%	0.0%	1.0%	1.3%
	Bornita	0.5%	0.0%	0.8%	0.4%
	Covelina	0.0%	0.5%	0.8%	0.4%
	Pirita	0.4%	0.1%	0.5%	0.3%

## Anexo 2. Resultados DRX



**Figura A2.1.** Espectros de difracción por DRX: A) Muestra C-MOLY 1. B) Muestra C-MOLY 2. C) Muestra C-MOLY 3. D) Muestra C-MOLY 4.

### Anexo 3. Resultados FRX

#### 3.1. Espectros para los elementos de intensidad vs ángulos de detección mediante FRX

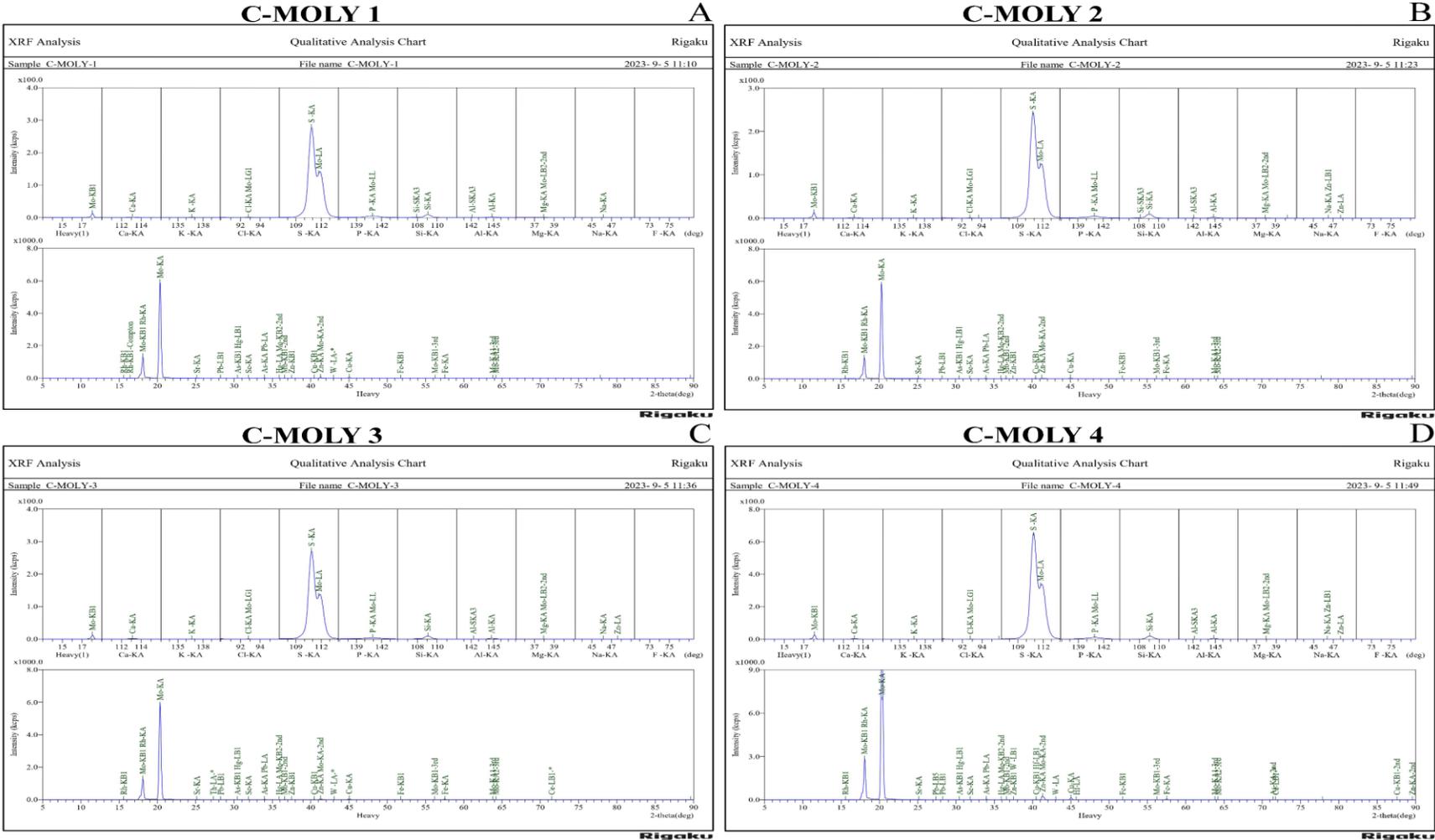
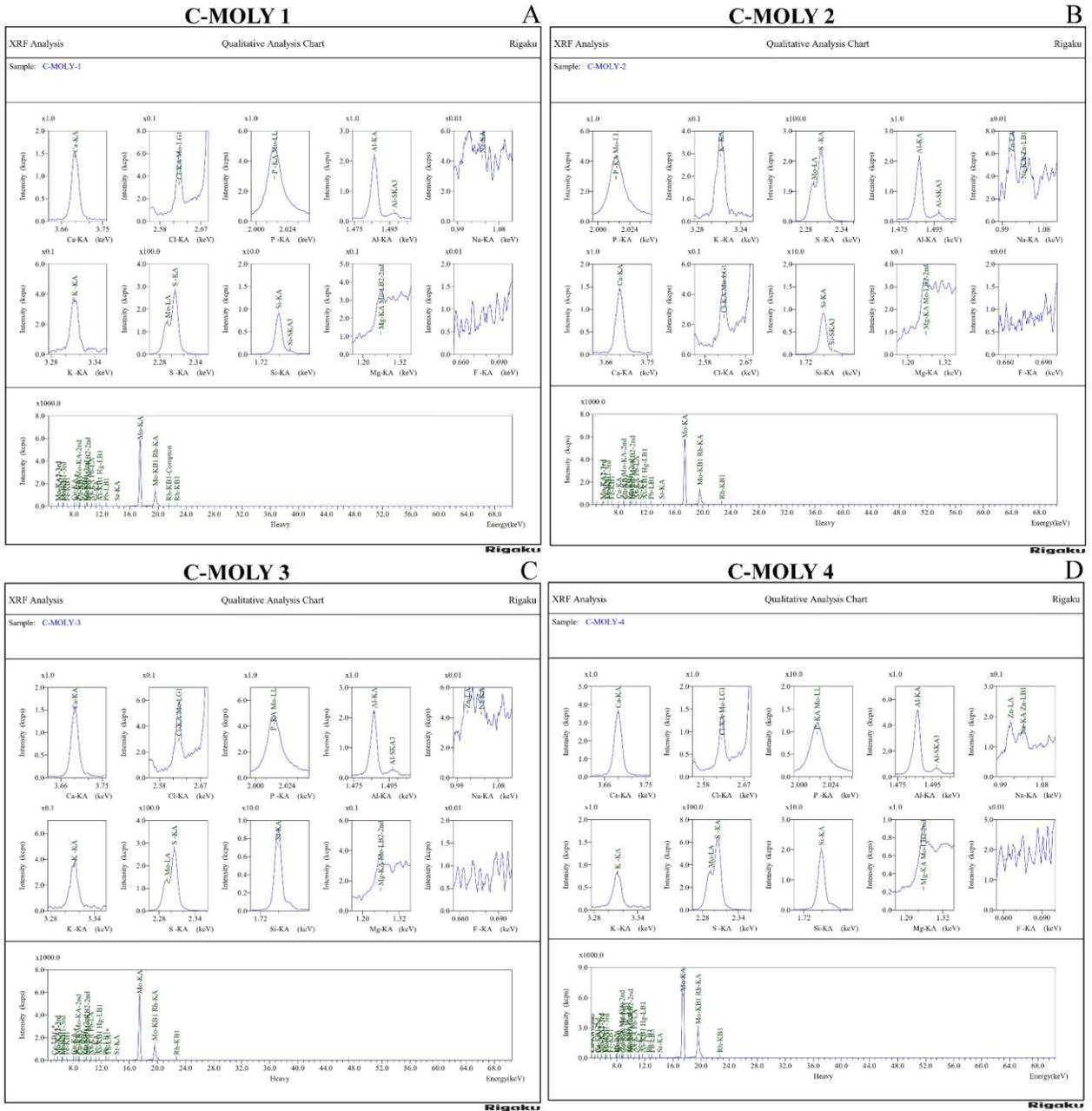


Figura A3.1. Espectros de intensidad vs ángulos de detección para los elementos por FRX: A) Muestra C-MOLY 1. B) Muestra C-MOLY 2. C) Muestra C-MOLY 3. D) Muestra C-MOLY 4.

### 3.2. Espectros para los elementos de intensidad vs energía mediante FRX



**Figura A3.2.** Espectros de intensidad vs energía para los elementos por FRX: A) Muestra C-MOLY 1. B) Muestra C-MOLY 2. C) Muestra C-MOLY 3. D) Muestra C-MOLY 4.

### 3.3. Concentración estimada de los elementos como metales en las muestras

**Tabla A3.1.** Concentración estimada en % por FRX de los elementos como metales en las muestras.

	Concentración [%]			
	C-MOLY-1	C-MOLY-2	C-MOLY-3	C-MOLY-4
Al	0,18	0,18	0,19	0,19
As	0,17	0,18	0,17	0,16
Ca	0,57	0,57	0,61	0,59
Cu	2,20	2,16	2,17	2,08
Cl	*?	*?	*?	*?
Fe	2,04	2,09	2,08	1,93
Hf	-	-	-	?
Hg	0,10	0,08	0,07	0,06
K	0,15	0,16	0,14	0,14
Mg	0,03	0,04	0,04	0,05
Mo	78,21	79,92	78,55	77,80
Na	?	*?	*	*?
P	*?	*?	*?	*?
Pb	0,04	0,03	0,05	0,04
S	15,26	13,52	14,89	15,91
Se	0,03	0,03	0,03	0,03
Si	0,81	0,86	0,84	0,78
Sr	*	*	0,02	0,02
W	-	-	-	0,03
Zn	0,19	0,15	0,15	0,16

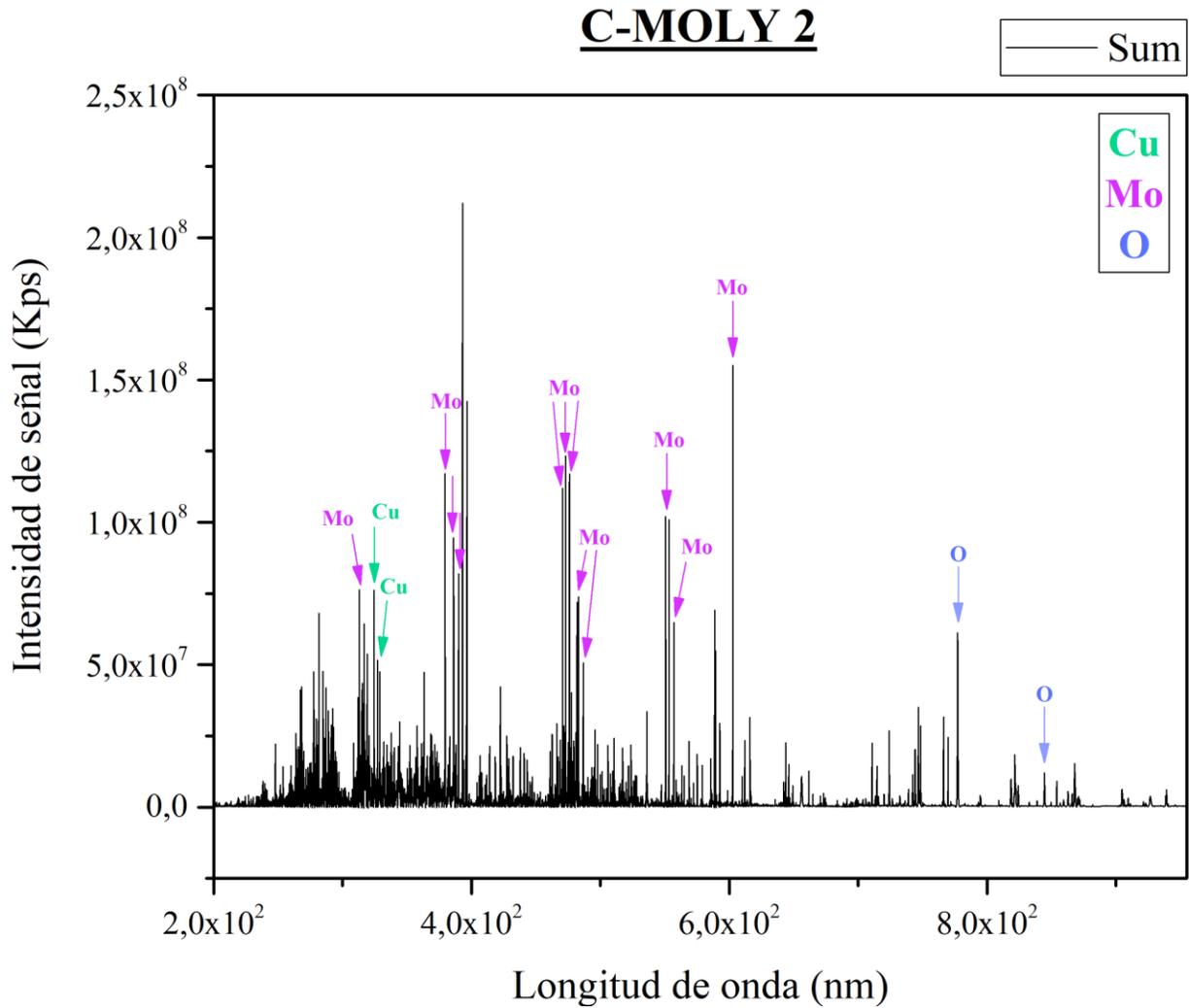
Valores informados:  $\geq 0.02\%$

Nomenclatura:

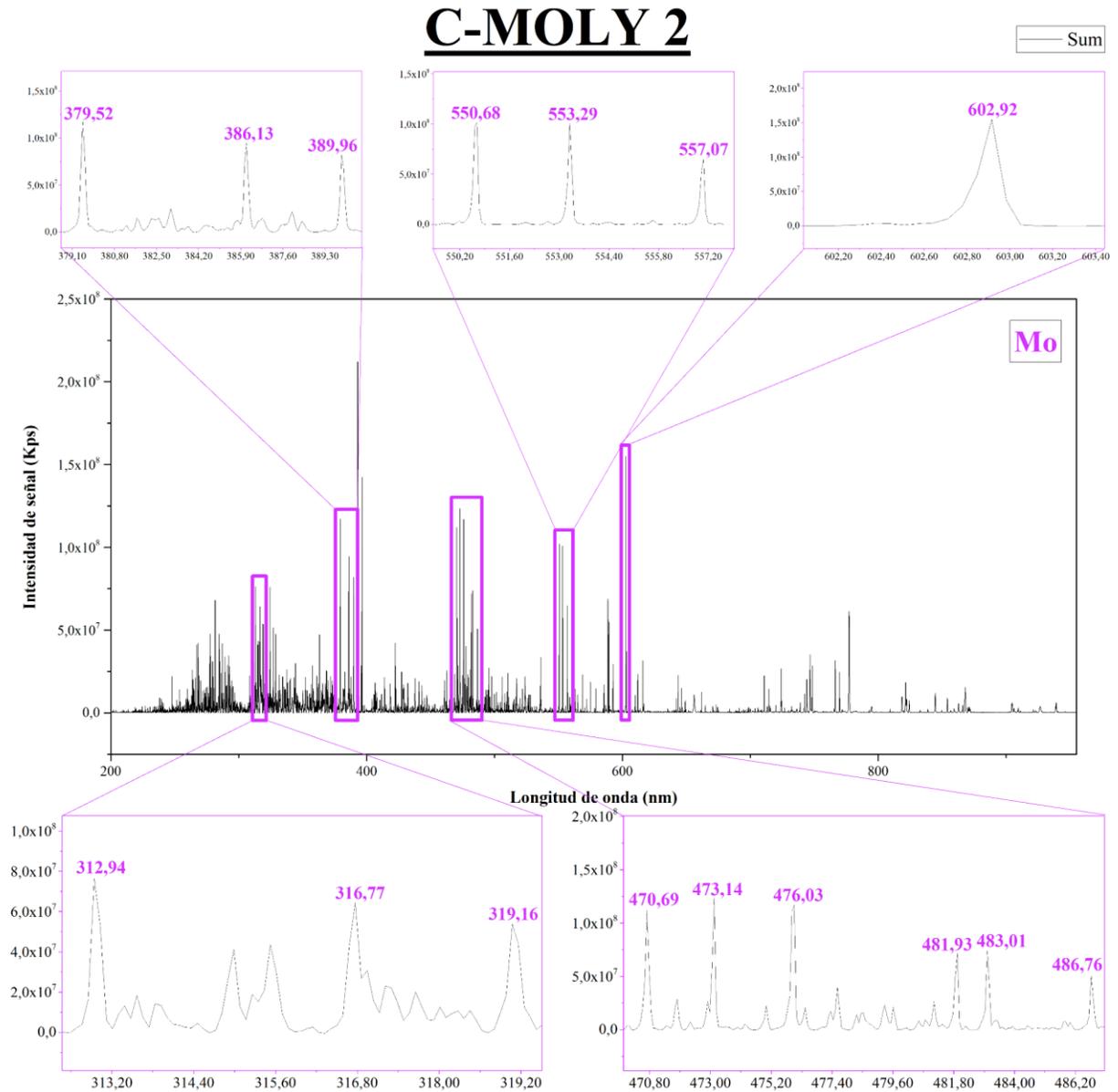
- - = No se cuantifica al elemento.
- \* = Se observa presencia del elemento, se recomienda otra técnica de análisis.
- \*? = Existe la posibilidad, pero se observa superposición de *peak* con otro elemento.
- ? = Señal de muy baja intensidad.

## Anexo 4. Resultados LIBS

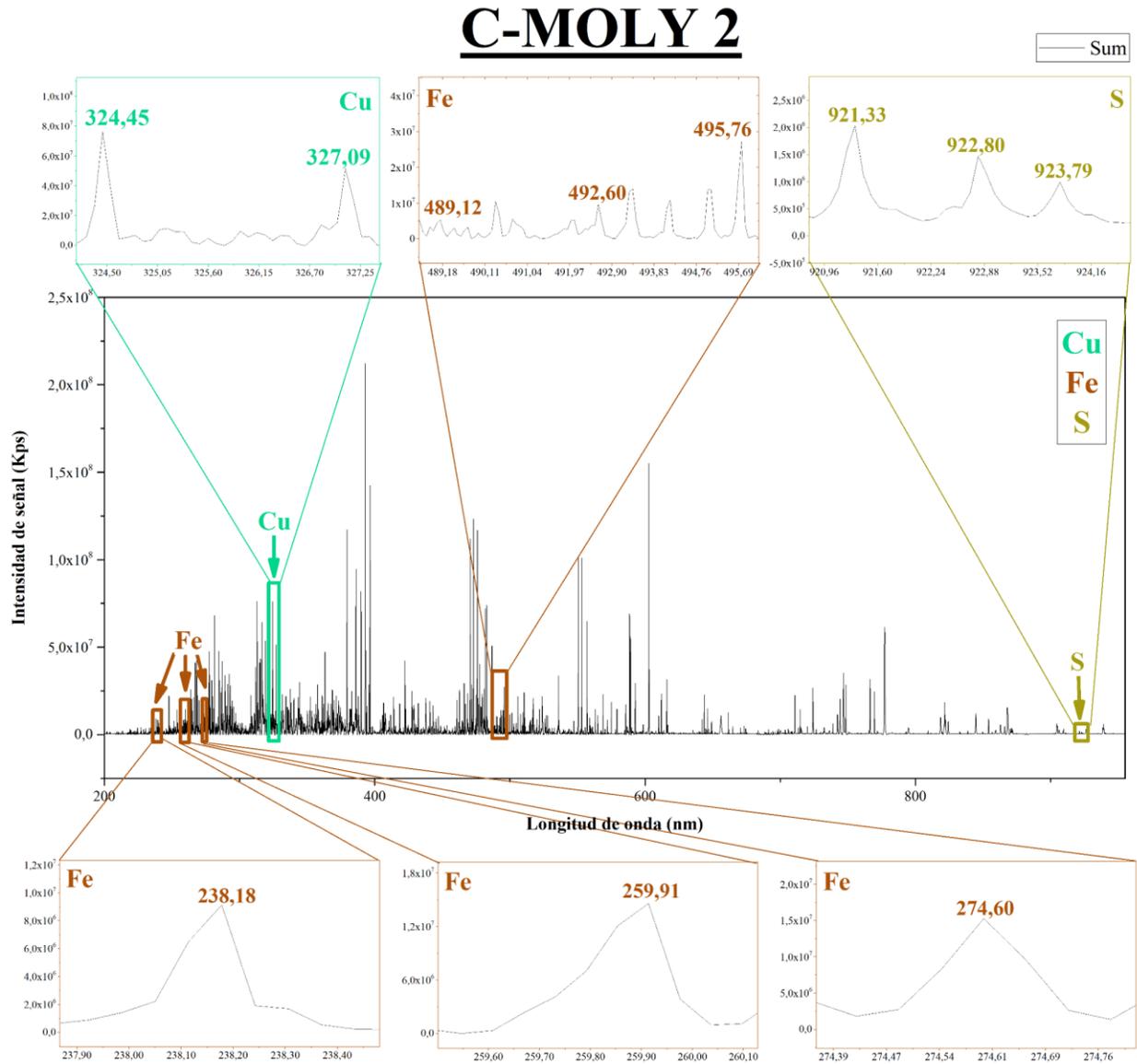
### 4.1 Análisis espectroscópico para muestras C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4



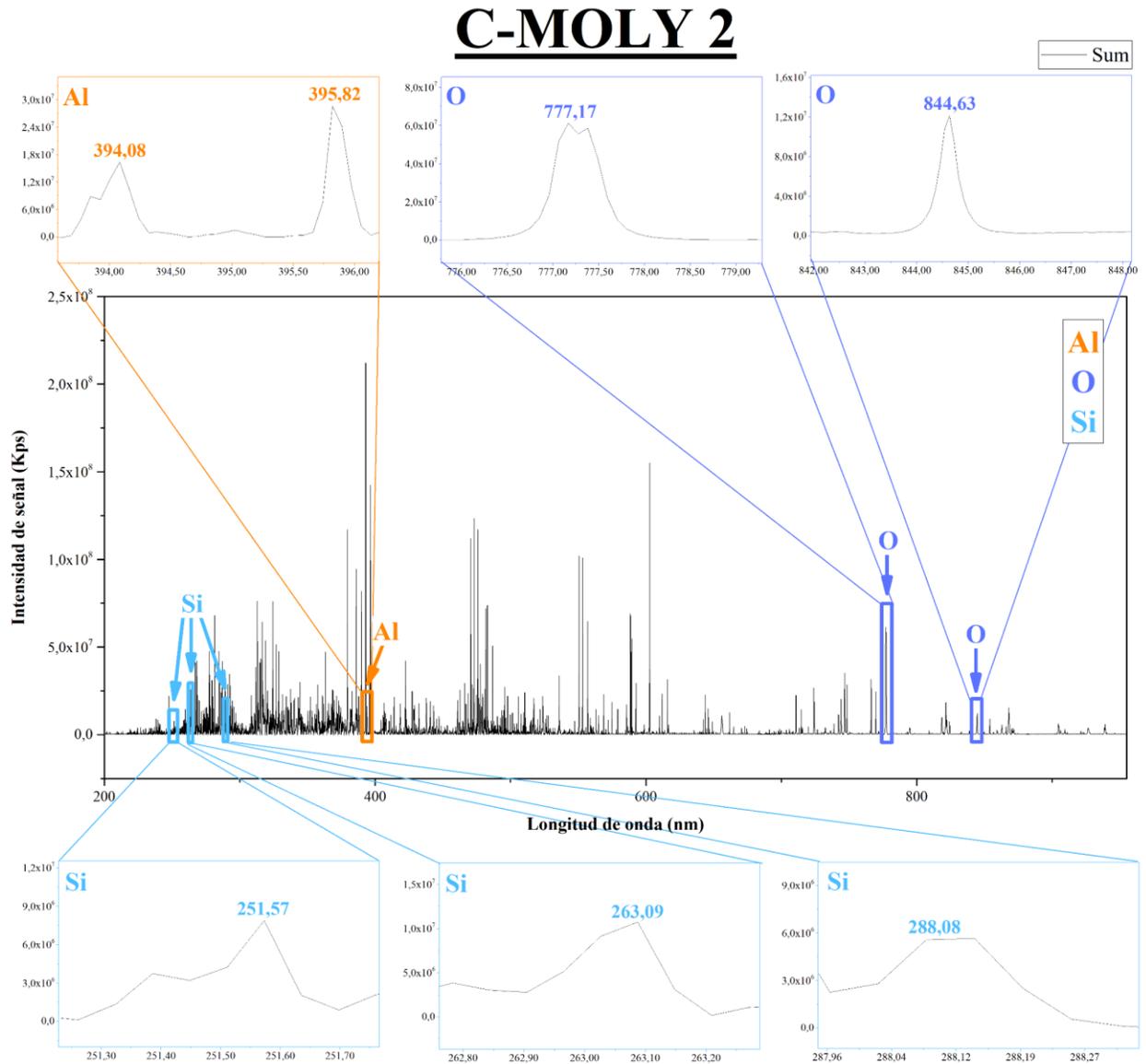
**Figura A4.1.** Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés.



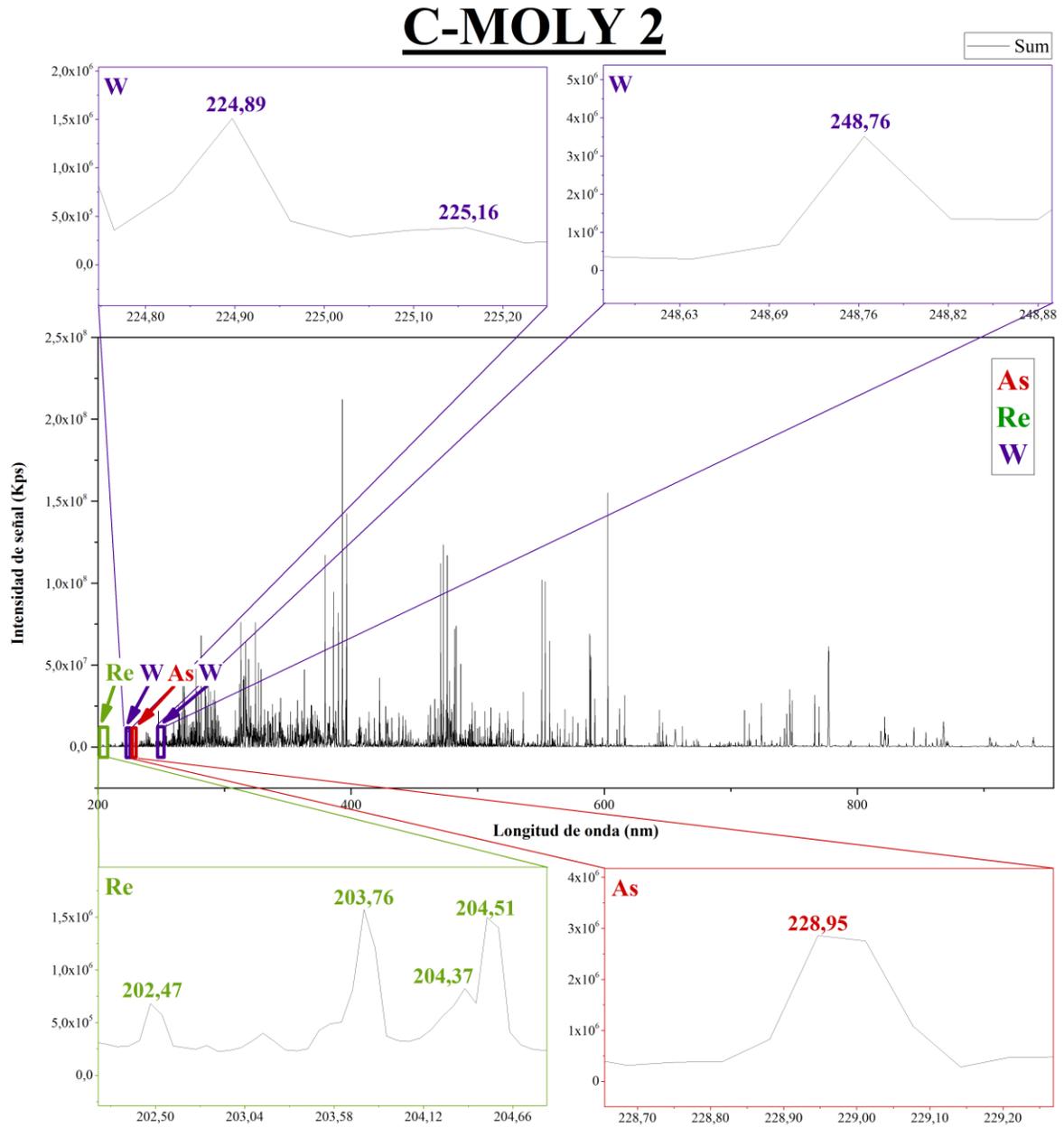
**Figura A4.2.** Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 2. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo.



**Figura A4.3.** Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu).

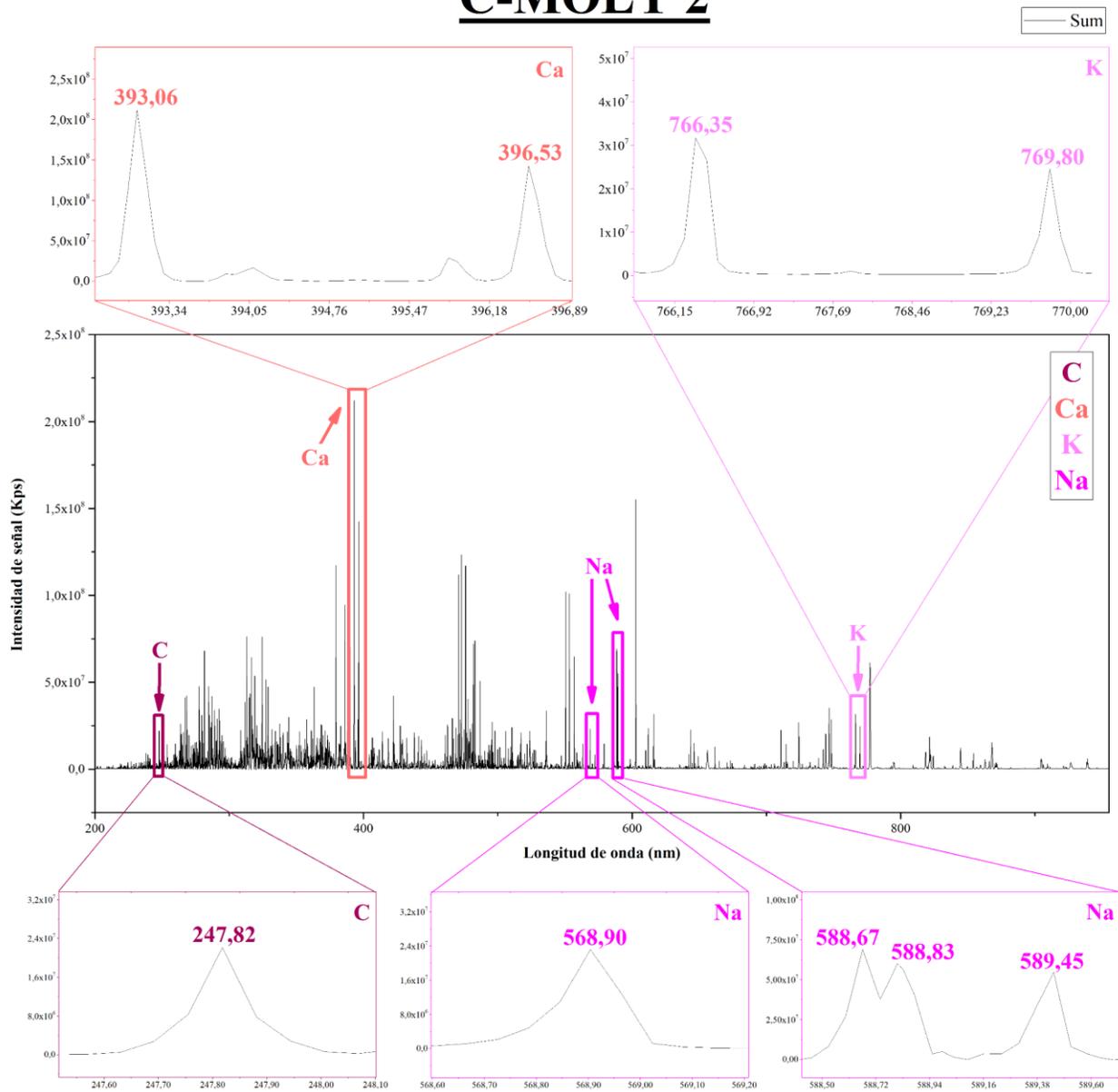


**Figura A4.4.** Espectro C-MOLY 2 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O).

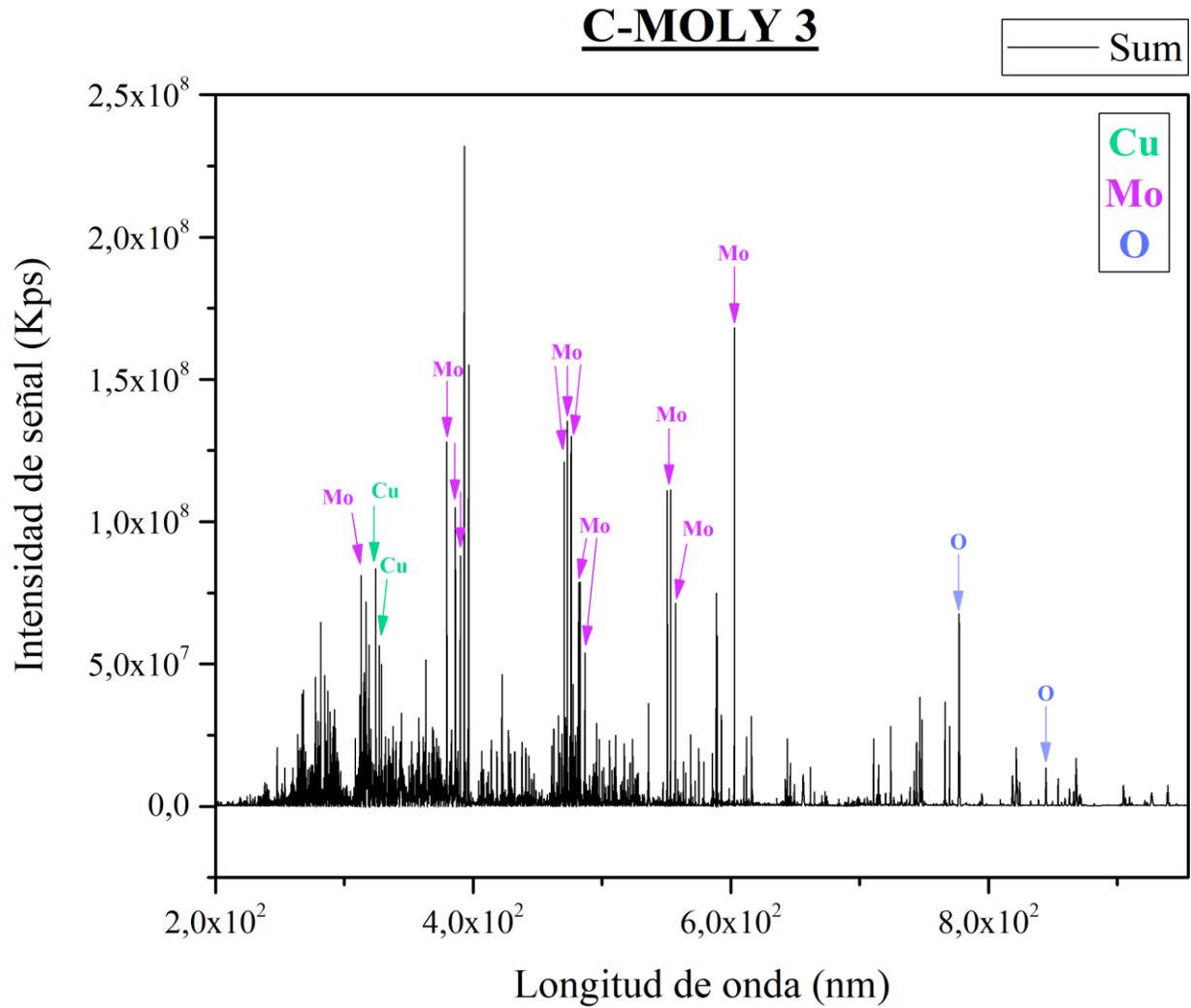


**Figura A4.5.** Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As.

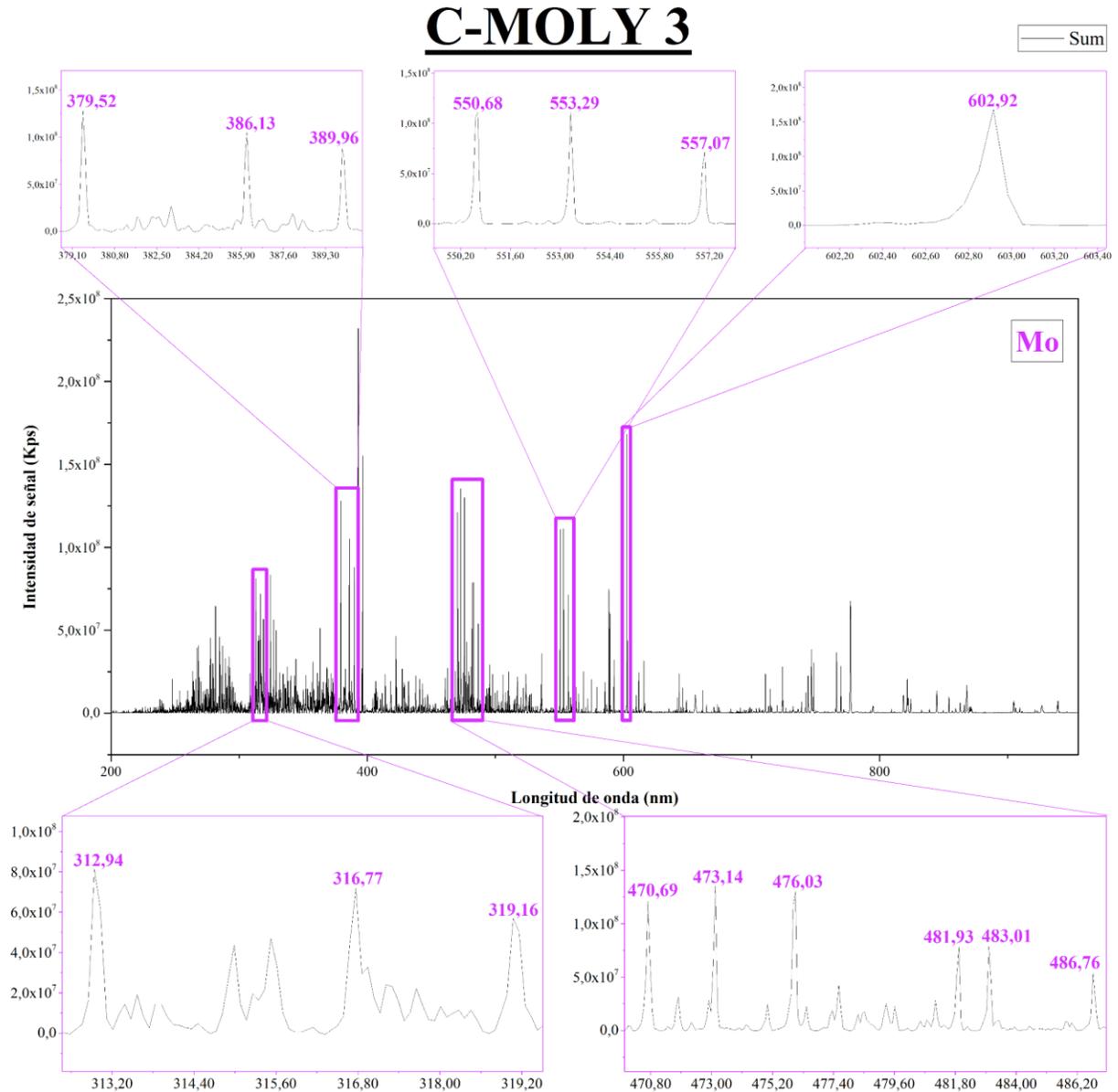
## C-MOLY 2



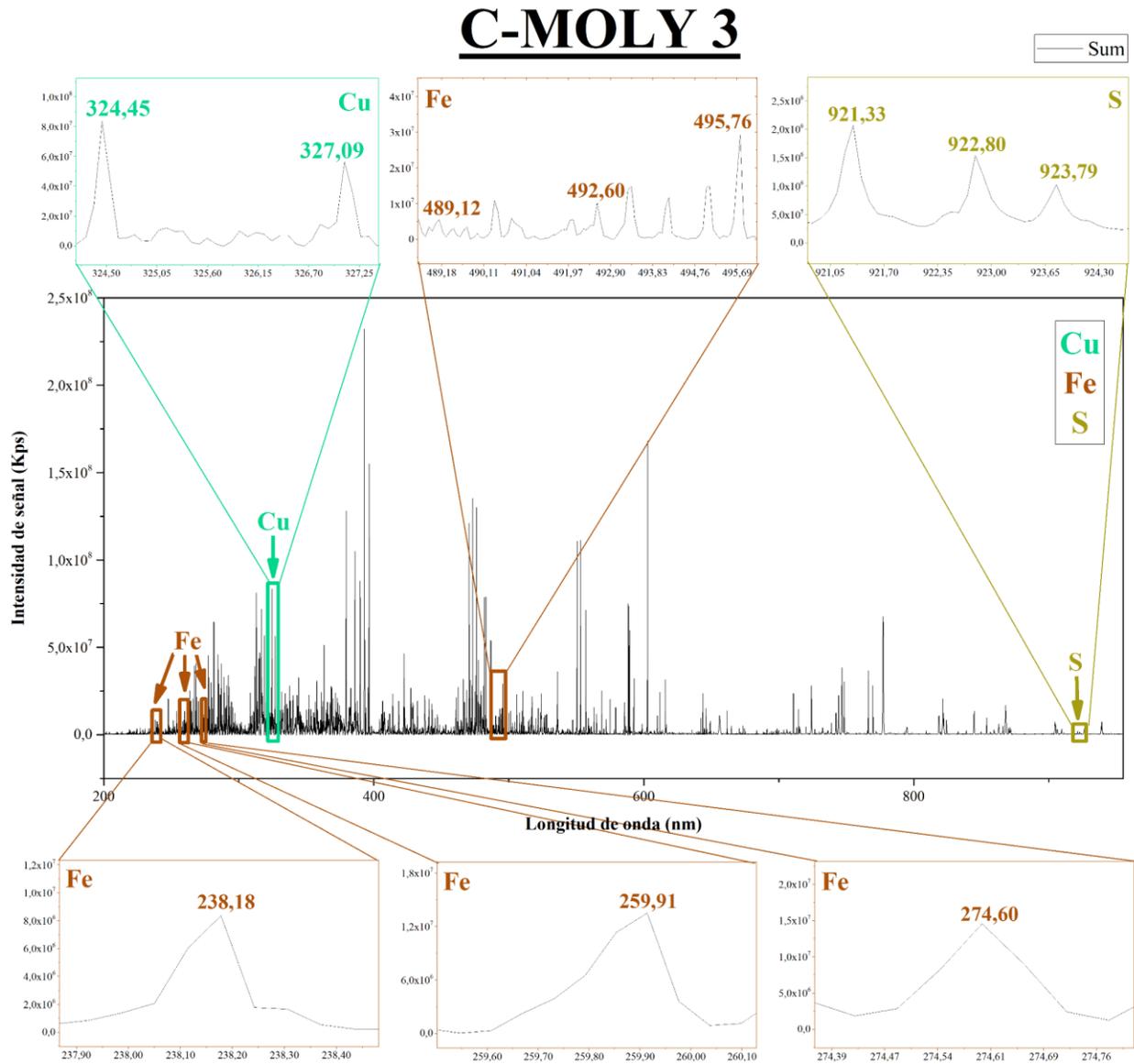
**Figura A4.6.** Espectro C-MOLY 2 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos interferentes C – Ca – K – Na.



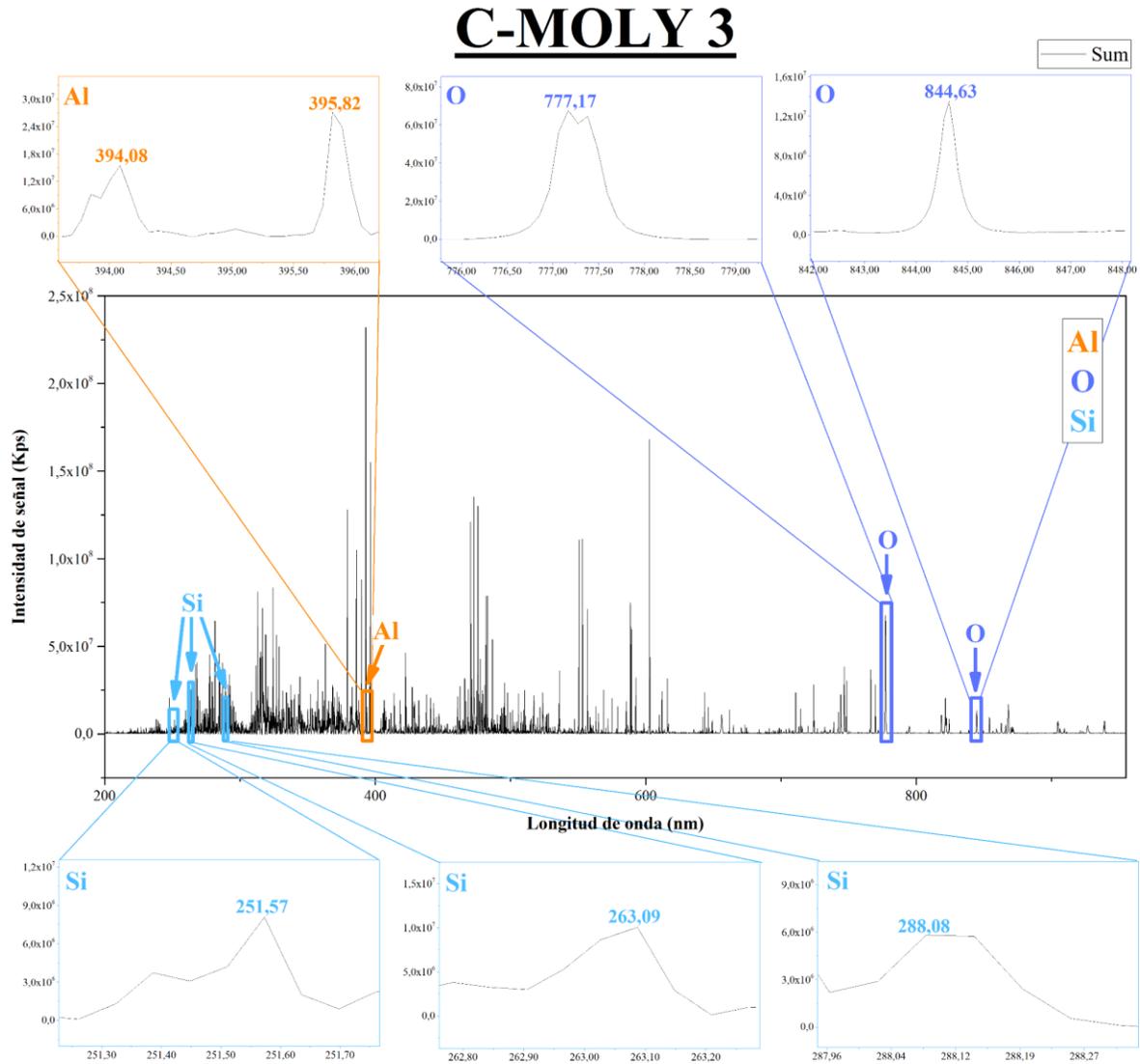
**Figura A4.7.** Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés.



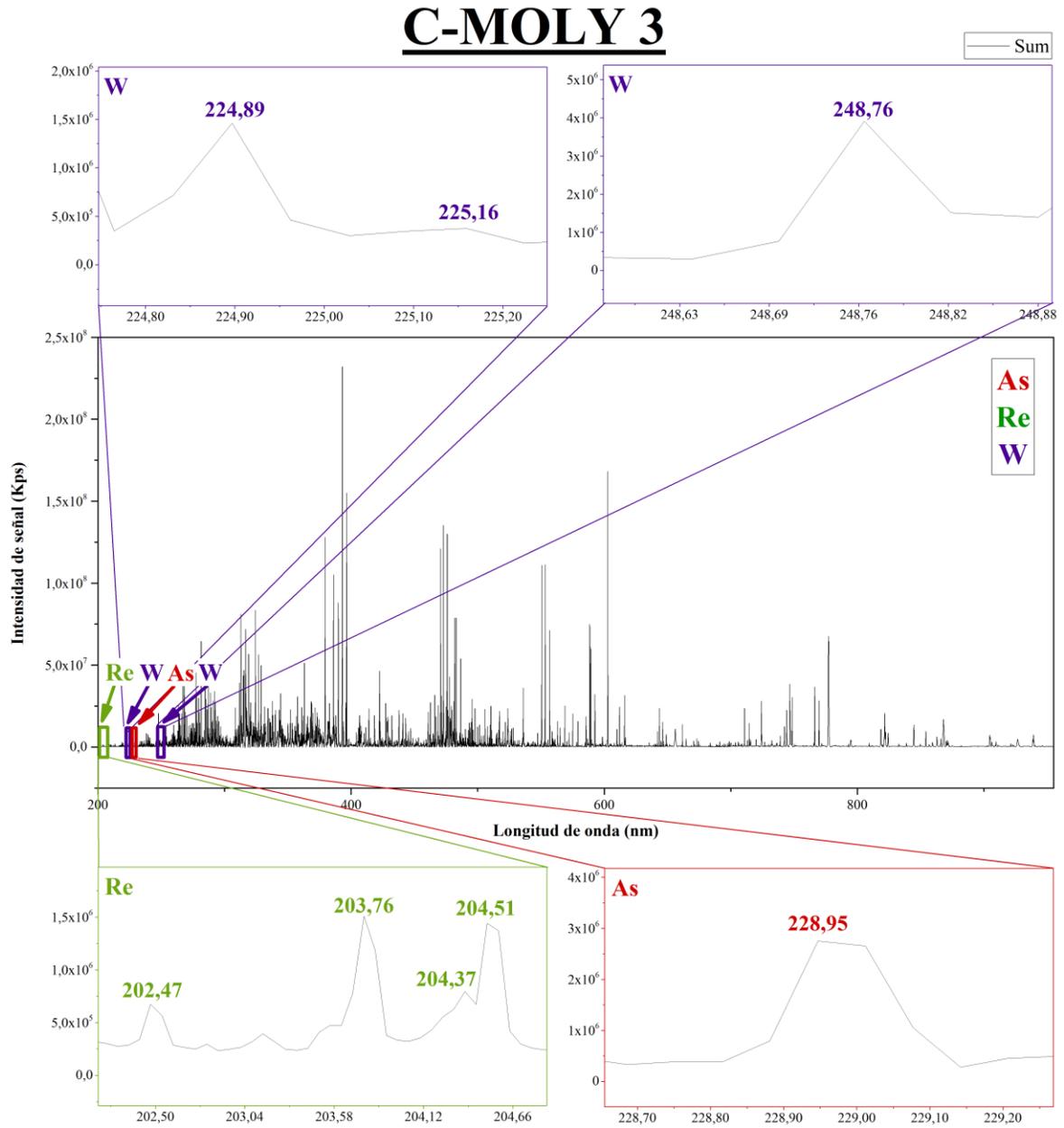
**Figura A4.8.** Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 3. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo.



**Figura A4.9.** Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu).

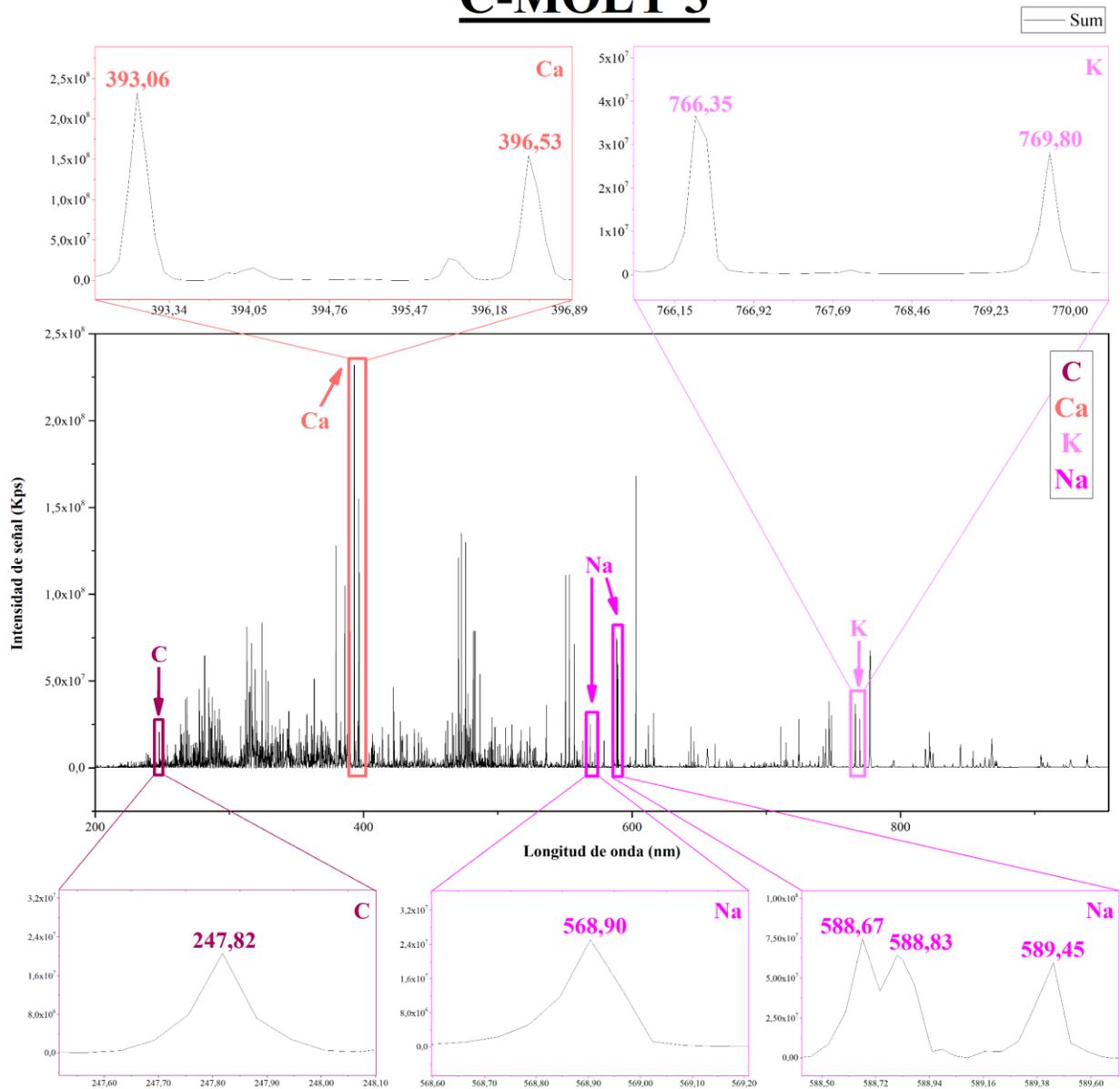


**Figura A4.10.** Espectro C-MOLY 3 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O).

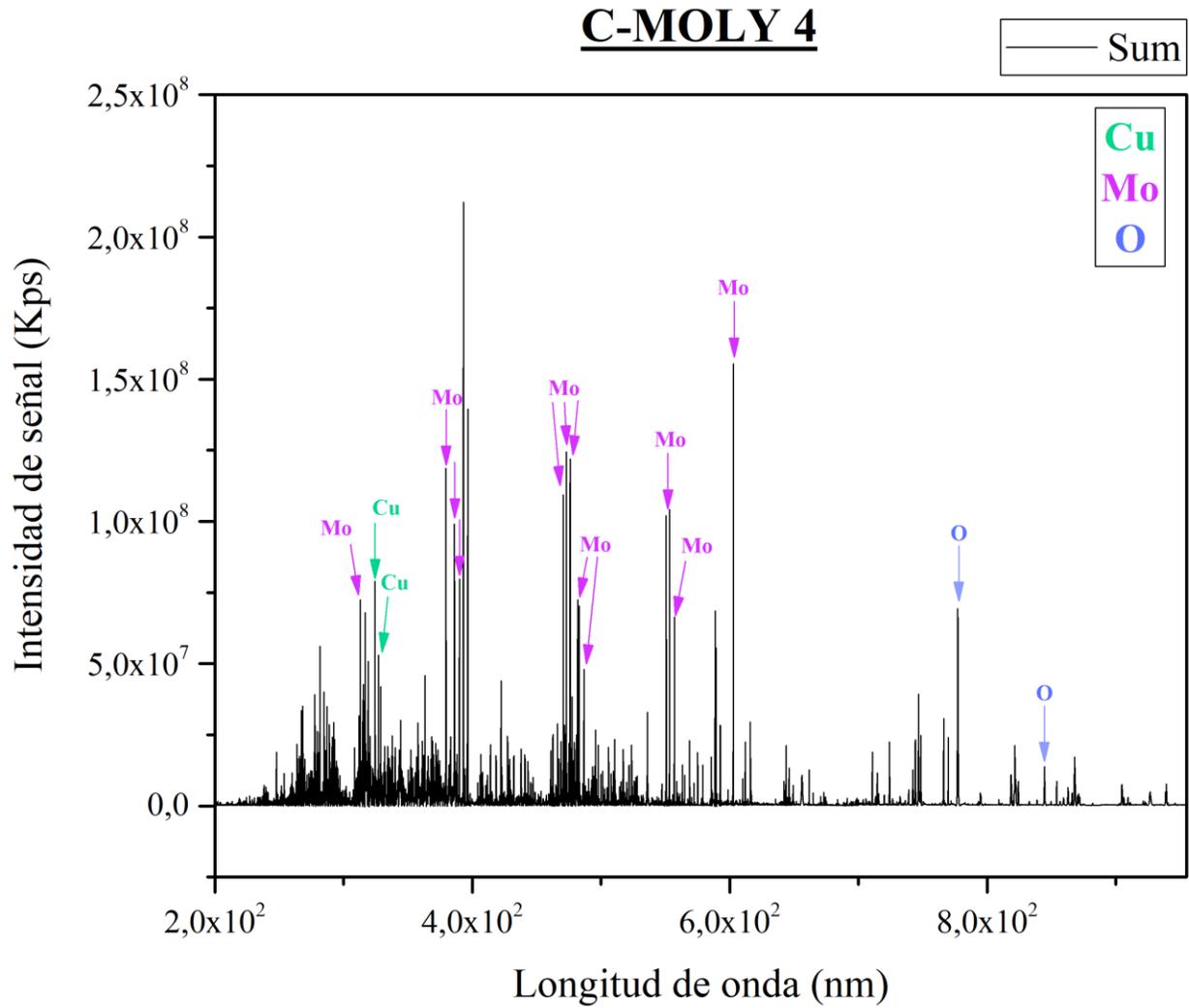


**Figura A4.11.** Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As.

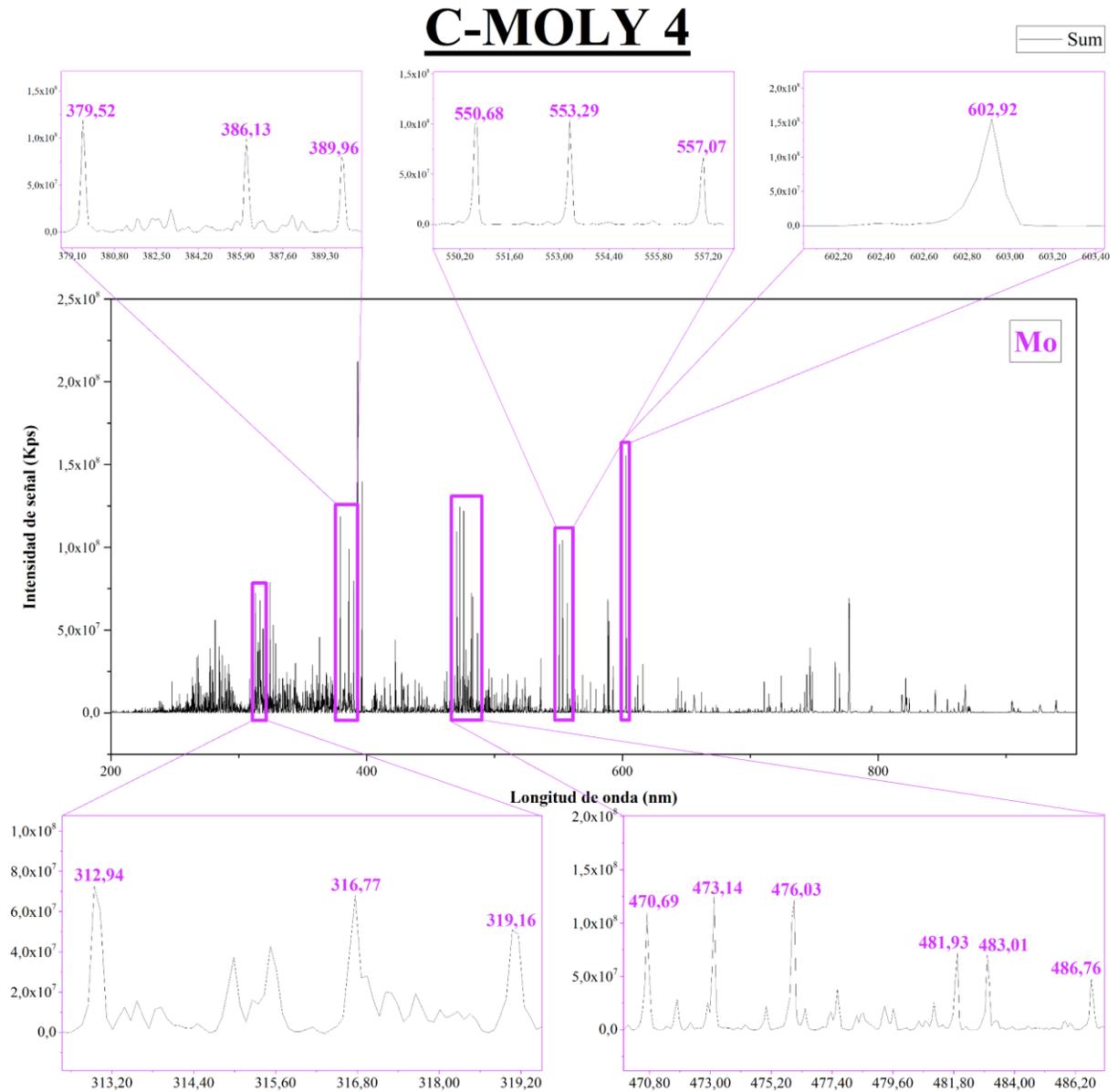
## C-MOLY 3



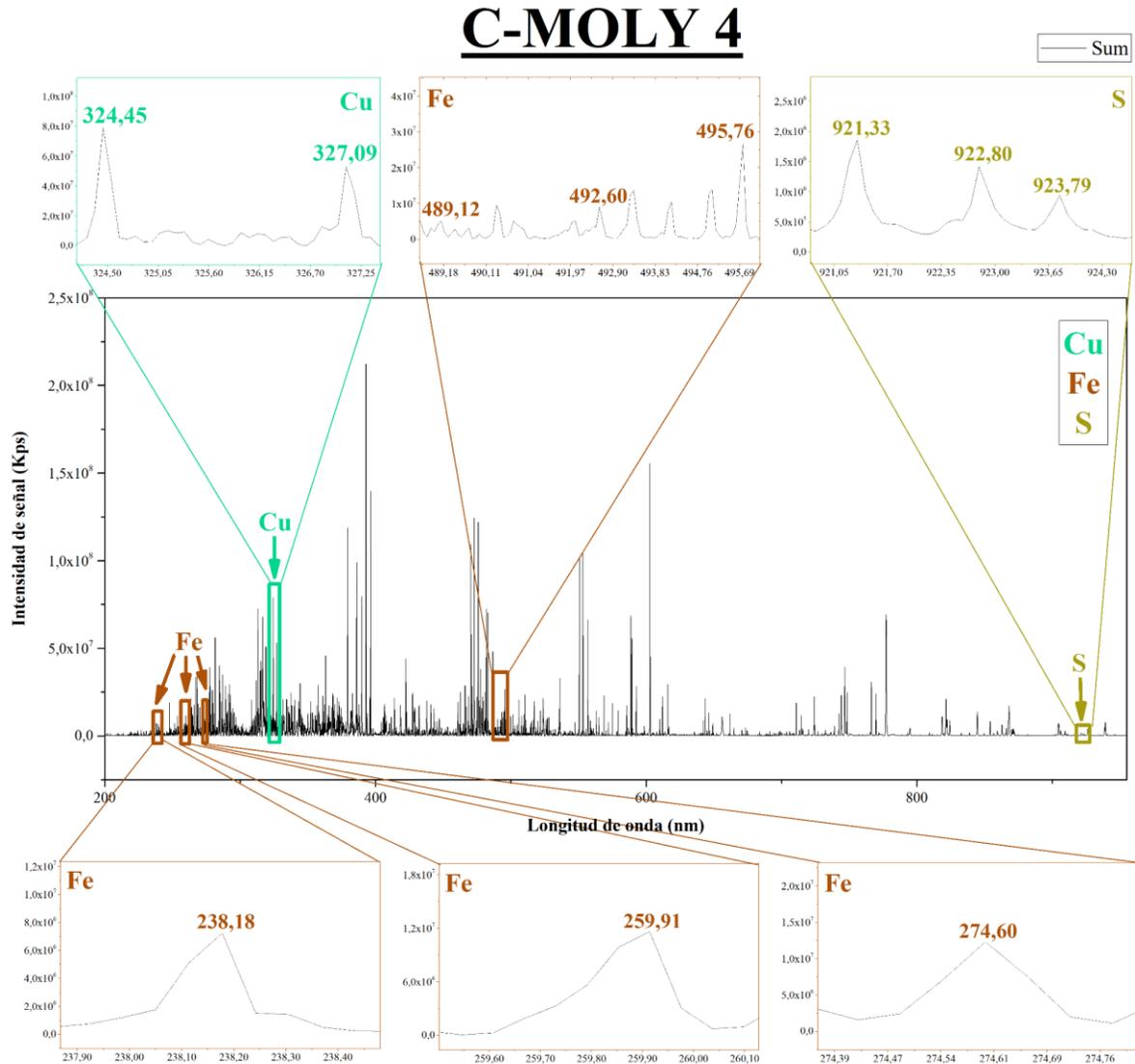
**Figura A4.12.** Espectro C-MOLY 3 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos interferentes C – Ca – K – Na.



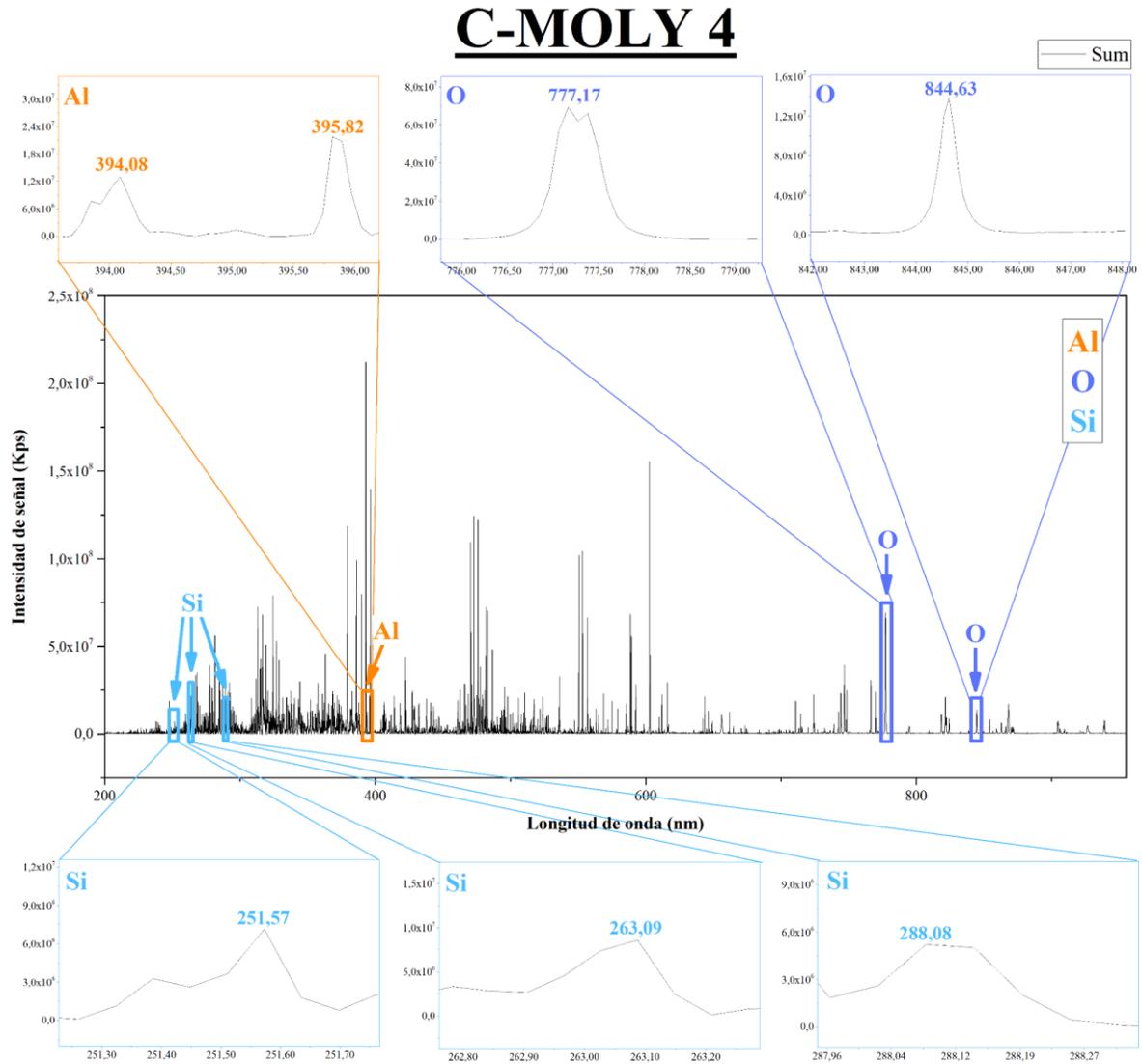
**Figura A4.13.** Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés.



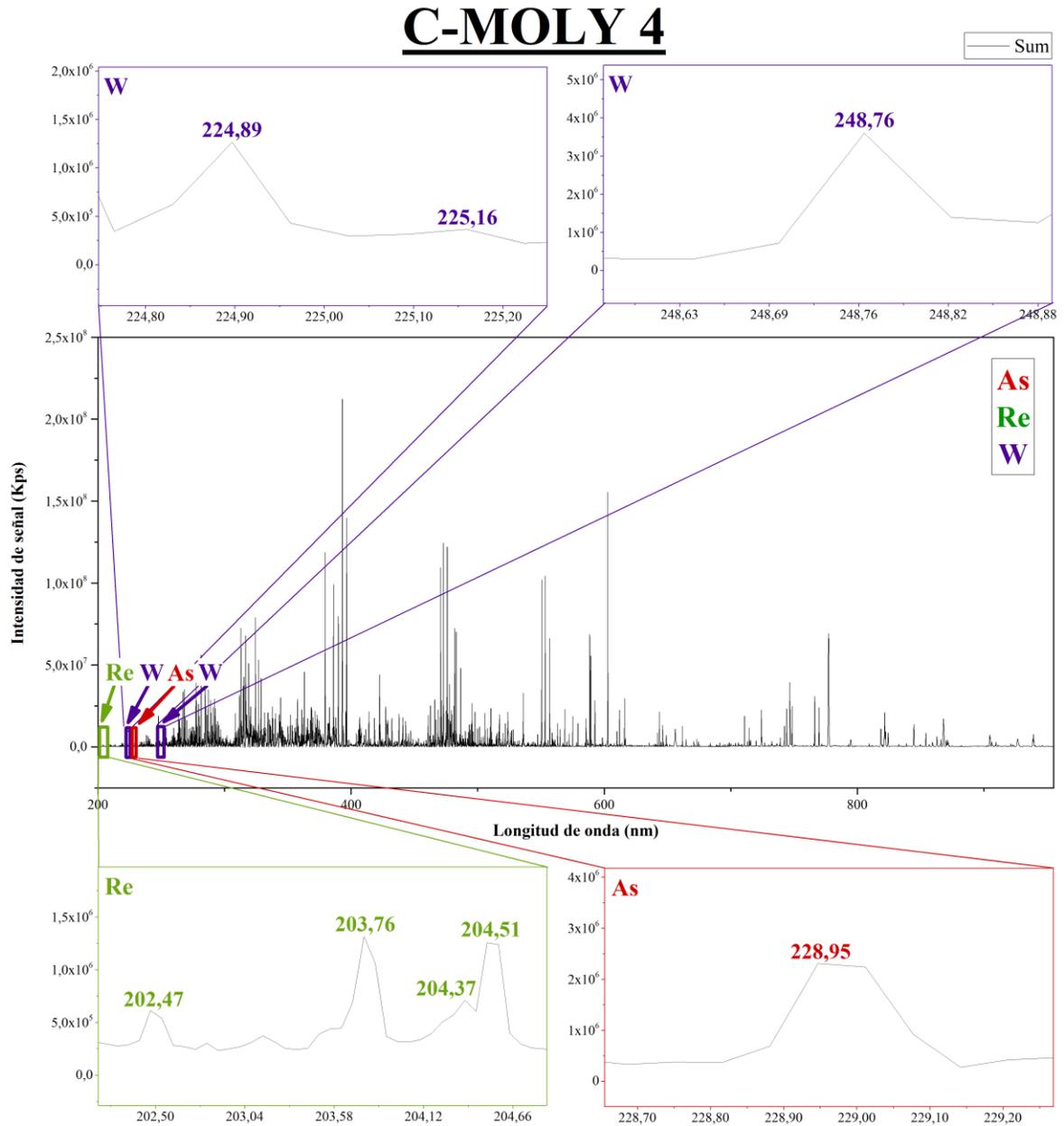
**Figura A4.14.** Espectro LIBS de la muestra C-MOLY 4. Se indican las señales de longitudes de onda más significativas para el elemento Mo.



**Figura A4.15.** Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Fe – S (+Cu).

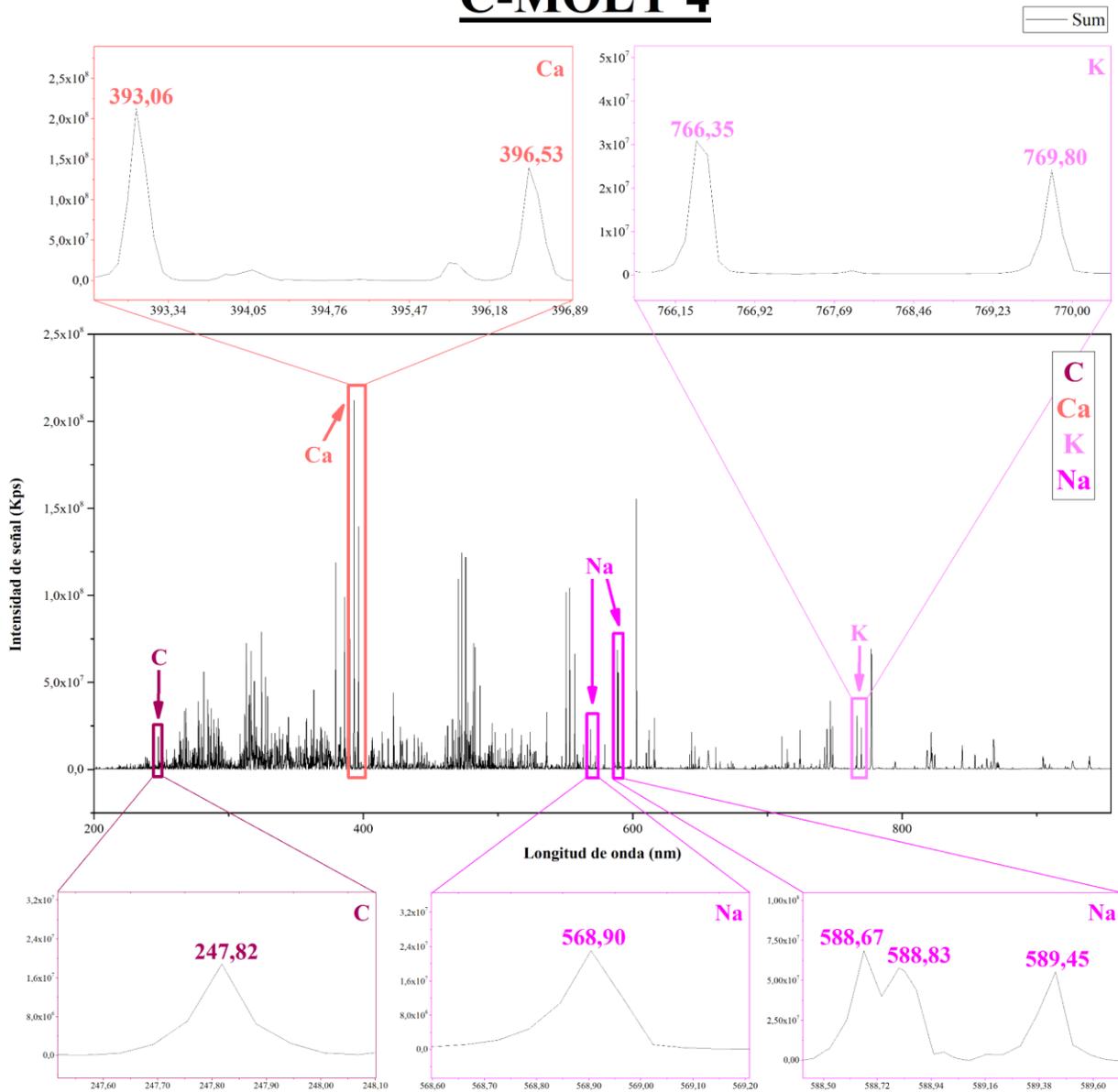


**Figura A4.16.** Espectro C-MOLY 4 por LIBS resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Al – Si (+O).



**Figura A4.17.** Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos Re – W – As.

## C-MOLY 4



**Figura A4.18.** Espectro C-MOLY 4 por LIBS, resaltando las señales de longitudes de onda para los elementos interferentes C – Ca – K – Na.



C-MOLY 1

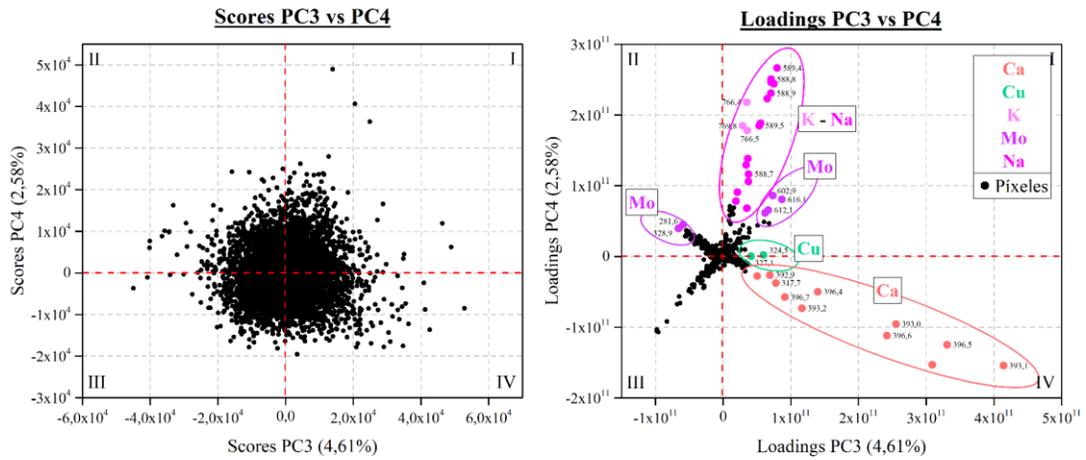


Figura A4.22. Scores y Loadings PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 1.

C-MOLY 2

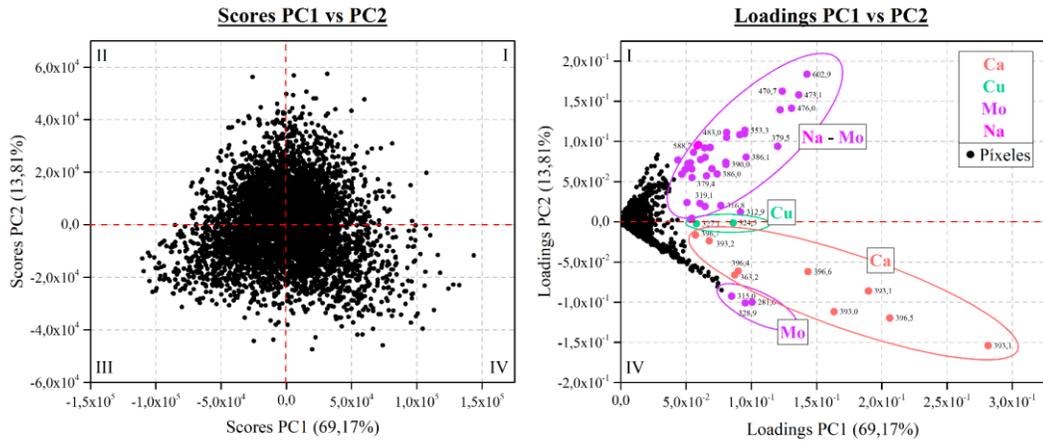


Figura A4.23. Scores y Loadings PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 2.

C-MOLY 2

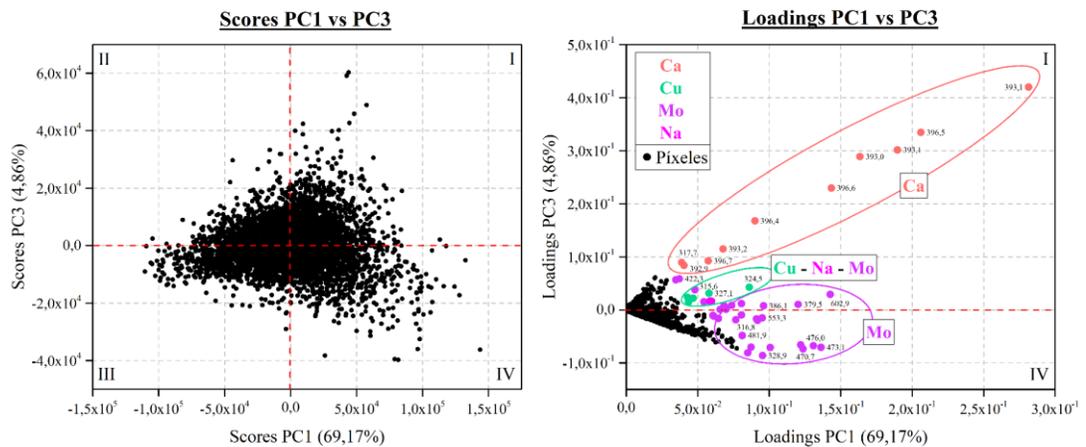


Figura A4.24. Scores y Loadings PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 2.

## C-MOLY 2

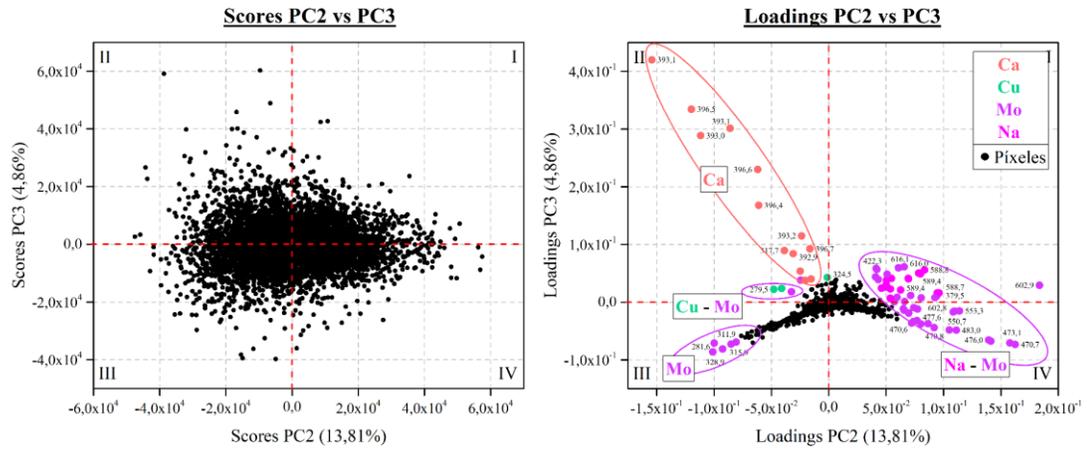


Figura A4.25. Scores y Loadings PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 2.

## C-MOLY 2

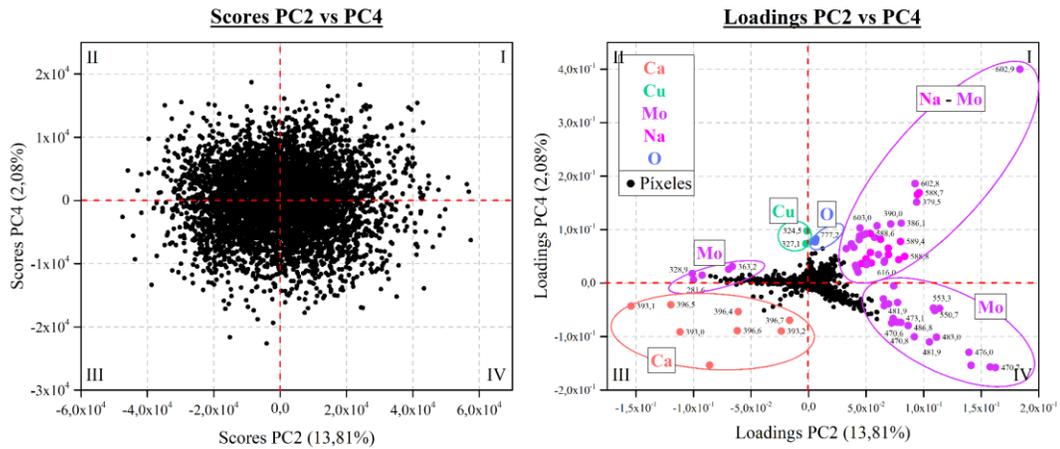


Figura A4.26. Scores y Loadings PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 2.

## C-MOLY 2

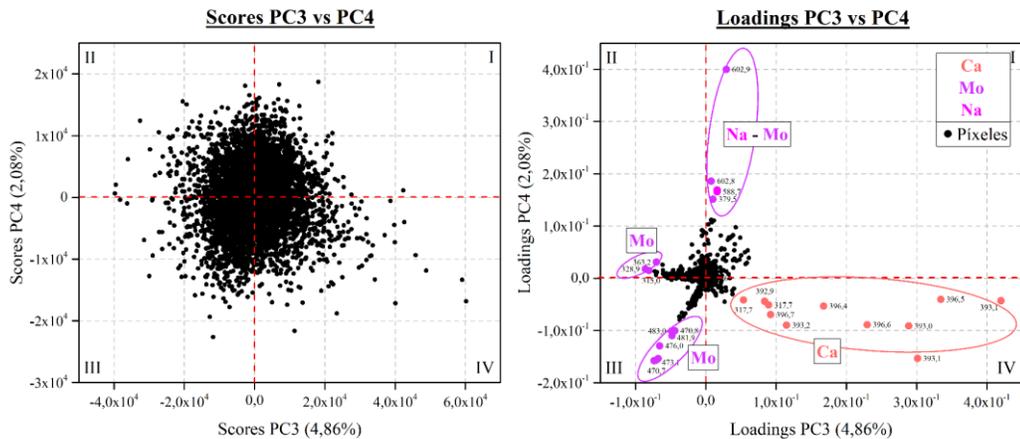


Figura A4.27. Scores y Loadings PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 2.

## C-MOLY 3

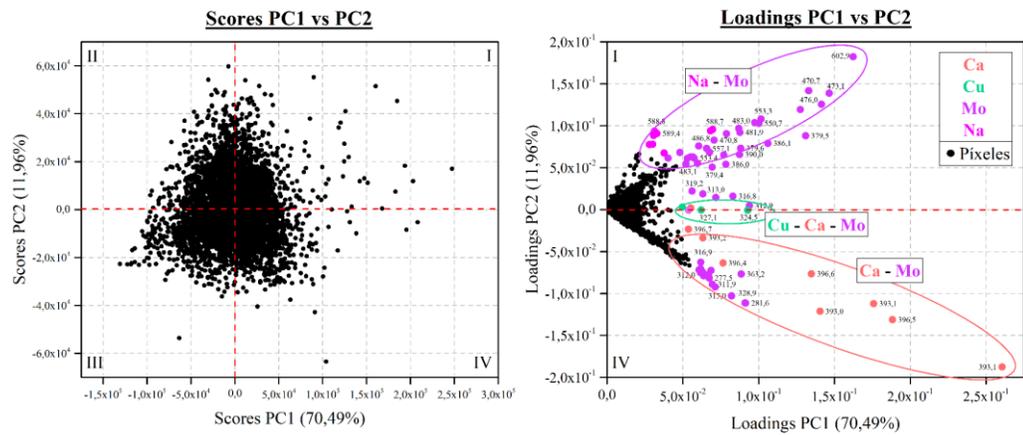


Figura A4.28. Scores y Loadings PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 3.

## C-MOLY 3

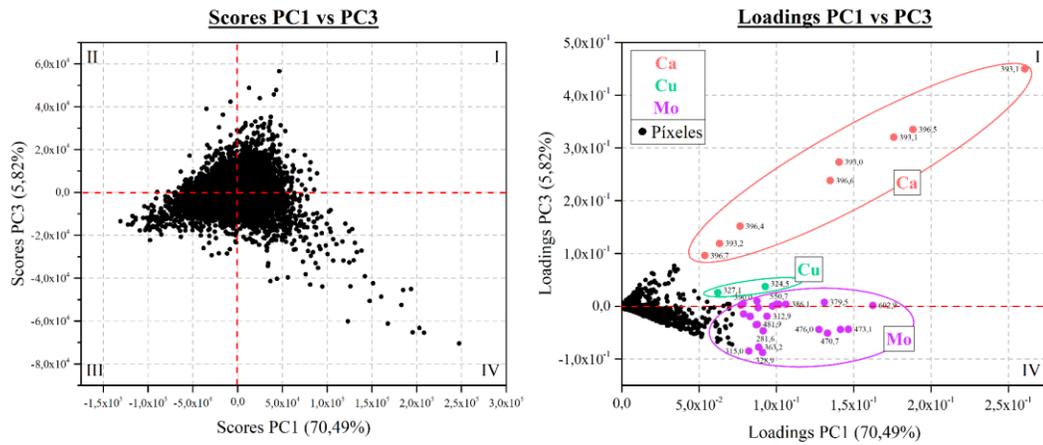


Figura A4.29. Scores y Loadings PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 3.

## C-MOLY 3

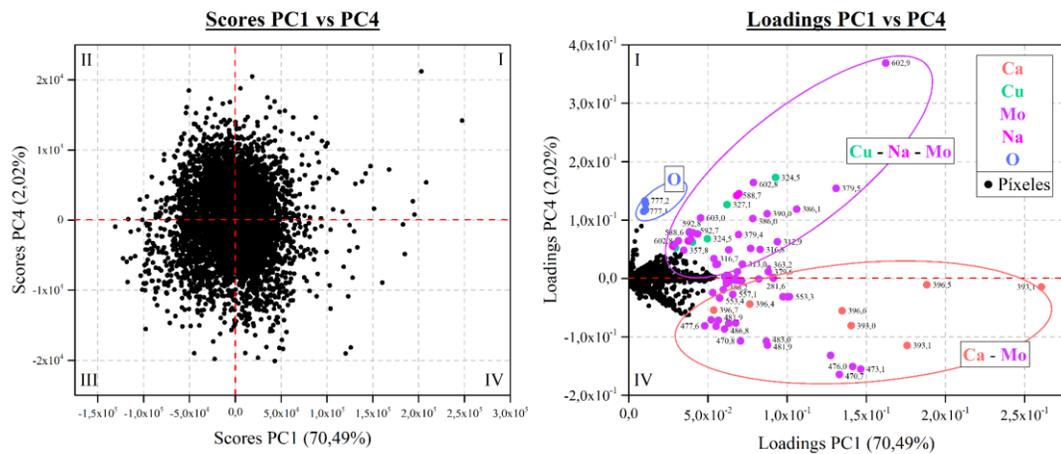


Figura A4.30. Scores y Loadings PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 3.

## C-MOLY 3

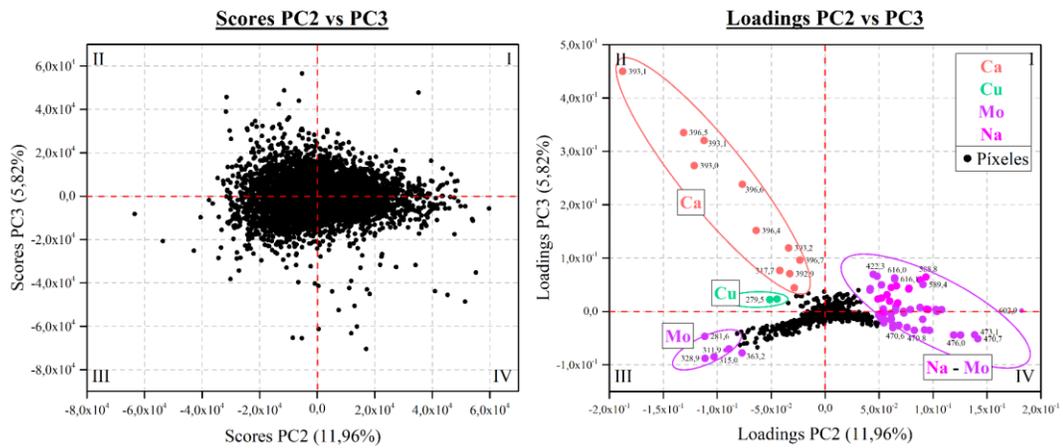


Figura A4.31. Scores y Loadings PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 3.

## C-MOLY 3

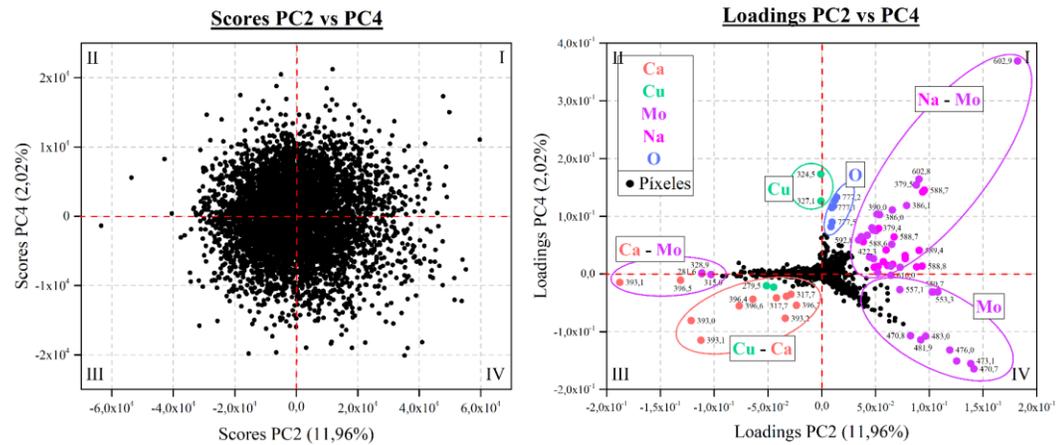


Figura A4.32. Scores y Loadings PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 3.

## C-MOLY 3

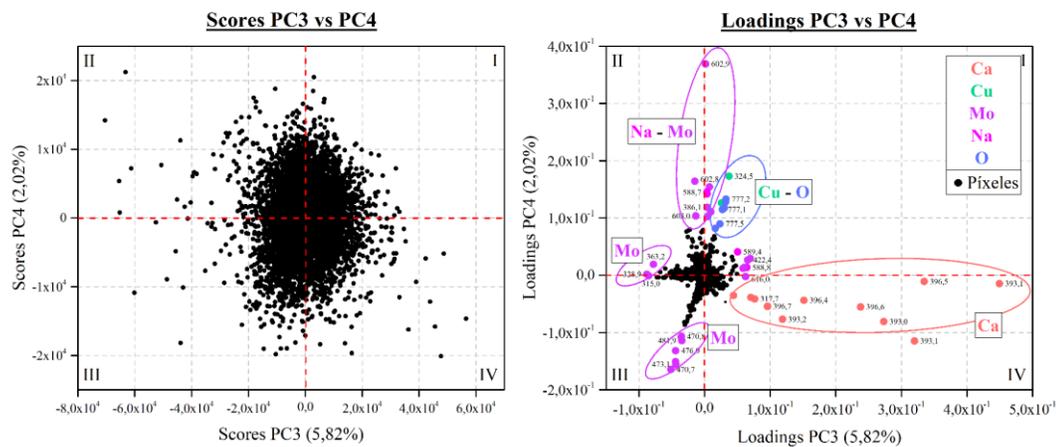


Figura A4.33. Scores y Loadings PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 3.

C-MOLY 4

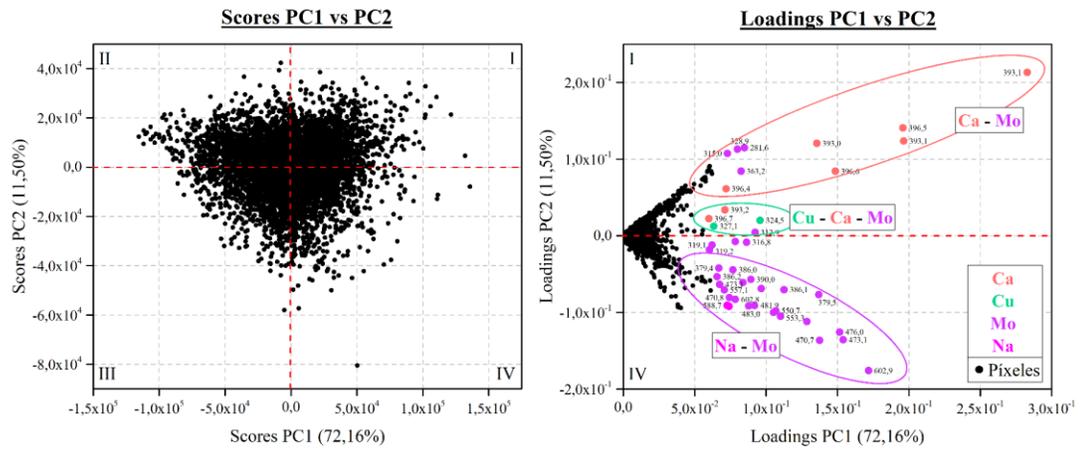


Figura A4.34. Scores y Loadings PC1 vs PC2 para la muestra C-MOLY 4.

C-MOLY 4

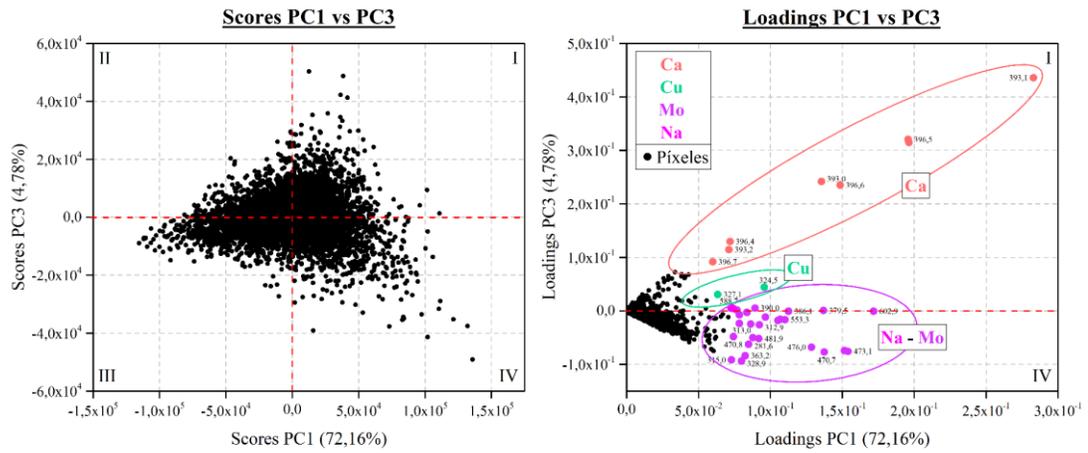


Figura A4.35. Scores y Loadings PC1 vs PC3 para la muestra C-MOLY 4.

C-MOLY 4

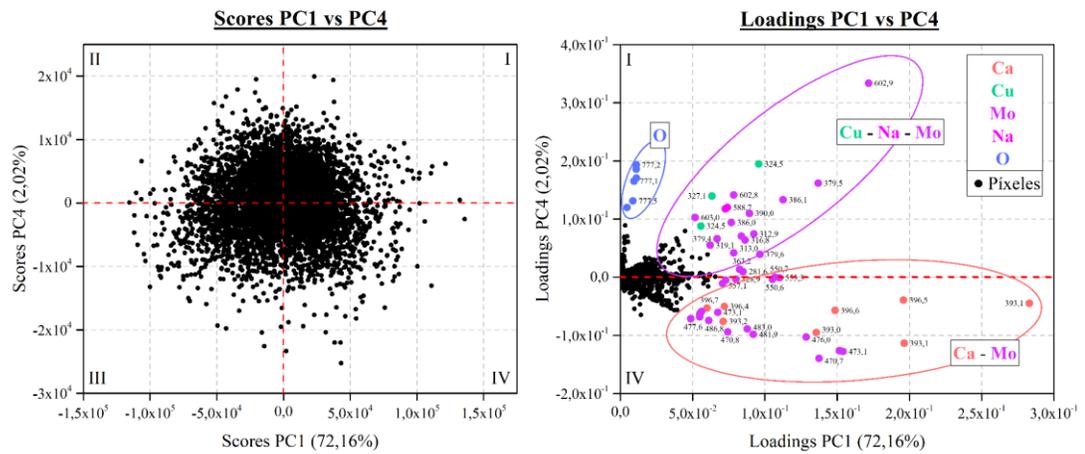


Figura A4.36. Scores y Loadings PC1 vs PC4 para la muestra C-MOLY 4.

C-MOLY 4

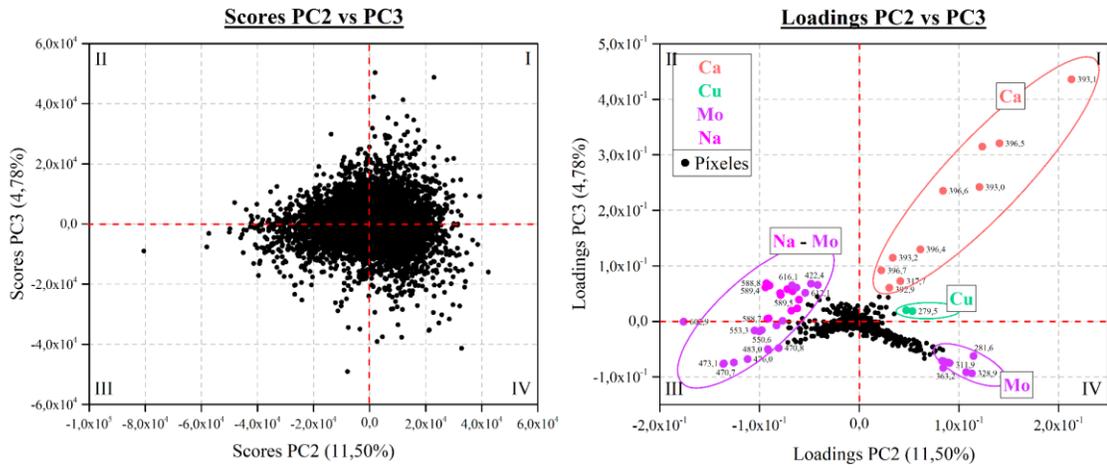


Figura A4.37. Scores y Loadings PC2 vs PC3 para la muestra C-MOLY 4.

C-MOLY 4

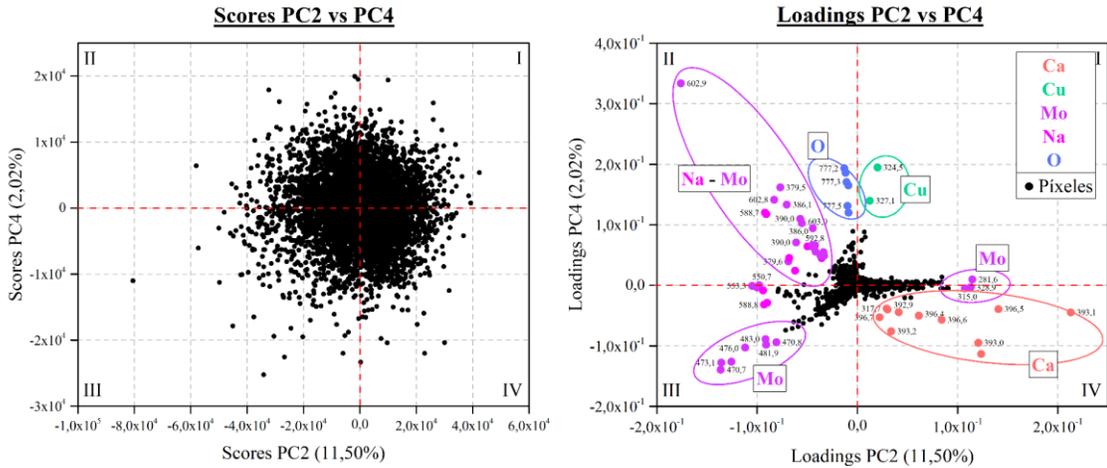


Figura A4.38. Scores y Loadings PC2 vs PC4 para la muestra C-MOLY 4.

C-MOLY 4

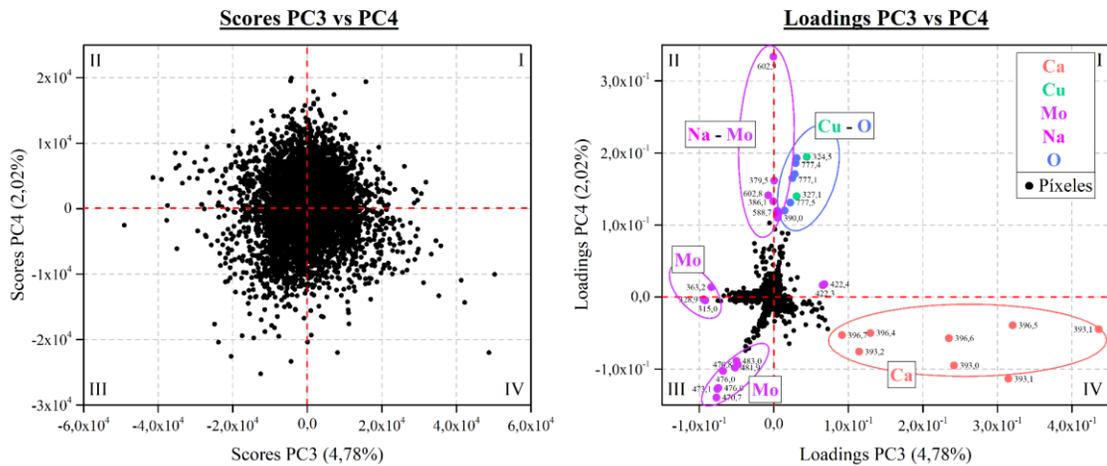
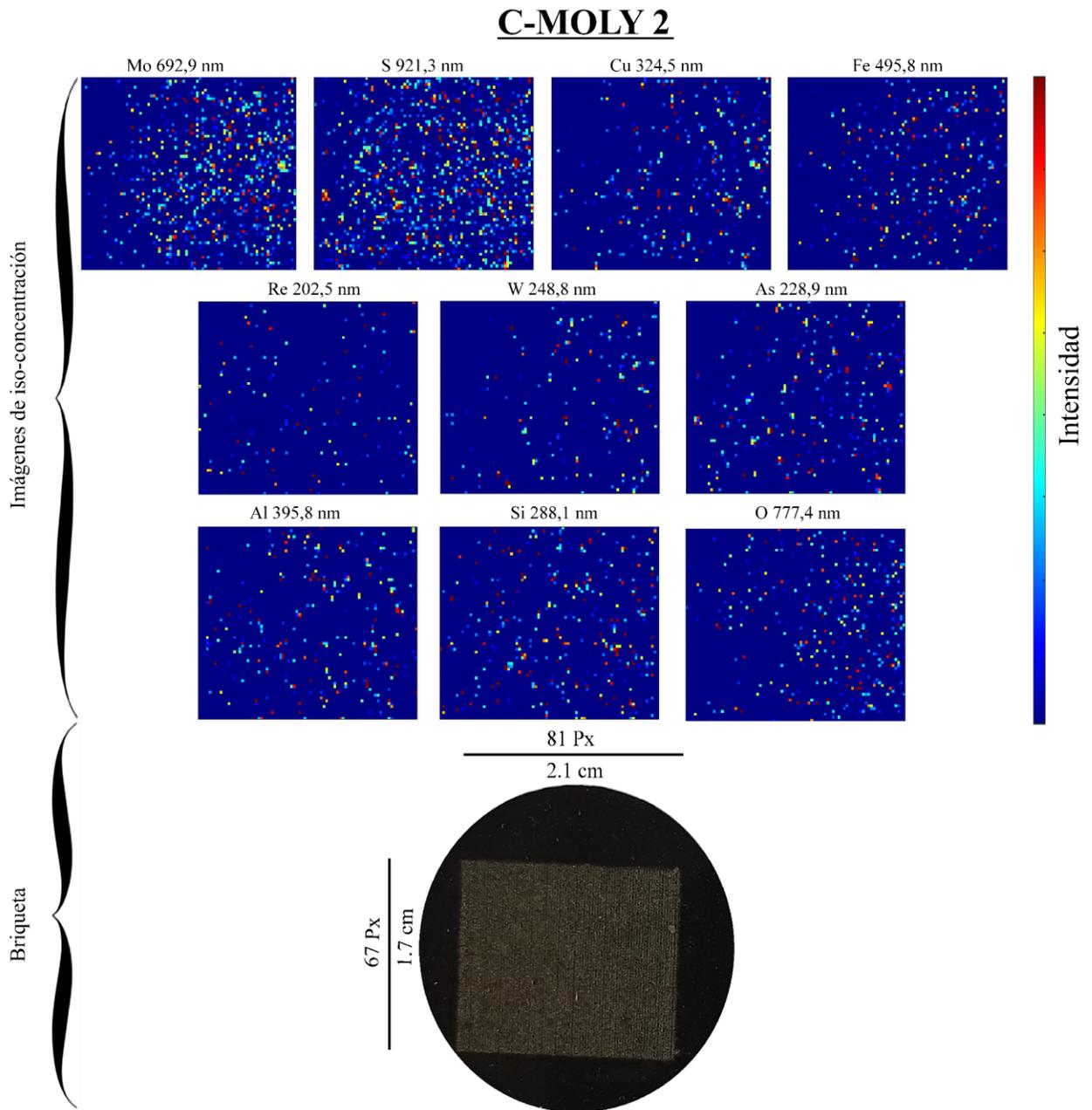
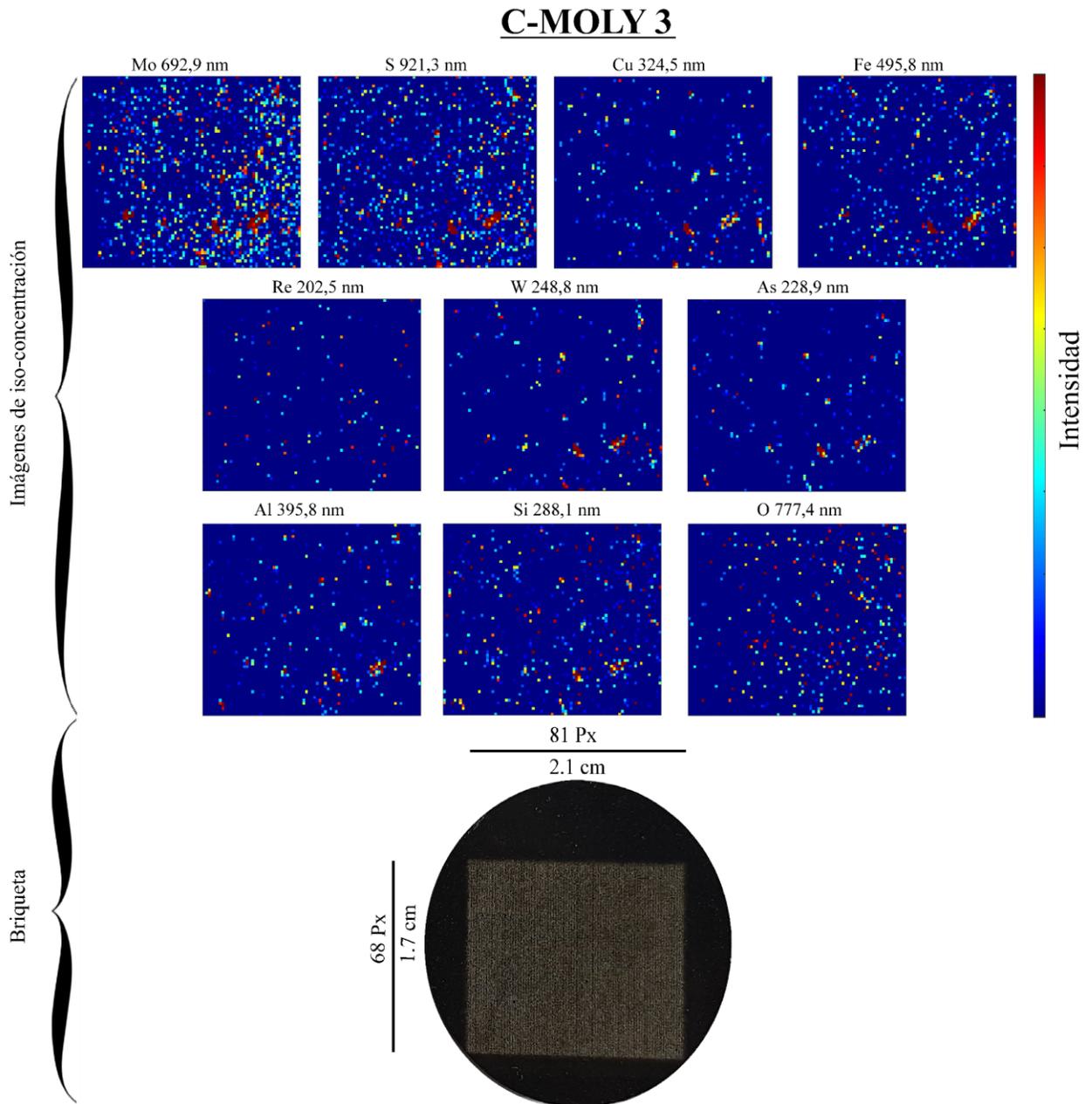


Figura A4.39. Scores y Loadings PC3 vs PC4 para la muestra C-MOLY 4.

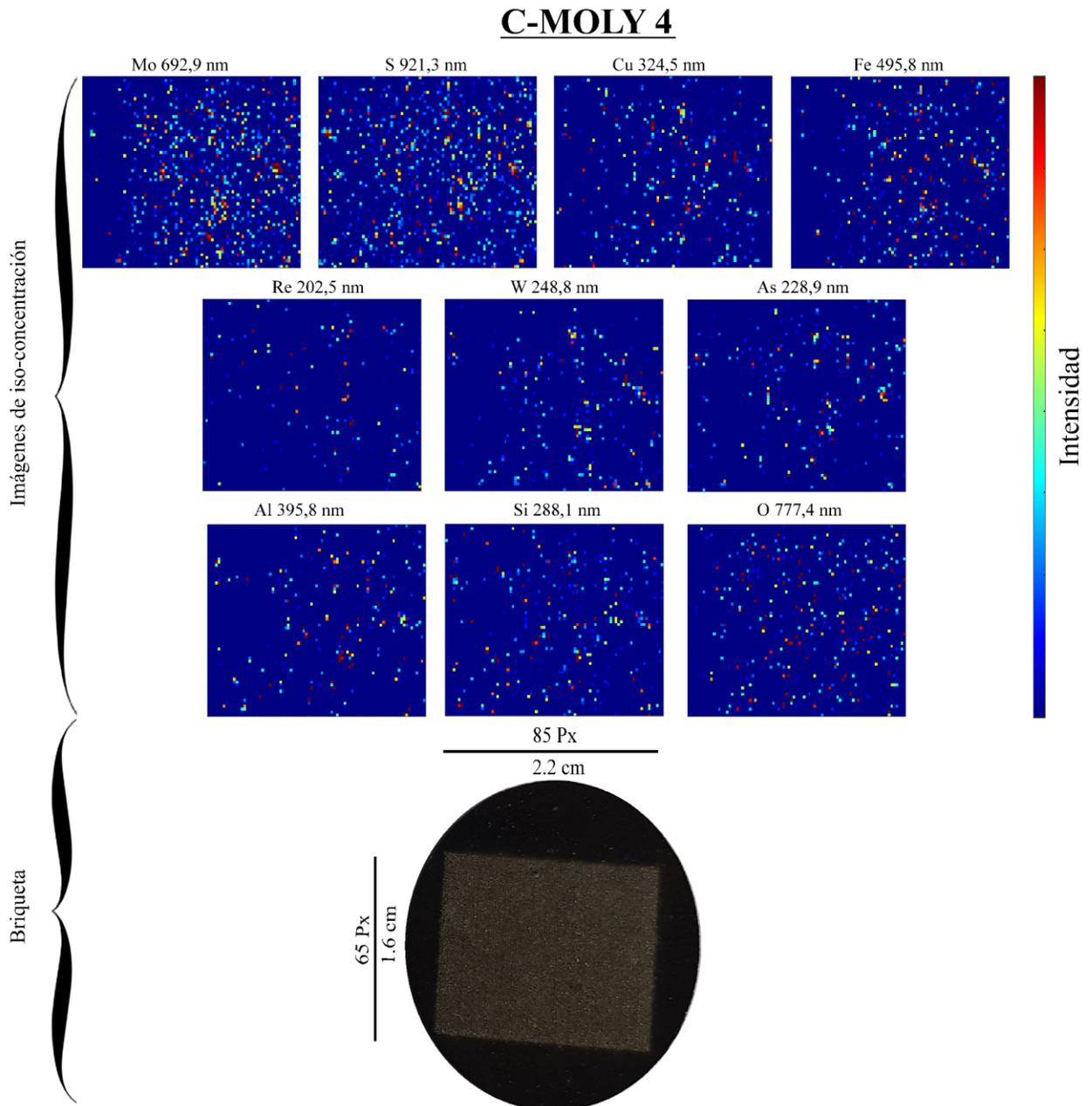
### 4.3 Imágenes de iso-concentración para muestras C-MOLY 2, C-MOLY 3 y C-MOLY 4



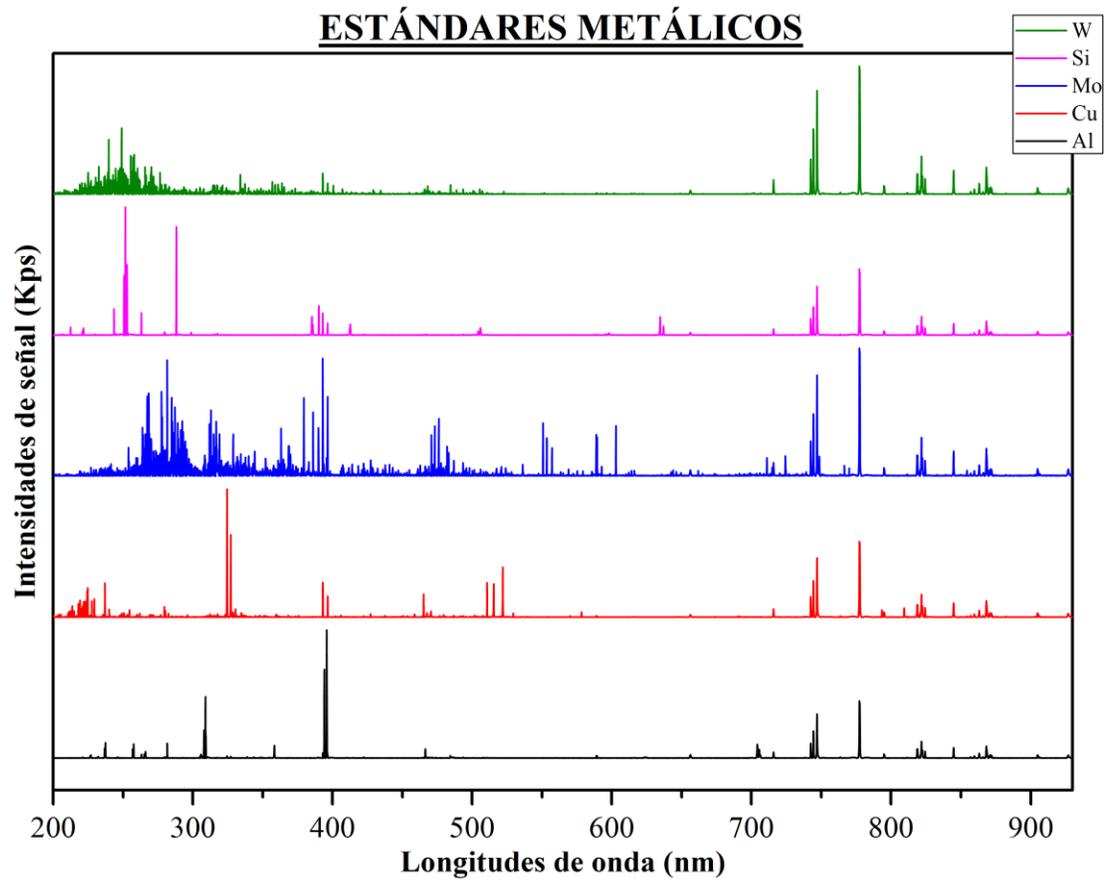
**Figura A4.40.** Imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio en la zona analizada de la muestra C-MOLY 2.



**Figura A4.41.** Imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio en la zona analizada de la muestra C-MOLY 3.



**Figura A4.42.** Imágenes de iso-concentración para los elementos de estudio en la zona analizada de la muestra C-MOLY 4.

**Anexo 5. Espectros de emisión de los estándares metálicos medidos por el equipo LIBS**

**Figura A5.1.** Espectros de emisión de los estándares metálicos (Al, Cu, Mo, Si, W) medidos por el equipo LIBS.