



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



**CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA DE
MENAS DE Ag EN VETAS EPITERMALES DE BAJA
SULFIDACIÓN APLICANDO LIBS EN MUESTRAS DE
TESTIGO DE SONDAJE. PROYECTO VIRGINIA,
SANTA CRUZ, ARGENTINA.**

Memoria para optar al Título de Geóloga

Catalina Alicia Lobos Zúñiga

Profesor Guía: Dr. Germán Enrique Velásquez Acosta

Profesor Co-Guía: Dr. Jonnathan Eduardo Álvarez Fuentes

Profesor Comisión: MsC. Abraham González Martínez

Concepción, 2024

5.2 Caracterización mineraloquímica de frontera mediante LIBS	49
5.3 Caracterización mineraloquímica de detalle mediante EPMA	52
5.4 Comparación de LIBS frente a técnicas convencionales	53
5.4 Proyecciones para LIBS	58
6. CONCLUSIONES	60
REFERENCIAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. 1. Necesidad acumulada de metales para la tecnología de energías limpias, hasta 2050, en relación con los recursos minerales mundiales	1
1. 2. Mapa de ubicación del Proyecto Virginia junto a la geología del Macizo del Deseado	6
2. 1. Ablación láser	14
2. 2. Diagrama esquemático de la configuración tradicional del equipo LIBS	17
3. 1. Fotografías en luz natural de las muestras de testigos de sondajes	21
3. 2. Configuración de equipo LIBS “in house”	22
3. 3. Fotografía en luz natural de las muestras de testigos de sondajes previo a la ablación, mostrando las zonas seleccionadas para el análisis LIBS	22
4. 1. Fotografía en luz natural del corte pulido transparente donde se observan los eventos de formación de la veta Julia Norte	25
4. 2. Microfotografías de los minerales observados en el microscopio óptico	27
4. 3. Microfotografías de las distintas texturas que presenta el cuarzo	28
4. 4. Microfotografías de granos de acantita y embolita en luz reflejada	29
4. 5. Cuadro paragenético de los minerales de mena y ganga de la veta Julia Norte	30
4. 6. Fotografías en luz natural de las muestras de testigos de sondajes posterior a la ablación	31
4. 7. Cubo hiperespectral asociado al espécimen T3, previo a la reducción de datos	32
4. 8. Espectros de emisión LIBS de estándares metálicos (Ag, Pb y Cl)	33
4. 9. Espectros por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés para la mineralogía de mena y ganga	35
4. 10. Espectros por LIBS, resaltando las señales más intensas de Ca, Na y K	36
4. 11. Gráfico de <i>scores</i> y <i>loadings</i> para los PC1 vs PC2 de la muestra T2	38
4. 12. Gráfico de <i>scores</i> y <i>loadings</i> para los PC1 vs PC3 de la muestra T2	39
4. 13. Gráfico de <i>scores</i> y <i>loadings</i> para los PC1 vs PC4 de la muestra T2	39
4. 14. Gráfico de <i>scores</i> y <i>loadings</i> para los PC2 vs PC3 de la muestra T2	40
4. 15. Cubo hiperespectral asociado al espécimen T3, posterior a la reducción de datos	41
4. 16. Espectro sumado de las muestras con sus variables reducidas ($\lambda = 443$)	42
4. 17. Área bajo la curva de las señales espectrales escogidas para cada elemento para T2	43
4. 18. Imágenes de distribución elemental para la muestra T2	44
4. 19. Microfotografías en luz reflejada, bajo nicoles paralelos (A) y cruzados (B), de minerales oxidados de Pb	47

5.	1.	Menas de Ag según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Ag (B)	54
5.	2.	Cuarzo según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Si y O (B)	56
5.	3.	Aluminosilicatos según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Si y Al (B) ..	56
5.	4.	Minerales de Fe según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Fe (B)	57
5.	3.	Fases de Pb según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Pb (B)	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página	
4.	1.	Señales más significativas de Ag, Pb y Cl según NIST y medición de estándares	33
4.	2.	Mineralogía de mena y ganga definida por descripción petrográfica, junto a sus elementos de interés	34
4.	3.	Varianza acumulada y explicada para cada factor a partir del análisis exploratorio de cada muestra	37
4.	4.	Selección de señales espectrales por cada elemento químico de interés	41
4.	5.	Concentración (en % en peso) de los elementos de interés: Ag, S, Cl y Br, en los minerales mena: acantita y embolita, obtenidas a partir de EPMA	46
4.	6.	Concentración (en % en peso) de los elementos de interés: Pb, Cl, As y P, en los minerales oxidados de Pb, obtenidas a partir de EPMA	46

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo		Página
1.	Análisis de Componentes Principales (PCA) para muestras T1 y T3	61
2.	Imágenes generadas por LIBS para las muestras T1 y T3	65
	2.1 Áreas bajo la curva	65
	2.2 Imágenes de distribución elemental	67

RESUMEN

La plata (Ag) es un elemento de gran importancia económica que se encuentra principalmente en depósitos epitermales, alojada en minerales como la plata nativa (Ag), acantita (Ag_2S) y embolita ($\text{Ag}(\text{Cl},\text{Br})$). Uno de los principales desafíos en la caracterización de depósitos minerales es determinar el modo de ocurrencia de los minerales mena de grano fino, cuya distribución suele ser irregular dentro de las vetas cordilleranas epitermales de Au y Ag; información fundamental para la optimización de los procesos geometalúrgicos. En este aspecto, la caracterización mineraloquímica permite determinar la ubicación del mineral de interés, junto a su concentración y modo de ocurrencia.

En la presente investigación, se busca caracterizar la química mineral de los minerales de mena y ganga presentes en la zona oxidada de una veta epitermal de baja sulfidación de Ag y Pb. Se realizó en primera instancia una caracterización mineralógica convencional, mediante microscopía óptica, en muestras de testigos de sondaje. Luego, la caracterización mineraloquímica se implementó mediante la técnica LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) combinada con EPMA (Electron Probe Micro-Analysis).

La caracterización mineralógica convencional identificó la presencia de acantita, embolita, cuarzo, aluminosilicatos, hematita, magnetita, goethita, coronadita y otras fases oxidadas de Pb sin diferenciar, junto a sus relaciones texturales; lo cual permitió establecer la secuencia paragenética del depósito, con por tres estadios de formación, *i.e.*, pre-mineralización, syn-mineralización primaria y secundaria.

De la caracterización mineralógica se determinaron los elementos de interés para el análisis LIBS, obteniéndose señales de plata (Ag), hierro (Fe), plomo (Pb), además de otros elementos contenidos en la matriz como el silicio (Si), aluminio (Al), calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K), manganeso (Mn) y oxígeno (O). Sin embargo, no se identificaron señales de cloro (Cl) ni azufre (S), lo cual se atribuye a su alta energía de ionización. Las señales obtenidas mediante LIBS se utilizaron para realizar un análisis de componentes principales (PCA), el cual permitió establecer relaciones mineraloquímicas de las muestras con sus minerales portadores. Con estos resultados, se generaron imágenes de distribución elemental, las cuales permiten estimar, de manera indirecta, la mineralogía presente en las muestras, destacando las regiones de interés (ROI), particularmente para el metal a explorar, *i.e.*, ROI-Ag. La caracterización mineral indirecta obtenida por LIBS es consistente con las especies identificadas por técnicas convencionales, incluyendo menas de Ag, cuarzo, aluminosilicatos, minerales de Fe y fases de Pb. Los análisis EPMA permitieron diferenciar con mayor precisión las menas de Ag (acantita y embolita) y las fases de Pb (sahlinita y piromorfita).

Desde un punto de vista geometalúrgico, los resultados obtenidos por la caracterización mineral y mineraloquímica destacan la importancia de conocer los modos de ocurrencia de las menas de Ag para optimizar las estrategias de recuperación, debido a los distintos grados de liberación que presentarían las menas, si están como inclusión mineral en cuarzo o en el borde de granos; además del tipo de flotación de menas mixtas: sulfuros y haluros.

Aunque LIBS presenta algunas limitaciones, como la dificultad para detectar elementos con alta energía de ionización, demostró ser una técnica altamente eficaz para la identificación de regiones de interés (ROI) en las muestras de testigos de sondaje, tal como ROI-Ag, contribuyendo a la optimización del logeo de sondajes, en términos de tiempo y precisión. Los resultados de este trabajo no sólo aportan al entendimiento de los procesos en la veta Julia Norte, sino que también destacan el potencial de LIBS para complementar técnicas tradicionales en la exploración mineralógica y sugieren mejoras para su aplicación futura.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La plata (Ag) es un metal considerado como crítico (*e.g.*, Grandell *et al.*, 2016), debido a su uso en varias aplicaciones tecnológicas, especialmente en las tecnologías de generación de energías limpias y la electrónica, dada su alta conductividad eléctrica. La creciente demanda de estas tecnologías proyecta un aumento significativo en la demanda de plata para el 2050 (Figura 1.1), siendo el metal con mayor proyección de consumo, en relación a su producción; lo que plantea desafíos para su suministro futuro y resalta la importancia del reciclaje y la innovación en métodos de exploración (Grandell *et al.*, 2016).

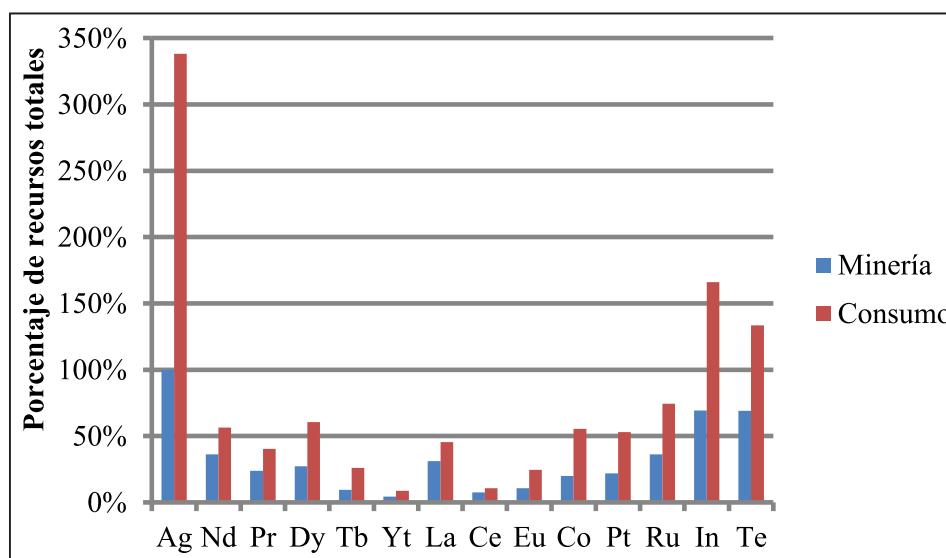


Figura 1.1 Necesidad acumulada de metales para el desarrollo de tecnologías para generar energías limpias, hasta 2050, en relación con los recursos minerales mundiales. Modificado de Grandell *et al.* (2016).

La plata es comúnmente extraída como subproducto, especialmente de los depósitos de plomo-zinc, cobre, y oro, encontrándose sus yacimientos ampliamente esparcidos a nivel internacional (Grandell *et al.*, 2016). Como principal fuente geológica de plata, se consideran los depósitos epitermales, como los principales yacimientos.

Los depósitos epitermales corresponden a una fuente importante de plata, contribuyendo con el 17% del aporte de la plata mundial (Liu *et al.*, 2024). En este contexto, Argentina es un importante productor de plata, ocupando el undécimo lugar en el mundo, en 2023; año en el que produjo

aproximadamente 910 toneladas de plata, lo que representa el 3,5% de la producción mundial (26000 toneladas; U.S. Geological Survey, 2024).

Los depósitos epitermales son importantes fuentes de oro y plata, que se forman en sistemas hidrotermales de alta temperatura, a profundidades menores de 1,5 km, gracias a la interacción entre la roca huésped con fluidos de temperaturas inferiores a 300 °C y salinidades moderadas a bajas (Chi *et al.*, 2018; Simmons *et al.*, 2005). Comúnmente, estos sistemas hidrotermales se desarrollan en asociación con magmatismo calcoalcalino a alcalino en arcos volcánicos (Simmons *et al.*, 2005).

En estos sistemas, la mineralización de metales preciosos se desarrolla en zonas de alta paleopermeabilidad, dentro de secuencias de rocas volcánicas formadas en los eventos de syn-mineralización. Las acumulaciones metálicas se encuentran en vetas con buzamientos pronunciados, formadas por dilatación y extensión, y tienden a albergar minerales menas de la más alta ley (Simmons *et al.*, 2005). La ebullición (separación de fases) y mezcla de fluidos son procesos eficientes que conducen a la precipitación de minerales de mena y ganga mediante cambios composicionales del fluido, como el pH y la solubilidad de minerales durante su evolución y la saturación de metales (Chi *et al.*, 2018). La ebullición, generada por cambios de presión del fluido, es un mecanismo importante para la precipitación de metales preciosos en depósitos epitermales, ya que causa variaciones físicas y químicas significativas debido a la separación de fases del fluido en: i) una fase líquida y enriquecida en metales como el Cu, conocida como salmuera, que puede originar depósitos de Cu tipo pórfidos y ii) una fase gaseosa, enriquecida en elementos como As, Au, Ag, que puede generar, en su ascenso hacia la superficie, depósitos tipo epitermal (Simmons *et al.*, 2005).

Según sus características de mineralización, asociaciones de alteración y química de fluidos, los depósitos epitermales pueden agruparse en alta sulfidación (HS: *High-Sulphidation*) y baja sulfidación (LS: *Low-Sulphidation*). Los primeros se caracterizan por asociaciones de cuarzo + alunita ± pirofilita ± dickita ± caolinita, se forman a partir de fluidos ácidos y oxidados y contienen principalmente menas de Au y Ag; mientras que los LS se caracterizan por asociaciones de alteración de cuarzo ± calcita ± adularia ± illita, los cuales además contienen minerales menas de

Au, Ag, Pb y Zn, y se forman a partir de fluidos casi neutros, compuestos principalmente de fluidos meteóricos, con un aporte marginal de fluidos magmáticos residuales (Chi *et al.*, 2018; Simmons *et al.*, 2005).

Existe una amplia variedad de minerales que pueden contener plata en su estructura cristalina, siendo los más comunes en depósitos epitermales: i) plata nativa (Ag), el mineral más puro en cuanto a su concentración de plata, ii) junto con la acantita (Ag_2S), un sulfuro de plata que contiene entre 81,89 % y 84,82 % en peso de Ag, con una pureza alta; iii) seguido por la pirargirita (Ag_3SbS_3) o proustita (Ag_3AsS_3), las cuales contienen 59,75 % y 65,41 % en peso de Ag, respectivamente; iv) además de la embolita ($\text{Ag}(\text{Cl},\text{Br})$), un haluro de plata que se encuentran en las zonas de oxidación y que contiene aproximadamente 68 % en peso de plata (Liu *et al.*, 2024). La embolita representa el haluro de plata más común en zonas de oxidación, pero también pueden encontrarse los extremos de la solución sólida como la clorargirita (AgCl), la bromargirita (AgBr) e incluso la iodargirita (AgI). Estos minerales pueden formarse con diversas texturas, modos de ocurrencia y asociaciones mineralógicas, reflejando la complejidad de los procesos hidrotermales.

1.2 Planteamiento del problema

Uno de los principales desafíos en la caracterización de los depósitos minerales es determinar el modo de ocurrencia de los minerales mena, además de la ley (contenido del metal de interés), los cuales son los principales insumos requeridos para determinar las reservas del depósito (*endowment*) y planificar los métodos de recuperación del metal de interés. Dentro de este escenario, la caracterización de los minerales de mena puede volverse más compleja cuando se trata de “menas de grano fino”, caso común para depósitos epitermales de Au y Ag; sumado a que la distribución de las menas de Au y Ag dentro de las vetas cordilleranas no es uniforme, sino más bien puntual, o lo que se conoce como “efecto pepita”. Por esto, es necesario investigar de manera precisa y cuantitativa dónde se encuentran los minerales mena, junto a su modo de ocurrencia y distribución dentro de las vetas cordilleranas, información que permite determinar el grado de liberación de esta mena en interés y así proponer procesos geometalúrgicos más eficientes.

Sumado a esto, los metales de interés se podrían encontrar en zonas oxidadas del depósito, donde la plata liberada durante la meteorización migra progresivamente, gracias a soluciones ácidas hasta

las partes superiores de la zona de sulfuros subyacente (Sillitoe, 2007). Los procesos de oxidación traen como consecuencia que la mineralogía inicial correspondiente a sulfuros de Pb y Ag, sea transformada en varios otros minerales, tales como sulfatos de plomo, (oxi-hidroxi) cloruros (pseudoboleíta, cumengeíta), clorocarbonatos (fosgenita), cloroyodatos (seeligerita), clorofosfatos (piromorfita), cloroarsenatos (mimetita), cerusita, junto haluros de plata (embolita, clorargirita, bromargirita, iodargirita) y de plomo (boleíta) dentro de las posibilidades (Arfè *et al.*, 2016; Sillitoe, 2007; Páez *et al.*, 2013).

Por esto, es fundamenta llevar a cabo una adecuada caracterización de las fases minerales, tomando así relevancia la caracterización mineraloquímica, la cual permite conocer de manera precisa la composición química de una fase mineral, en lugar de la composición química de la muestra total. Esta diferencia, entre la mineraloquímica y los análisis químicos en muestra total, permite evaluar “in situ” dónde se encuentra el mineral de interés (mena), cuánto hay de este (ley) y su modo de ocurrencia dentro del depósito mineral. Esto, a partir de la determinación de la composición química in situ de una fase mineral, con la microsonda electrónica (EPMA) como técnica de referencia. Este método es utilizado para determinar y cuantificar los elementos químicos que componen una fase mineral, siendo un análisis con una alta resolución espacial y precisión (Castellanos y Ríos, 2005). Sin embargo, a pesar de ser un método altamente preciso, se encuentra limitado principalmente por el tamaño de resolución espacial del análisis, que es de pocos micrómetros ($\sim 5 \mu\text{m}$), y por la necesidad de un ambiente controlado para su realización, junto a una minuciosa preparación previa de las muestras (Pochon *et al.*, 2020). Así, estas limitaciones afectan sobre todo en el caso de la caracterización en muestras de sondaje, ralentizando el proceso de análisis y la obtención de resultados, especialmente durante las etapas de exploración, donde se requieren tiempos de respuesta acotados que ayuden a la toma de decisión.

Tomando en consideración lo antes mencionado, en la presente investigación se evalúa la viabilidad de identificar y caracterizar la química mineral de especies minerales, de zonas oxidadas de una veta cordillerana de Ag y Pb, utilizando la técnica de frontera Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS), en muestras de sondajes. Esta metodología permite obtener una composición mineraloquímica multielemental, in situ, sin necesidad de preparar las muestras para el análisis, lo que facilita y acelera la descripción mineralógica indirecta de las muestras, y además puede detectar

elementos ligeros (Harmon *et al.*, 2019; Pochon *et al.*, 2020; Rossi *et al.*, 2014), lo cual podría ser relevante para este estudio.

De esta manera, se sostiene la hipótesis de que la técnica analítica LIBS permite una caracterización química mineral, facilitando así la caracterización del modo de ocurrencia tanto de minerales mena de Ag, como minerales asociados de interés.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Caracterizar la química mineral de los minerales de mena y ganga presentes en la zona oxidada de la veta epitermal de baja sulfidación Julia Norte, mediante la técnica LIBS.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar mineralógicamente la zona oxidada de la veta en estudio, estableciendo la secuencia paragenética para los minerales de mena y ganga, su modo de ocurrencia y relaciones texturales.
- Caracterizar la química mineral de las muestras de sondaje en estudio, mediante LIBS.
- Desarrollar una caracterización mineralógica indirecta a partir de los datos de química mineral.
- Comparar los resultados de la caracterización mineralógica operacional, con la caracterización por LIBS.

1.4 Caso de Estudio

Para la presente investigación se toma como caso de estudio el Proyecto Virginia, ubicado en el sector noroccidental de la región morfoestructural denominada Macizo del Deseado, ubicada en la Provincia de Santa Cruz, Patagonia Extra-Andina, Argentina (Figura 1.2). Esta región corresponde a una importante provincia metalogénica de Au-Ag, con mineralización epitermal de baja sulfidación, esencialmente vetiforme. Estas áreas mineralizadas se encuentran asociadas al volcanismo ácido jurásico del Grupo Bahía Laura, cuyo magmatismo, vinculado a fenómenos extensionales, favoreció a la concentración y depositación de Au y Ag (Mugas *et al.*, 2021; Páez *et al.*, 2013).

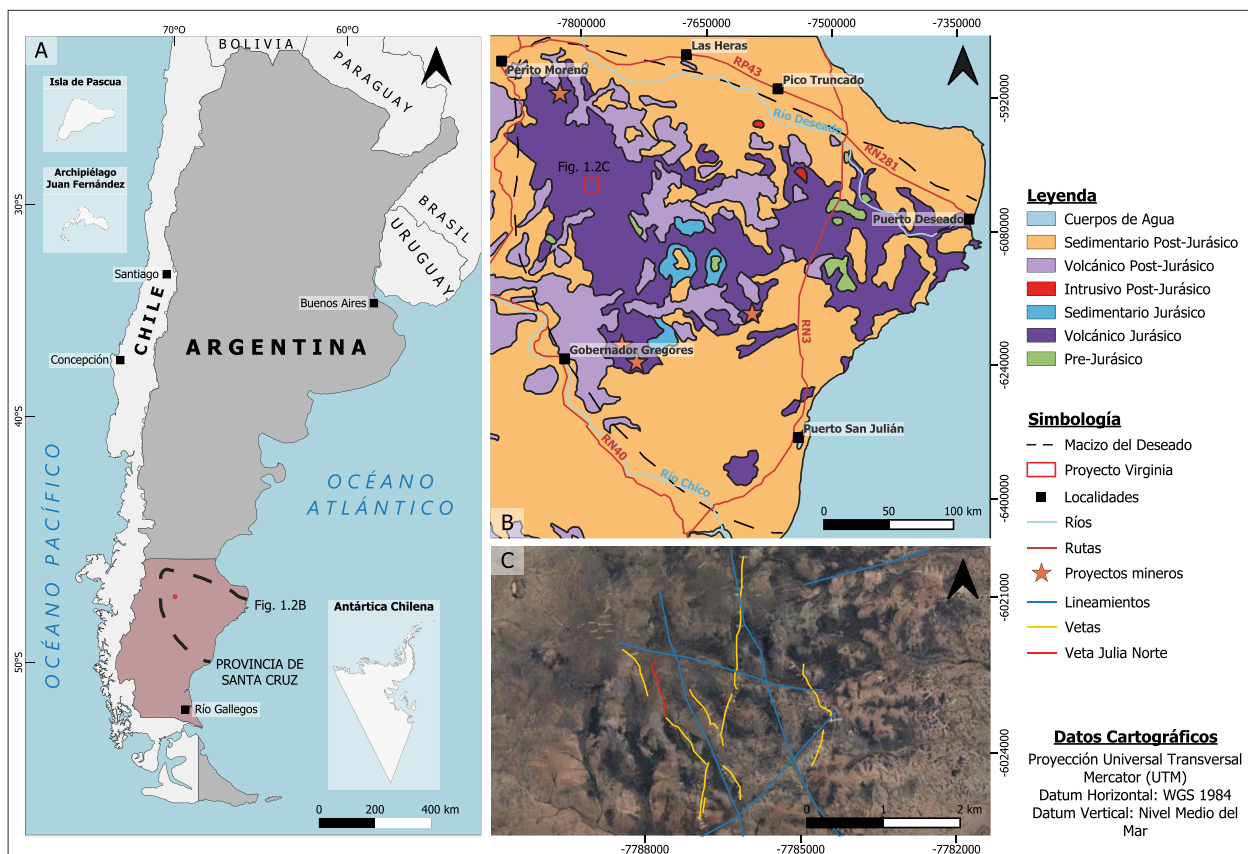


Figura 1.2 Mapa de ubicación del Proyecto Virginia junto a la geología del Macizo del Deseado. Geología basada en Páez *et al.* (2016).

Las muestras que serán estudiadas fueron seleccionadas de testigos de sondajes realizados a una veta de cuarzo: veta Julia (Figura 1.2C), formada en un ambiente epitermal LS, localizada en el sector central del proyecto, la cual fue emplazada cortando rocas volcánicas ácidas del Jurásico medio, correspondientes a la Formación Chon Aike (Páez *et al.*, 2013). Estas vetas se encuentran asociadas a mineralización de Ag, cuyos valores reportados varían entre 300 y 1000 g/t, con valores aislados que superan los 6000 g/t, donde el principal mineral de mena reportado corresponde a acantita (Ag_2S), junto a minerales de Pb (galena, cerusita), hematita y sílice como principales minerales de ganga (Luna *et al.*, 2017).

Los *hot spots* que dieron lugar a las efusiones volcánicas jurásicas son probablemente los que movilizaron los flujos hidrotermales circulantes a través de los sistemas de fallas y diaclasas regionales. Estas soluciones hidrotermales, en gran parte de origen meteórico, son los responsables de transportar la plata por complejos sulfurados en forma de $\text{Ag}(\text{HS})^-$ (Schalamuk *et al.*, 1999).

Además, es debido a la ebullición de estos fluidos que se producen zonas de vetillas de cuarzo con textura bandeada y mineralización de Au, Ag, Pb y/o Zn (Simmons *et al.*, 2005).

Esta provincia metalogénica presenta numerosos yacimientos explorados de áreas mineralizadas con metales preciosos y/o alteradas hidrotermalmente en épocas jurásicas. Desde el 2000, ha producido más de 100 millones de onzas de plata a partir de 6 minas: Cerro Vanguardia, Martha, Manantial Espejo, San José, Lomada de Leiva y Cerro Negro, las cuales, junto a más de 50 proyectos epitermales en diversas etapas de exploración, documentan el importante potencial económico de la región (Mugas *et al.*, 2021). El Proyecto Virginia ha reportado reservas estimadas de 11.7 millones de onzas indicadas (con una ley promedio de 357 g/t Ag) y 7.9 millones de onzas inferidas (con una ley promedio de 184 g/t Ag), donde 6.682 oz provienen de la veta Julia Norte, con una ley promedio de 477 g/t, considerando las reservas estimadas indicadas e inferidas (Mirasol, 2023).

1.5 Antecedentes de caracterización mineraloquímica en depósitos epitermales

Diversos estudios de caracterización mineraloquímica se han realizado a lo largo de los años en depósitos epitermales. Por ejemplo, Dalm y Buxton (2016) analizaron un conjunto de muestras de Au-Ag mediante LIBS para investigar si esta técnica analítica se puede utilizar para distinguir entre mineral económico y subeconómico, ya sea mediante la detección directa de estos elementos o el uso de otros elementos como indicadores. Al aplicar un análisis de componentes principales al conjunto de datos de LIBS, descubrieron que se puede utilizar para distinguir muestras sin valor económico. Esto sugiere que un sistema LIBS en línea podría ser utilizado para monitorear el valor económico de los minerales epitermales de Au-Ag, usando la mineralogía de alteración como indicador indirecto. Por ejemplo, los autores mencionados proponen una relación entre la intensidad del *peak* de Na/Al en los espectros LIBS, provenientes de minerales de alteración, y el grado de Au de las muestras.

Luego, Permuy *et al.* (2016) estudiaron las características mineralógicas, texturales y de fluidos del sistema de vetas Marianas-San Marcos, ubicado en el Macizo del Deseado, el cual ofrece una interesante perspectiva sobre la formación de depósitos epitermales de metales preciosos en ambientes geotérmicos del Jurásico. Mediante el uso de Ablación Láser Acoplada Inductivamente

a Plasma por Espectrometría de Masa (LA-ICP-MS) se pudo determinar la concentración de elementos trazas como Pb, Zn, Na, K, As, Sb, y Ca en inclusiones fluidas hospedadas en cuarzo, permitiendo identificar zonas enriquecidas en metales preciosos, como Au-Ag, lo cual contribuyó al desarrollo de un modelo geológico y de mineralización para el sistema de vetas en estudio, ayudando a entender la evolución de los fluidos y la precipitación de metales en este entorno epitermal LS de Au-Ag. Si bien en este estudio se realizaron análisis *in situ*, los mismo estuvieron destinados al análisis del fluido, más que la fase mineral.

Por otro lado, Mugas *et al.* (2021) caracterizaron en detalle las estructuras mineralizadas del yacimiento Cerro Moro, ubicado en el Macizo del Deseado, basándose en asociaciones minerales, texturas características y relaciones de corte y relleno. Para esto, utilizaron la microsonda electrónica (EPMA), para caracterizar la composición química de los minerales presentes en las muestras, revelando composiciones estándar con concentraciones minoritarias de Ag y Au en cuarzo, pirita, calcopirita y bornita, lo que permitió entender la composición mineralógica y génesis de los depósitos de Au-Ag, contribuyendo significativamente a la interpretación de los procesos hidrotermales y de mineralización en el sistema de vetas de Cerro Moro.

Por último, Liu *et al.* (2024) utilizaron mineralogía automatizada TIMA (TESCAN *Integrated Mineral Analyzer*) en conjunto de microsonda electrónica (EPMA) para investigar de manera cuantitativa los modos de ocurrencias y la distribución de los minerales portadores de plata, obteniendo que más del 90% de plata en el yacimiento estudiado se encuentra principalmente en argentita y plata nativa, con tamaños entre 10 y 50 μm , mientras que una pequeña proporción de plata se produce como microinclusiones en calcopirita, pirita y/o esfalerita.

A pesar de los recientes avances enfocados en caracterizar la mineraloquímica de minerales menas de Ag y de ganga asociados en los depósitos epitermales, de acuerdo con los antecedentes revisados, no hay estudios que aborden la caracterización mineraloquímica de minerales formados en la zona de oxidación, lo cual representa el propósito de este estudio.

1.6 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, con apoyo de los proyectos FONDECYT 11230695 – 1231470, financiados por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), Chile.

Este trabajo de memoria está enmarcado en el Proyecto de Investigación Aplicada: **“Exploración “in-situ” de Ag en muestras de testigos de sondajes del Proyecto Virginia, Provincia de Santa Cruz, Argentina”**, Fase 1: 2023-2024, realizado entre el Instituto GEA y la Empresa Mirasol Resources LTD.

El tema de investigación desarrollado en esta memoria fue propuesto en colaboración con el geólogo senior Richard Soto, contraparte científico-técnico de la industria minera Mirasol LTD.

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento al profesor Germán Velásquez, quien confió en mí este tema de memoria y me brindó su constante apoyo y orientación durante este periodo. Sin duda, su experiencia y compromiso fueron determinantes para el éxito de este trabajo. Asimismo, deseo extender mi gratitud al profesor Jonnathan Álvarez, cuya guía y paciencia fueron invaluable a lo largo de este proceso.

También quiero agradecer al Departamento de Ciencias de la Tierra por proporcionarme las herramientas y el conocimiento necesarios para mi formación académica. A los docentes, cuyas valiosas enseñanzas me impulsaron a crecer, y en especial a quienes me dieron la oportunidad de ser ayudante en sus asignaturas, experiencia que significó un gran aprendizaje. A los funcionarios del Departamento, por su calidez, disposición y apoyo constante durante estos años de carrera.

Agradezco profundamente a mi familia, quienes con su amor incondicional y confianza en mí han sido un pilar fundamental a lo largo de este camino. A mi mamá Marisole, por ser mi mejor amiga,

y a mi papá Carlos, por siempre impulsar mis sueños. Gracias a ambos por enseñarme el valor del esfuerzo, por su paciencia y por siempre recordarme que soy capaz de alcanzar mis metas. Este logro no habría sido posible sin su amor y compañía. A mi hermana Carla, por siempre estar para mí, a mi abuela Alicia, por entregarme todo el amor del mundo, y a mi abuelo Daniel[†], cuya memoria y amor por el aprendizaje dejaron una huella imborrable en mi vida.

A mis amigos de la universidad, gracias, guatones, por las risas, los llantos, el cariño y todas las experiencias compartidas. Cada uno de ustedes ha hecho este recorrido más ameno y significativo. En especial a mis amigas Katherina, Javiera Pedreros y Javiera Pérez, gracias por siempre estar a mi lado, brindándome apoyo en los momentos difíciles y regalándome recuerdos que atesoraré toda la vida. A Joaquín[†], por todas las risas y los momentos inolvidables que compartimos, tu recuerdo siempre estará conmigo. A Diego y Adán, gracias por su amistad y por compartir conmigo sus conocimientos de manera generosa y desinteresada. Gracias a todas las personas con quienes me crucé en este camino y que creyeron en mí incluso cuando yo no lo hice, contribuyendo con palabras de aliento y experiencias que marcaron este periodo de mi vida.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecerme a mí. Por la dedicación, el esfuerzo y la perseverancia que puse en cada etapa de este camino. Por no rendirme y por aprender a creer en mis propias capacidades. Este logro es también el resultado de mi compromiso y determinación, y me enorgullezco de haber llegado hasta aquí.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Caracterización mineral convencional en la industria minera

La caracterización mineral tiene una relevancia fundamental en la industria minera desde la exploración hasta el procesamiento mineral, ya que permite identificar los minerales de ganga y mena, información esencial para evaluar el potencial económico del depósito (*metal endowment*) y realizar la planificación minera (explotación y procesamiento). Además, ayuda a controlar la calidad de las operaciones mineras y el monitoreo de las condiciones del yacimiento. La hoja de ruta para la caracterización mineral incluye:

2.1.1 Descripción Visual

La primera etapa para llevar a cabo la caracterización mineral en la industria minera consiste en la descripción visual de las muestras, tales como los testigos de sondaje, lo que se conoce como logeo de sondaje. Este proceso es fundamental porque permite una identificación inicial de los minerales presentes, tanto la ganga, como la mena, que contienen los elementos de interés económico, además de las principales estructuras y relaciones texturales. La descripción visual proporciona información relevante sobre la litología y contexto geológico del área estudiada, esencial para planificar la extracción y el procesamiento de los recursos minerales. La descripción detallada de los minerales de mena es de suma importancia para evaluar el potencial económico del yacimiento, ya que permite estimar la cantidad y calidad de los recursos disponibles. Para avanzar en la caracterización, es necesario seleccionar muestras que puedan ser analizadas a una escala de observación más detallada, como lo es la microcopia óptica.

2.1.2 Microscopía Óptica

Dentro de la industria minera, la microscopía óptica es ampliamente utilizada para estudiar a mayor detalle las muestras, tanto en cortes transparentes, pulidos y briquetas, de secciones representativas de los testigos. Esta técnica permite visualizar las diversas especies minerales presentes, con el fin de poder determinar su porcentaje en volumen dentro de la muestra, en conjunto con sus texturas y ocurrencias. Este análisis puede llevarse a cabo mediante luz transmitida y reflejada, dependiendo de la naturaleza del mineral que se observe. La primera es utilizada para identificar minerales transparentes, como el cuarzo, en cortes transparentes y la segunda sobre minerales opacos, ya sea en cortes transparentes pulidos o en briquetas. Cuando existen fases minerales de interés que no

pueden ser reconocidas, se puede focalizar la escala de observación con un microscopio electrónico de barrido.

2.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) corresponde a una técnica no destructiva que permite el análisis multielemental semicuantitativo y la adquisición de imágenes en falso color (escala de grises), en modo de electrones retrodispersados, con una resolución espacial a escala micrométrica (Chew *et al.*, 2021; Kuisma-Kursula, 2000). Puede utilizar dos posibles medios por los que separa los rayos X: los EDS (espectrómetros de dispersión de energía) clasifican los rayos X en función de su energía, mientras que los WDS (espectrómetros de dispersión de longitud de onda) lo hacen en función de sus longitudes de onda. Un sistema detector WDS tiene límites de detección en el nivel de 10s de ppm y una resolución espectral en un orden de magnitud superior a la de EDS, por lo cual es considerado como un método inicial del microanálisis elemental (Chew *et al.*, 2021). Adicionalmente, las imágenes en modo de electrones retrodispersados (BSE), son idóneas para la descripción mineral detallada.

En cuanto a sus ventajas, necesita un pequeño tamaño de muestra ($<1 \text{ mm}^3$) y tiene una resolución espacial a escala micrométrica. Sin embargo, se encuentra limitada en cuanto a la preparación de la muestra, la cual requiere elaboración de cortes transparentes pulidos y posterior recubrimiento de la superficie (carbonizado o metalizado) para mejorar la conductividad, y, además, presenta poca sensibilidad a los elementos trazas y a los elementos más ligeros que el sodio (Kuisma-Kursula, 2000).

2.2 Caracterización mineraloquímica de frontera en la industria minera

La caracterización mineraloquímica, o química mineral, corresponde al estudio de la composición química de los minerales, a partir de la determinación de los elementos químicos, mayoritarios, minoritarios y trazas, presentes en los minerales, así como sus proporciones y distribución en la estructura cristalina. Es fundamental en la industria minera principalmente para la exploración minera, ya que permite conocer de manera precisa la mineralogía de mena, junto al modo de ocurrencia de metales de interés (*e.g.*, metales visibles e invisibles), entregando información base para el estudio de la formación y evolución de un depósito mineral. La técnica analítica por

excelencia para llevar a cabo una caracterización mineraloquímica corresponde a la Microsonda Electrónica (EPMA); y cuando los límites de detección para ciertos elementos son inferiores a las prestaciones de la microsonda electrónica, se pueden utilizar otras técnicas basadas en la ablación láser, como son Ablación Láser Acoplada Inductivamente a Plasma por Espectrometría de Masa (LA-ICP-MS) y Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS).

2.2.1 Microsonda Electrónica (EPMA)

La microsonda electrónica (EPMA: *Electron Probe Micro-Analysis*) es una técnica de gran precisión y sensibilidad, no destructiva, la cual permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de sustancias sólidas a escala micrométrica (Castellanos y Ríos, 2005). Comúnmente, es utilizada para determinar el contenido de elementos mayoritarios y varios elementos minoritarios, y, dependiendo del equipo y materiales de referencia, algunos elementos en concentraciones trazas (Liu *et al.*, 2023). La técnica consiste en bombardear un fino haz de electrones dirigido sobre un espécimen, con el fin de medir la longitud de onda e intensidad de los rayos-X emitidos, de los electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los rayos-X generados son detectados por espectrómetros dispersores de longitud de onda, obteniendo así un análisis cualitativo y cuantitativo (Castellanos y Ríos, 2005).

A pesar de tener una buena resolución espacial y ser altamente preciso, estos análisis se ven limitados por sus límites de detección relativamente altos, comúnmente cientos a miles de ppm, además de los altos costos de análisis y el tiempo necesario para el preprocesamiento en el laboratorio (Liu *et al.*, 2023; Pochon *et al.*, 2020). Además, presenta una menor sensibilidad para los elementos que presentan un número atómico entre 5 y 10, por lo que el H, He y Li no son detectados (Castellanos y Ríos, 2005). También, su alta precisión está basada en una resolución espacial muy pequeña, lo cual transforma el análisis en un dato puntual.

2.2.2 Ablación Láser

La ablación láser corresponde al proceso mediante el cual el pulso láser interactúa con un sólido, rompiendo sus enlaces químicos, resultando en la generación de un plasma más una remoción de material, desde la superficie de la muestra, idealmente mientras se minimiza la fusión y alguna otra reacción termal en el sitio de ablación (Chew *et al.*, 2021).

El funcionamiento de este proceso (Figura 2.1) comienza con un láser pulsado que se enfoca sobre la superficie de la muestra (1), donde la energía de radiación se acopla localmente en el material (2), el cual comienza a evaporarse (3). Dentro de este vapor de material y de la atmósfera gaseosa circundante se genera un plasma (4), que provoca la excitación de los constituyentes del material y a su emisión espontánea de radiación; también se genera la liberación de nano partículas del material ablacionado. Luego, en condiciones atmosféricas, el plasma decae y emite una radiación específica y distintiva para cada elemento (5-7), la cual es detectada por un espectrómetro y se resuelve espectralmente; mientras que las partículas pudieran ser transportadas a un espectrómetro de masa, siempre y cuando la ablación se lleve a cabo en un ambiente controlado. En el caso de los sólidos ablacionados, se forma un cráter en el sitio impactado por el láser, el *spot* (punto de láser) (8) (Noll, 2012).

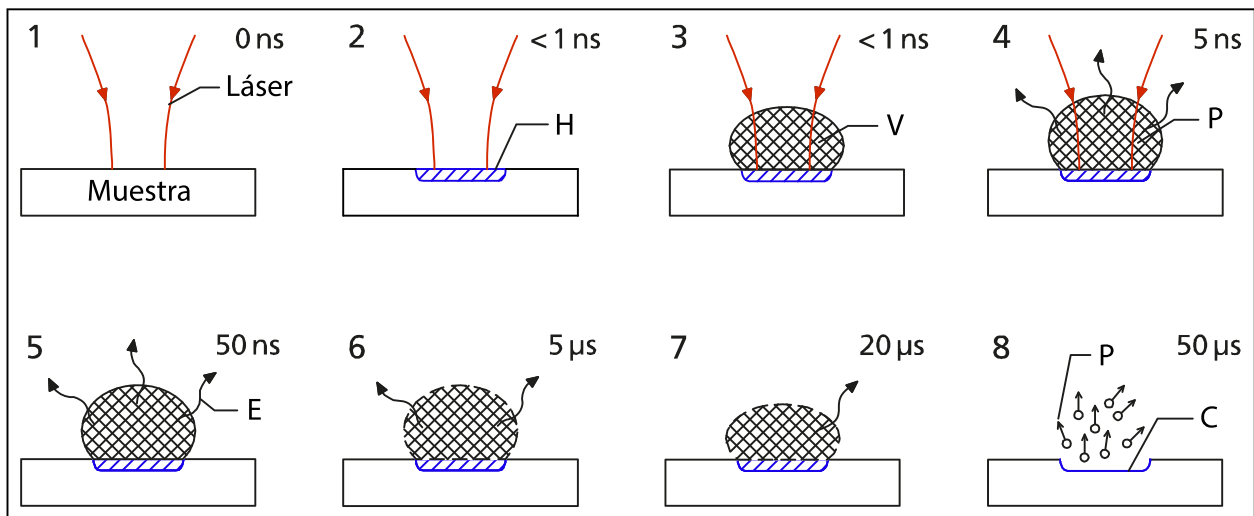


Figura 2.1 Ablación láser. H: región de deposición de energía, V: vapor del material, P: plasma, E: emisión específica del elemento, P: partículas, C: cráter. Modificado de Noll (2012).

a. Láser

El láser corresponde a un dispositivo que emite luz monocromática, coherente y unidireccional, a través de un proceso de amplificación óptica, basado en la emisión estimulada de radiación electromagnética, lo cual lo convierten en una herramienta versátil y valiosa en muchas áreas de la tecnología y la ciencia. Las ventajas del láser en las tecnologías analíticas son la medición sin contacto, la gran flexibilidad y las altas velocidades de medición. Debido a estas características,

los métodos y aplicaciones de análisis por ablación láser han experimentado un desarrollo dinámico durante los últimos años (Noll, 2012).

b. Plasma

La generación de plasma comienza mediante el impacto de un láser de alta intensidad hacia la superficie de una muestra (sólido, líquido o gas), la cual absorbe la energía, que es rápidamente convertida en calor, resultando en vaporización de la muestra (ablación), de menos de 1 mg del material, cuando su temperatura alcanza el punto de ebullición, donde el vapor es atomizado e ionizado. El proceso de ablación da lugar a un plasma, de alta temperatura, donde los átomos liberados se excitan y permanecen en un estado ionizado, generando una onda de ruido. A medida que el plasma se expande y enfría, ocurre la recombinación de especies y la desexcitación, liberando emisiones atómicas e iónicas que pueden detectarse en el espectro de emisión atómica (Fabre, 2020; Harmon *et al.*, 2019).

En resumen, a partir de la ablación láser se generan partículas y plasma. Para estudiar las partículas, es esencial emplear un espectrómetro y llevar a cabo el análisis mediante la técnica de LA-ICP-MS. Por otro lado, cuando se necesita investigar el plasma es necesario utilizar un espectroscopio, mediante la técnica LIBS.

2.2.3 Ablación Láser Acoplada Inductivamente a Plasma por Espectrometría de Masa (LA-ICP-MS)

LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es una técnica analítica avanzada que combina la ablación láser (LA) acoplado inductivamente a un plasma con la espectrometría de masa (-ICP-MS). Esta poderosa técnica permite determinar de manera precisa las concentraciones de una amplia gama de elementos traza directamente en los minerales, con límites de detección de ppm a sub-ppm, a partir de la medición de los isótopos de los elementos constituyentes de la muestra, con tamaños de *spots* de ablación, *i.e.*, superficie de análisis, incluso de menos de 10 μm (Chew *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2023).

En el análisis LA-ICP-MS, se ablaiona una superficie normalmente plana con un láser pulsado en una cámara hermética, conocida como célula de ablación, generando una corriente de partículas

diminutas (aerosol) que se transporta fuera de la célula de ablación gracias a un gas portador (normalmente helio o argón), hacia un plasma de argón acoplado inductivamente (ICP), que vaporiza y convierte las partículas en iones. El espectrómetro de masas (MS) separa los iones en función de su relación masa-carga y los cuantifica mediante un detector que mide los isótopos de los elementos correspondientes, generalmente el isótopo más abundante. Las intensidades de las señales iónicas, expresadas en cuentas por segundo (cps), se convierten en concentraciones de elementos, utilizando como referencia un elemento de concentración conocida, denominado patrón de calibración interno, y un material de referencia con concentraciones conocidas, denominado patrón de calibración externo (Chew *et al.*, 2021; Sylvester y Jackson, 2016).

La desventaja operacional de esta técnica es que requiere condiciones analíticas controladas (*e.g.*, fuente de gases transportadores, presión, célula de ablación), ocasionando que las superficies posibles a analizar sean de tamaño reducidos. Desde el punto de vista analítico, se deben considerar las interferencias de masas para combinaciones de isótopos con el gas transportador y el fraccionamiento de elementos, por ejemplo, el isótopo de ^{65}Cu cuando se ioniza con el ^{40}Ar , puede resultar en un interferente para el ^{105}Pd . La interferencia espectral se puede deber a una entrada de aire, a la matriz de la muestra y a los iones poliatómicos, lo que resulta en un solapamiento espectral de masas y una señal alta de ruido (o fondo). Además, la falta de estándares externos adecuados, como muestras de referencia con similar matriz a la muestra a analizar (*e.g.*, sulfuros), dificulta la obtención de resultados precisos para algunos materiales. Junto a esto, LA-ICP-MS no es una técnica efectiva para medir variaciones de profundidad porque la potencia del láser y la tasa de ablación pueden variar (Abduriyim y Kitawaki, 2006).

2.2.4 Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) como técnica analítica de frontera

LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) es una técnica analítica de espectroscopía de emisión atómica, altamente versátil, cuyo fundamento consiste en enfocar un haz láser de pulso rápido sobre una muestra, con el fin de formar un plasma que contenga sus elementos constituyentes, utilizando el análisis espectral de la luz emitida para detectar los elementos presentes (Harmon y Senesi, 2021). Como ventaja comparativa, para la realización de análisis mineraloquímicos, no se requieren condiciones controladas de laboratorio.

Esta técnica analítica tiene una amplia capacidad para la detección rápida e in situ de elementos en cualquier material (sólido, líquido o gas) y es capaz de realizar análisis cualitativos, semicuantitativos y cuantitativos de todos los elementos de la tabla periódica, tanto en condiciones controladas de laboratorio como en condiciones ambientales. El análisis cuantitativo por LIBS es posible utilizando métodos de calibración convencionales o enfoques sin calibración, y también puede utilizarse para la obtención rápida de imágenes composicionales a microescala, lo que le confiere un potencial significativo para un uso generalizado en la detección y el análisis químicos rápidos fuera del laboratorio de investigación (Harmon *et al.*, 2019; Harmon y Senesi, 2021).

a. Configuración del equipo LIBS

El equipo analítico LIBS consta de cuatro componentes mayores (Figura 2.2): (1) un láser de estado sólido, de pulsos cortos y conmutación electrónica, que opera a 1064 nm (o uno de sus armónicos multiplicados por frecuencia), utilizado para crear un microplasma en el objetivo, (2) un conjunto de lentes para enfocar la luz láser sobre el objetivo y recoger la luz emitida a medida que el plasma se enfría, (3) un sistema acoplado de fibra óptica y espectrómetro/detector para la adquisición de la emisión de luz del plasma y la resolución espectral del espectro de luz, y (4) un computador para el control del sistema y el tratamiento de los datos (Harmon *et al.*, 2019).

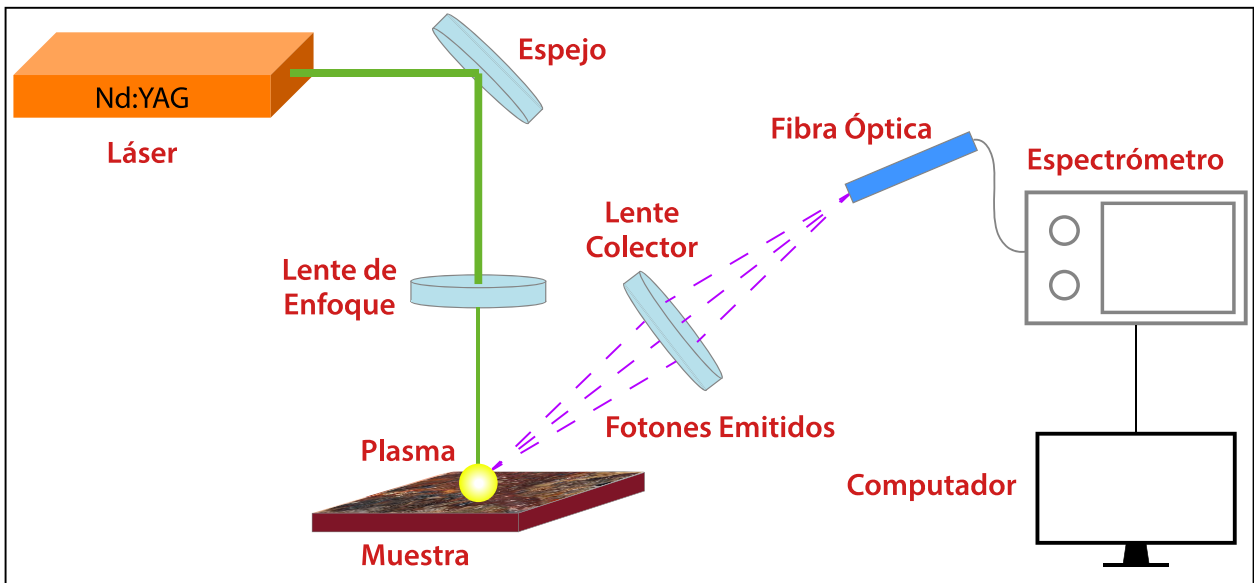


Figura 2.2 Diagrama esquemático de la configuración tradicional del equipo LIBS. Modificado de Harmon *et al.* (2019).

b. Utilidades y aplicaciones en geociencias

Dada la constante necesidad de instrumentación analítica para el análisis químico rápido de materiales geológicos in situ, y la capacidad de LIBS para analizar cualquier tipo de muestra en tiempo real, sin preparación previa exhaustiva de éstas, existe un gran potencial para la aplicación de LIBS en un amplio espectro de las geociencias, las cuales corresponde al campo que se ha visto más impactado por esta técnica analítica de frontera (Harmon y Senesi, 2021; Fabre, 2020).

Por ejemplo, Díaz *et al.* (2017) intentaron cuantificar plata y oro en muestras con soluciones de Au-Ag, a partir de lo cual obtuvieron que la detección de plata fue posible para concentraciones de 0,4 a 43 $\mu\text{g/g}$. Los resultados obtenidos son alentadores e ilustran la aplicabilidad de la LIBS en análisis semicuantitativos de oro y plata, pero la detección precisa de Ag es complicada debido a su presencia en cúmulos de alta concentración o en forma de granos de minerales metálicos nativos.

También es importante considerar cómo la tecnología LIBS puede ser útil en la exploración espacial, como en Marte. La abundante cantidad de polvo en la superficie de Marte dificulta que los instrumentos de teledetección pasiva estudien la mineralogía o la química de las rocas. Para esto, se implementó la ChemCam del rover *Curiosity* (Fabre, 2020), la cual utiliza un láser para ablacionar el polvo y obtener perfiles de profundidad de las rocas de manera remota, lo que ayuda a entender mejor las condiciones de la superficie. Posteriormente, el conjunto de instrumentos SuperCam proporciona al rover *Perseverance* de la misión Marte 2020, un conjunto de técnicas versátiles de teledetección, incluyendo LIBS, la cual permite analizar la mineralogía a distancia mientras elimina el polvo, proporcionando la misma o mejor química e imágenes de alta resolución que ChemCam (Wiens *et al.*, 2021).

c. Otras aplicaciones

La técnica analítica LIBS ha sido ampliamente utilizada en distintos campos de estudio. Por ejemplo, en la arqueología para caracterizar muestras de diferentes procedencias y establecer el posible origen de los materiales, utilizados para la elaboración de las muestras arqueológicas. En la industria productiva ha obtenido gran importancia en la metalurgia, sobre todo en el campo siderúrgico. También ha sido aplicada en los campos de la electrónica y semiconductores, junto a la industria del petróleo y en el análisis de materiales nucleares. Por otro lado, las aplicaciones

biomédicas parecen ser uno de los campos más prometedores para el desarrollo de imágenes basadas en LIBS, debido a su capacidad para obtener in situ imágenes multielementales de tejidos. También ha sido útil en la ciencia forense, debido a la amplia cantidad de materiales biológicos que deben analizarse (Jolivet *et al.*, 2019).

3. METODOLOGÍA Y MATERIALES

Con el fin de llevar a cabo el estudio y cumplir con los objetivos planteados, es primordial seguir una hoja de ruta adecuada y concisa, la cual incluye caracterizar la mineralogía presente, empleando métodos convencionales y de frontera, como por ejemplo la espectroscopia LIBS. Para esta investigación se han seleccionado tres muestras de sondaje denominadas T1, T2 y T3, las cuales presentan medidas de 5×6 cm, 4,7×5,5 cm y 2,7×4 cm, respectivamente (Figura 3.1), junto a un corte pulido transparente (CT), obtenido a partir del testigo T3, provenientes de la zona mineralizada del depósito. En primer lugar, se realizará una inspección visual de las muestras, seguida de una descripción petrográfica, utilizando un microscopio óptico, con el fin de poder identificar de manera precisa los minerales de mena y ganga. Los resultados obtenidos de estas descripciones permitirán establecer la secuencia paragenética para los minerales de mena y ganga, incluyendo su modo de ocurrencia y relaciones texturales.

Seguidamente, se hará una descripción mineraloquímica por LIBS, para determinar la mineralogía de las muestras analizadas, de manera indirecta. Para esto, es crucial conocer previamente los minerales de interés y su química, lo cual ayuda a realizar una correcta asignación de señales, para así poder extraer una matriz de datos reducidas, la cual será utilizada para los análisis exploratorios. Por lo cual, se realizarán análisis in situ sobre los minerales de interés, mediante el uso de la microsonda electrónica (EPMA), con la finalidad de determinar los elementos presentes en cada fase mineral en estudio y cuantificar su concentración. Los resultados obtenidos por las dos vías planteadas para la caracterización mineraloquímica, *i.e.*, EPMA y LIBS, serán comparados y discutidos en detalle. Finalmente, se realizará la conciliación entre la caracterización mineral y la mineraloquímica.

3.1 Inspección visual de las muestras y descripción petrográfica en microscopio óptico

Inicialmente se realizó una descripción visual mineralógica macroscópica, para identificar las fases minerales mayoritarias y caracterizar las texturas (*e.g.*, vetas) a escala macroscópica. Seguidamente, estas muestras fueron descritas petrográficamente a través de un microscopio óptico binocular modelo NIKON OPTIPHOT 2-POL (Nikon Corporation, Japón), utilizando objetivos Nikon modelo Serie M Plan de 5X, 10X, 20X y 50X de aumento, tanto en luz transmitida como reflejada.

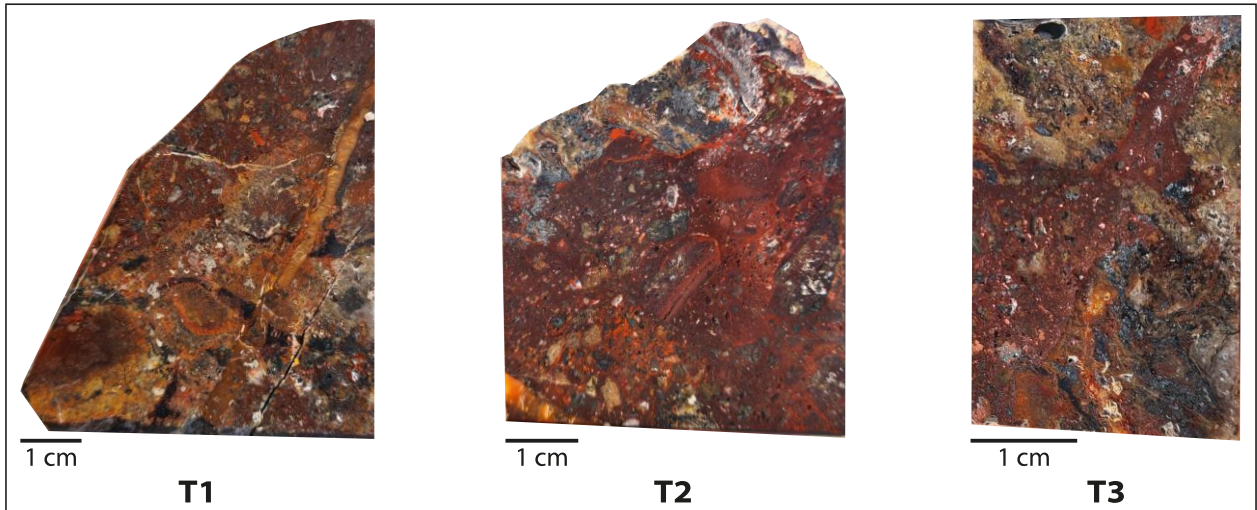


Figura 3.1 Fotografías en luz natural de las muestras de testigos de sondajes.

3.2 Caracterización mineraloquímica de frontera mediante LIBS

La caracterización de las muestras se realizó por medio de un equipo de LIBS de configuración “*in house*” facilitado por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (Figura 3.2). El equipo cuenta con un cabezal láser Nd:YAG (Litron Nano LG-310, Reino Unido) cuya potencia máxima es de 300 mJ, con una duración de pulso de 7 ns y opera a una tasa de repetición de 10 Hz en la longitud de onda fundamental de 1.064 nm. Las emisiones generadas por el plasma son colectadas mediante un arreglo de fibras ópticas y dirigidas a un espectrómetro Aurora (Applied Spectra, USA) de 6 canales, con arreglo óptico Czerny Turner, detector “*charge couple device*” (CCD), y un rango espectral entre los 185 – 1.050 nm con una resolución entre 0,1 – 0,9 nm. El equipo es operado con un controlador de tipo Q-Switch Driver (QSD) para controlar los tiempos de adquisición de datos (tiempo de retardo e integración).

3.2.1 Medición de muestras y adquisición de datos

La medición de las muestras se realizó utilizando un 80% de la potencia máxima del láser, equivalente a 240 mJ por pulso, con un tiempo de retardo de 0,7 μ s y un tiempo de integración de 1,05 ms. Se midieron las superficies de las muestras a partir de un spot de \sim 200 μ m y realizando dos disparos por punto de ablación, donde el valor promedio de las intensidades de señal obtenidas definió la información espectral utilizada para definir “un píxel”. Para esto, se eligieron superficies de 2,2 \times 3 cm, 4 \times 3,5 cm y 2,5 \times 4 cm para las muestras T1, T2 y T3, respectivamente (Figura 3.3).

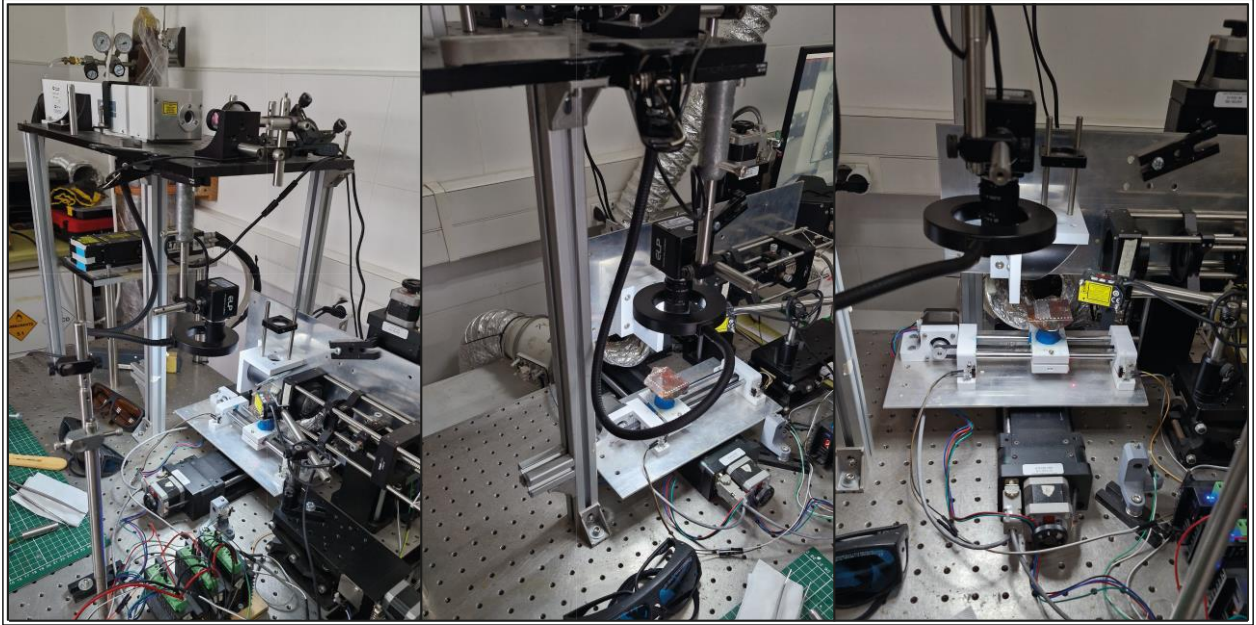


Figura 3.2 Configuración de equipo LIBS “in house”.

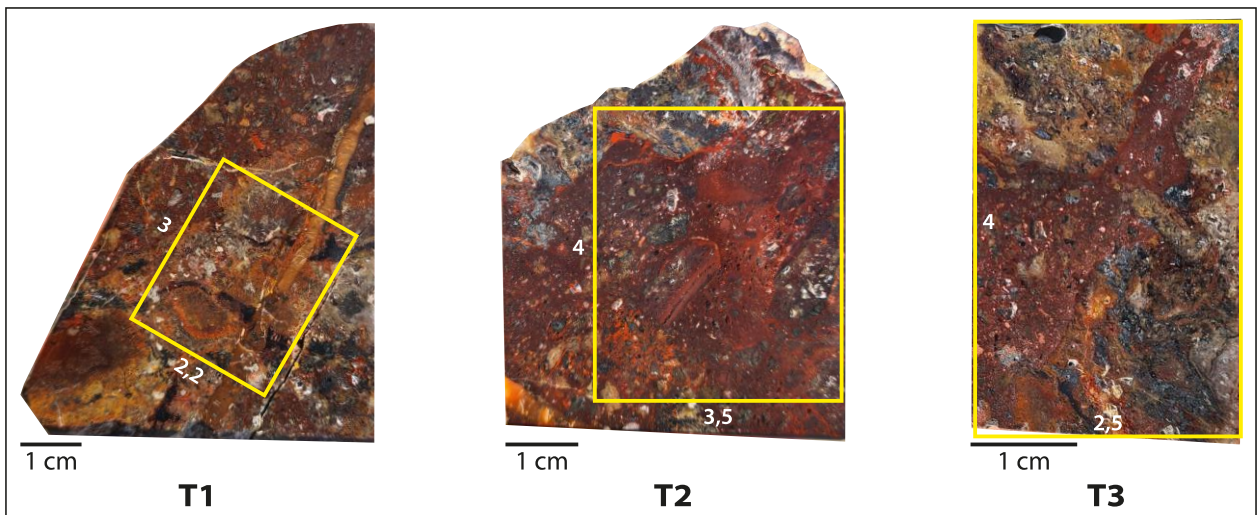


Figura 3.3 Fotografía en luz natural de las muestras de testigos de sondajes previo a la ablación, mostrando las zonas seleccionadas para el análisis LIBS.

Además de las muestras de testigos de sondaje, también se midieron tres muestras de referencia con el fin de obtener señales de Ag, Cl y Pb a las mismas condiciones medioambientales. Para esto, se consideraron las muestras denominadas GEO-107, GEO-310 y Halita, las cuales se midieron con un 70% de la potencia máxima del láser, equivalente a 210 mJ por pulso, generando una grilla de 10×10 píxeles.

3.2.2 Procesamiento y tratamiento de datos por técnicas quimiométricas

El tratamiento de datos consiste en reducir tamaño espectral, tomando como base los espectros sumados de cada muestra. A partir de estos se identifican los elementos químicos de interés, basándose en sus longitudes de onda características. Para ello, se consideraron aquellas longitudes de mayor intensidad y con menor interferencia espectral, comparando estas señales con la base de datos LIBS de NIST y la información obtenida de las muestras de referencia.

a. Análisis espectroscópico

Los datos adquiridos, *i.e.*, cubo espectral para cada muestra, requieren ser reducidos por medio de su procesamiento y tratamiento por medio de técnicas quimiométricas. Para esto, es primordial generar en primera instancia un espectro sumado de cada muestra, el cual corresponde a la suma de la totalidad de las intensidades pertenecientes a cada píxel por longitud de onda. Luego, cada espectro sumado es preprocesado mediante una corrección de línea base, mediante la técnica de suavizado basado en la función Whittaker (Cobas, 2018), para reducir los valores negativos y el efecto de ruido de fondo (background) de las señales del espectro. Para estos procesamientos de datos se utiliza el *software* MATLAB 2024a (Natick, Massachusetts, USA, 1984) y OriginLab 2016 (Northampton, Massachusetts, USA, 1992) para la generación de gráficos.

Una vez obtenidos los espectros sumados procesados, se procede a la identificación de los elementos químicos que componen los minerales identificados en la caracterización mineral convencional. Para esto, se utiliza como referencia la base de datos LIBS de *la National Institute of Standards and Technology (NIST LIBS Database)*, además de los datos obtenidos de la medición de las tres muestras de referencia, para los elementos Ag, Pb y Cl.

b. Análisis exploratorio componentes principales

El análisis exploratorio mediante PCA (Análisis de Componentes Principales) se utiliza, como un método multivariado no supervisado, para reducir la dimensionalidad de los datos obtenidos de los análisis LIBS y establecer relaciones entre la química elemental y la mineralogía descrita convencionalmente. Para esto, los datos fueron transformados por distintas estrategias, como *Standard Normal Variate (SNV)* y el centrado a la media. Luego, se aplicó PCA a la matriz de datos, utilizando MATLAB 2024a con la herramienta PLS Toolbox 8.92, seleccionando los

modelos de PCA que ofrecen el mejor ajuste, valorando el porcentaje de varianza explicada y el número de componentes principales, que capturen la máxima variabilidad de las muestras. Los resultados del PCA incluyen las matrices de *scores* y *loadings*, las cuales corresponden a los diferentes píxeles analizados y a las longitudes de onda que representan la información química de cada píxel, respectivamente. Estas matrices permiten reconocer relaciones entre los elementos y las fases minerales, lo cual fue crucial para identificar los rangos espectrales asociados a los elementos de interés y reducir la cantidad de longitudes de onda, optimizando así la dimensionalidad de los cubos espectrales.

3.2.3 Generación de imágenes de distribución elemental

Para crear las imágenes, se extraen los *peaks* más característicos de cada elemento y se calcula el área bajo la curva de cada señal espectral, lo que representa la intensidad integrada del elemento, proporcionando una aproximación de su proporción, en relación con otros elementos. Los datos son reorganizados en su estructura original (píxeles: x-y) utilizando MATLAB R2024a, donde se aplican las funciones "*trapz*" y "*reshape*" para calcular las intensidades por píxel y generar las imágenes de distribución iso-elemental. Estas imágenes ofrecen una representación gráfica de la distribución de cada elemento seleccionado en la muestra, permitiendo una evaluación cualitativa de la composición química según la intensidad de las señales, que está asociada a la concentración relativa de cada elemento.

3.3 Caracterización mineraloquímica mediante EPMA

Para obtener la concentración cuantitativa de cada elemento de interés (*e.g.*, Ag, Pb) en las fases minerales estudiadas, se seleccionaron granos minerales de acantita, embolita y sulfosales de Pb para determinar su composición mineraloquímica, mediante análisis in situ en la microsonda electrónica. Los análisis fueron realizados en el *Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing* de la Universidad de Toulouse en Francia. El equipo utilizado corresponde a la marca CAMECA SX50, y los análisis fueron realizados con un voltaje de aceleración de 25 kV y una corriente de haz de 20 nA. Los estándares de calibración utilizados fueron calcopirita para S y Fe, metales puros para Ag y Pb. Los límites de detección para los metales de interés son 2400 ppm para Ag, 4000 ppm para Pb.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización mineral convencional

La caracterización mineral operacional se enfocó en definir el marco mineralógico del caso de estudio, además de identificar y/o reconocer los minerales mena de Ag y su modo de ocurrencia, junto a los minerales de ganga y sus relaciones texturales.

4.1.1 Descripción macroscópica

La inspección visual realizada a las muestras en estudio permitió determinar macroscópicamente una textura representada por un conjunto de vetas y/o vetillas interconectadas entre sí y encajadas en una matriz de coloración rojiza. A partir de las relaciones de corte de estas vetillas, es posible reconocer tres eventos de formación de los minerales que componen el sistema mineral, denominados Estadio 1, Estadio 2 y Estadio 3 (Figura 4.1).

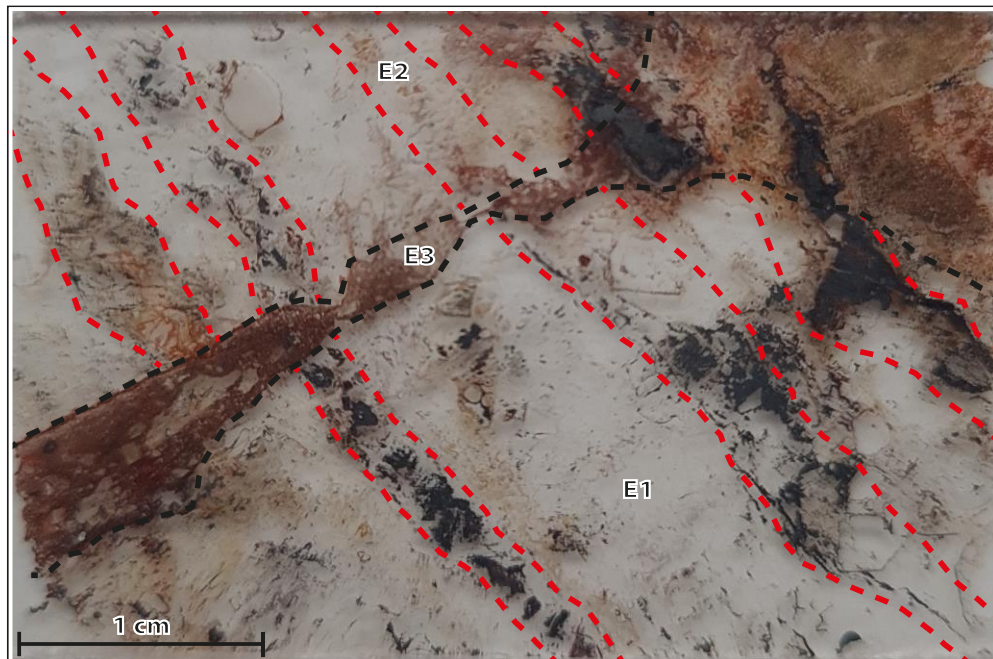


Figura 4.1 Fotografía en luz natural del corte pulido transparente donde se observan los eventos de formación de la veta Julia Norte. E1: Estadio 1; E2: Estadio 2; E3: Estadio 3.

La descripción visual permitió definir un marco mineralógico preliminar compuesto por 30% en volumen de arcillas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 30% de goethita (FeO_2H), 25% de cuarzo (SiO_2) y hematita (Fe_2O_3) con magnetita (Fe_3O_4) que en conjunto suman 15%, variando sus proporciones

entre sí. Sin embargo, no fue posible reconocer minerales mena de Ag, por lo cual se llevó a cabo una descripción petrográfica.

4.1.2 Descripción petrográfica

En la descripción petrográfica, realizada con el microscopio óptico, se analizaron las 3 muestras de testigos de sondajes, utilizando luz reflejada. Mientras que, para el corte pulido transparente, se emplearon tanto luz reflejada como transmitida.

A partir de esta descripción, se reconocieron diversos minerales, tanto transparentes como metálicos. El cuarzo (Figura 4.2a) es el mineral con la mayor abundancia modal, correspondiendo a un 30% en volumen de las muestras, presentándose tanto en la matriz como en las vetillas. Por otro lado, la goethita (25% vol.; Figura 4.2b) se encuentra en la matriz de una vetilla, al igual que las arcillas (20% vol.; Figura 4.2c). En cuanto a la magnetita, ésta se encuentra reemplazada por hematita por procesos de martitización (15% vol.; Figura 4.2d), correspondiente a la oxidación de magnetita. Además, se reconocen distintas fases oxidadas de plomo (Pb; Figura 4.2e), que en su conjunto suman un 5% vol.; pudiendo identificar entre las fases oxidadas de Pb a la coronadita ($\text{PbMn}_8\text{O}_{16}$; Figura 4.2f). Respecto a los minerales de mena de Ag, fue posible reconocer la embolita, un haluro de Ag, en un 3% vol. ($\text{Ag}(\text{Cl},\text{Br})$; Figura 4.2g) y la acantita, un sulfuro de Ag, en un 2% vol. (Ag_2S ; Figura 4.2h); ambos minerales de mena se encuentran diseminados a lo largo de las muestras, específicamente rellenando espacios intergranulares, principalmente asociados a cuarzo.

En cuanto al cuarzo, fue posible reconocer distintas micro-texturas. Fueron identificados granos de cuarzo altamente deformados (Q_{ZBLG}), con texturas de recristalización por hinchamiento (BLG, *bulging recrystallization*; *i.e.*, Stipp *et al.*, 2002; Figura 4.3a), evidenciado por la presencia de pequeños cristales de cuarzo (de $\sim 50 \mu\text{m}$) en los bordes de los granos más grandes. Además, fueron reconocidos granos de cuarzo con textura de mortero (Q_{ZMT}) (Figura 4.3b), manifestado por pequeños granos de cuarzo, de $\sim 25 \mu\text{m}$, los cuales tienen apariencia de haber sido triturados, y textura sacaroidal (Q_{ZSAC}) (Figura 4.3c), producto de la precipitación de sílice en ambientes hidrotermales, evidenciado por la abundancia de inclusiones fluidas en los granos de cuarzo de mayor tamaño (de $\sim 140 \mu\text{m}$) y bordes irregulares.

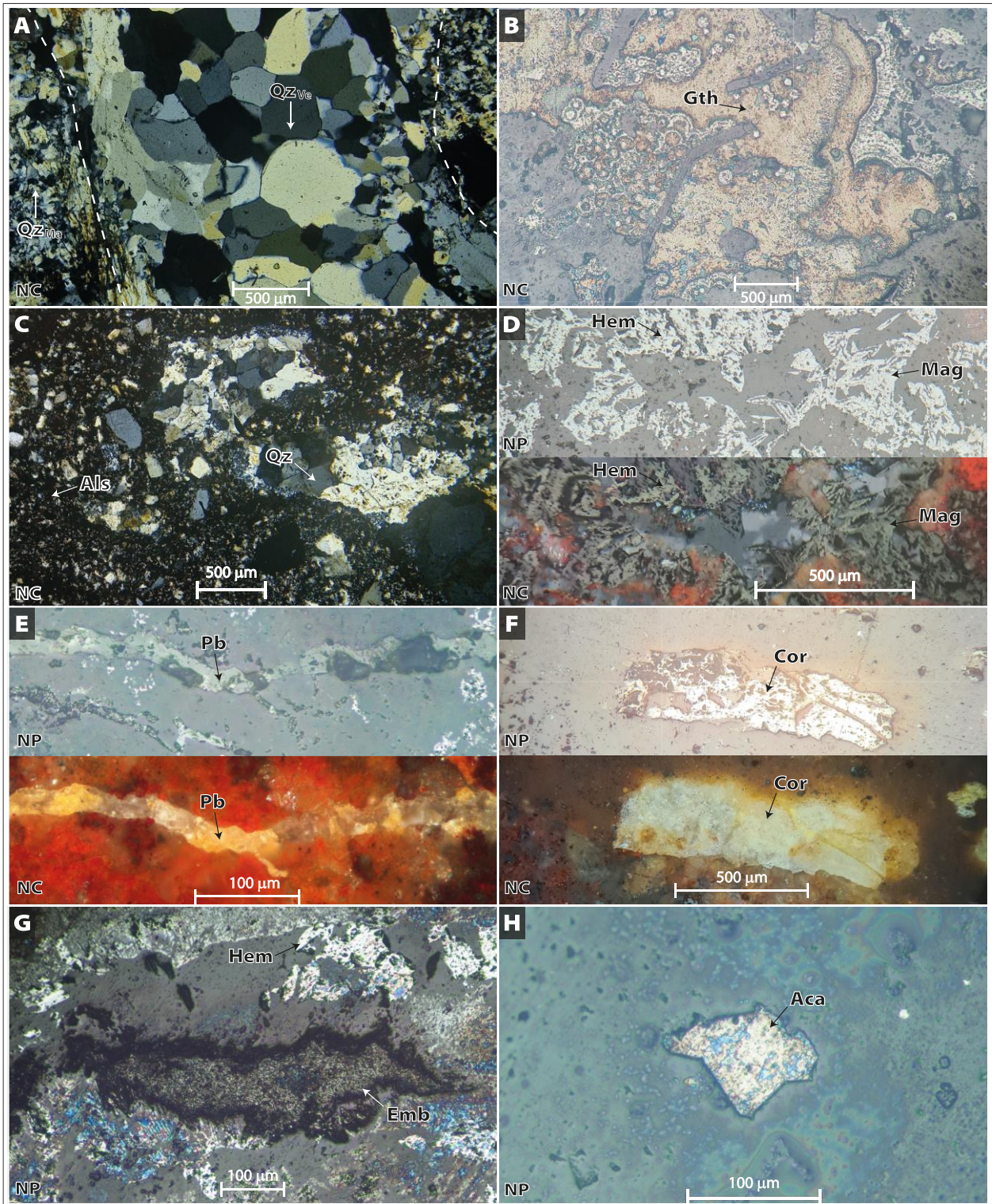


Figura 4.2 Microfotografías de los minerales observados en el microscopio óptico. A: Cuarzo en la matriz (Qz1) y vetilla (Qz2). B: Goethita (Gth). C: Arcillas (Als). D: Martitización (Mag: Magnetita; Hem: hematita). E. Fases de Pb (Pb). F: Coronadita (Cor). G: Embolita (Emb). H: Acantita (Aca). NC: Nícoles Cruzados, NP: Nícoles Paralelos.

También fue posible reconocer granos de cuarzo con textura de mosaico (QZ_{MO}) (Figura 4.3d), identificado por granos de cuarzo interconectados de forma poligonal, con bordes rectilíneos o ligeramente curvos, los cuales presentan un tamaño predominante de ~350 μm .

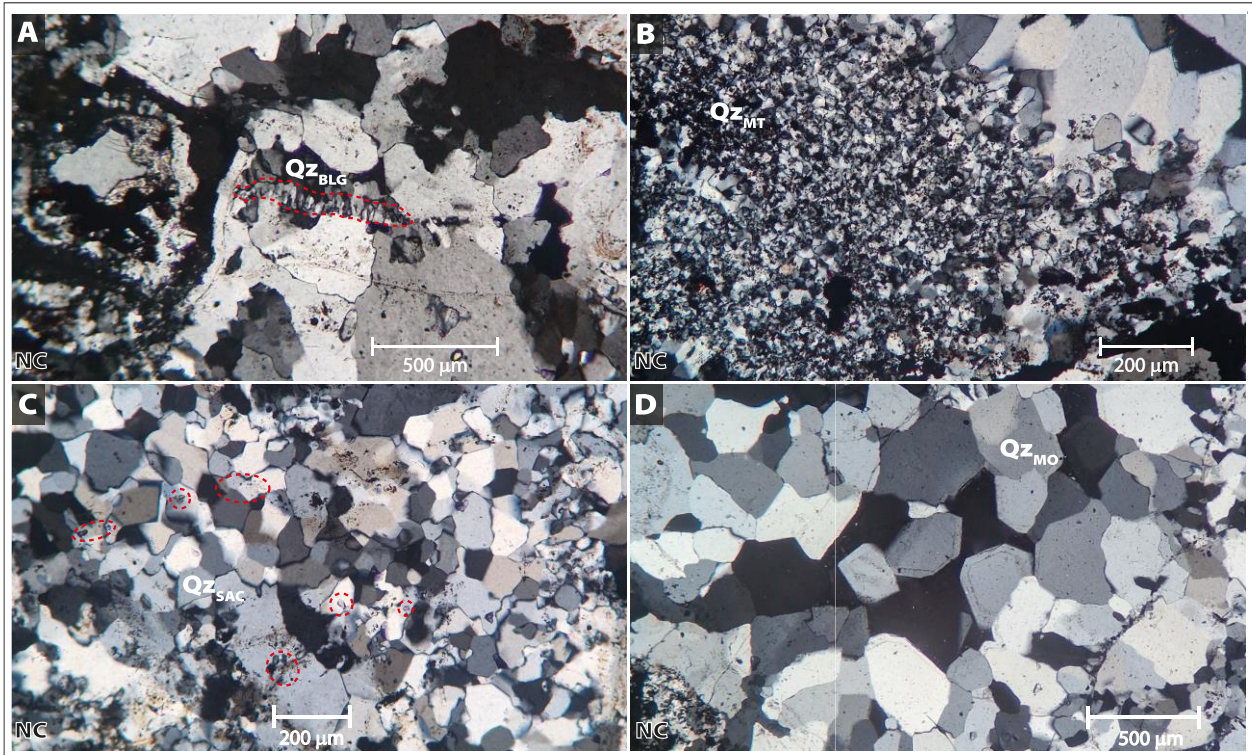


Figura 4.3 Microfotografías de las distintas texturas que presenta el cuarzo. A: textura BLG demarcada con línea segmentada roja, donde se evidencia la presencia de cristales de cuarzo de ~50 μm en los bordes de granos. B: textura de mortero, constituida por granos de cuarzo de ~25 μm que aparentan haber sido triturados. C: textura sacaroidal, evidenciada por cristales de cuarzo de tamaño uniforme con inclusiones fluidas (en círculos rojos) y bordes irregulares. D: textura de mosaico, donde se reconocen granos de cuarzo interconectados de forma poligonal, con bordes rectilíneos o ligeramente curvos.

De manera relevante para el estudio, los únicos minerales de mena de Ag reconocidos corresponden a acantita y embolita, donde ambos se encuentran embebidos en una matriz de granos de cuarzo; las menas tienen tamaños entre 50-200 μm y 50-500 μm , respectivamente (Figura 4.4).

4.1.3 Cuadro paragenético

En base a las diferentes relaciones microtexturales y de corte de las vetillas, es posible proponer 3 estadios de mineralización para la formación de la veta en estudio:

El Estadio 1 corresponde a la roca volcánica alterada, la cual presenta sílice en forma de cuarzo primario masivo, como fase mineral dominante. En esta fase el cuarzo se caracteriza por estar fuertemente deformado, con texturas BLG, de mortero y sacaroidal. Junto a los granos de cuarzo se tiene la formación de arcillas diseminadas durante el estadio, además de la formación de hematita, en reemplazo de magnetita, mediante el proceso de martitización. Este evento corresponde a la alteración de los minerales de la roca caja y preparación del terreno, pre-mineralización.

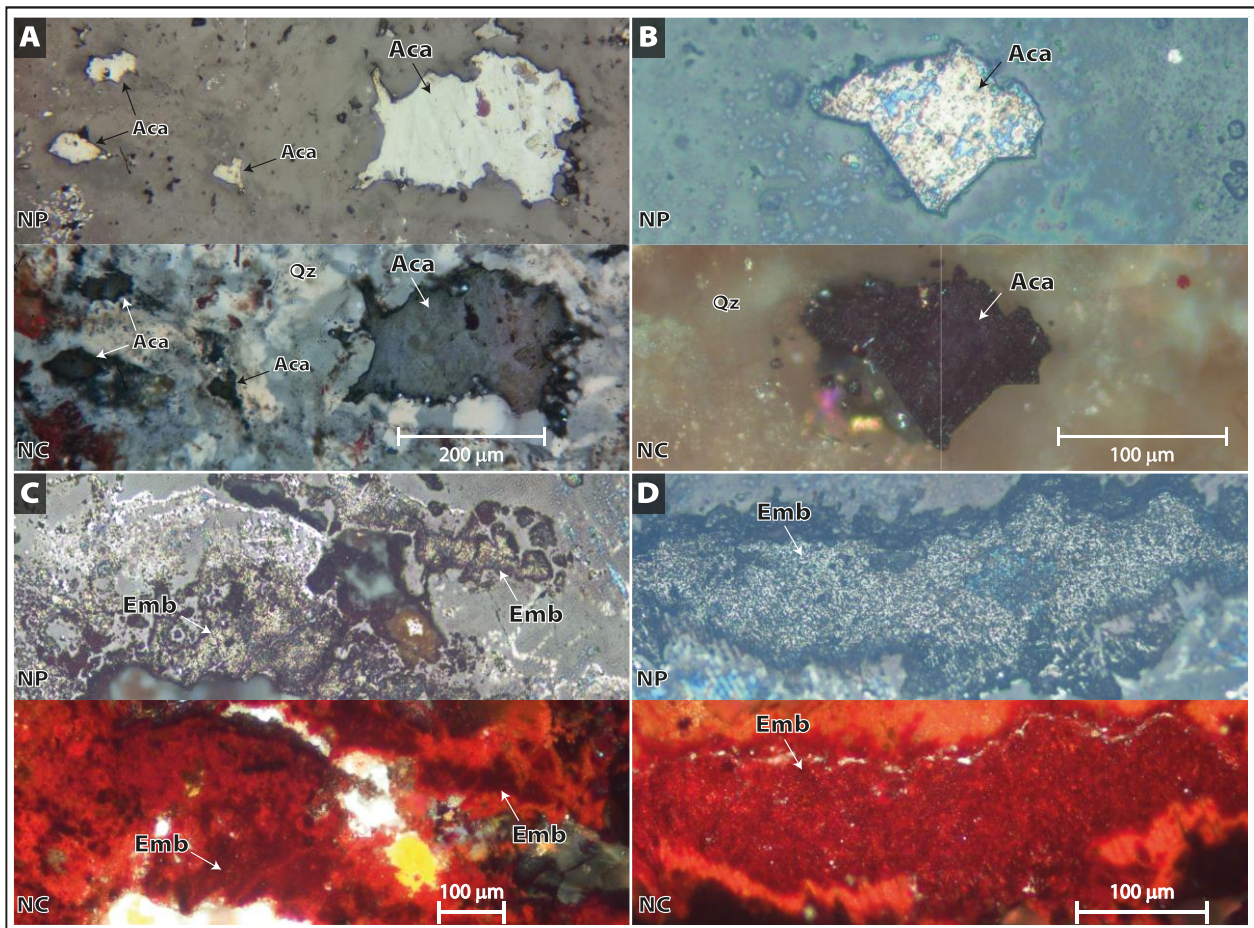


Figura 4.4 Microfotografías de granos de acantita y embolita en luz reflejada. A y B: Acantita en nicols paralelos arriba y nicols cruzados abajo; C y D: Embolita en nicols paralelos arriba y nicols cruzados abajo. Aca: acantita; Emb: embolita; Qz: cuarzo.

El Estadio 2 está relacionado con los primeros eventos de deformación compresiva, representados por vetillas rellenas por cuarzo secundario, BLG y con textura de mosaico. Junto al cuarzo se forman arcillas, coronadita y hematita formada en reemplazo de magnetita, como consecuencia de

la martitización. Como mineral de mena se forma dentro de la veta la acantita. Estas fases minerales se encuentran diseminadas rellenando vetillas y se puede asociar un origen hidrotermal syn-mineralización.

El Estadio 3 se compone por granos de cuarzo equigranular con textura sacaroidal, los cuales se encuentran embebidos en una matriz de arcillas, modo de ocurrencia mineral típico de la precipitación de sílice en ambientes epitermales. Además, su matriz presenta hematita, fases oxidadas de Pb indiferenciadas, goethita y embolita. Estas fases minerales se encuentran diseminadas rellenando vetillas y su origen tiene lugar en la zona de oxidación, por lo cual se interpreta como una fase de enriquecimiento secundario, post-mineralización (primaria).

A partir de la descripción visual y petrográfica, y la definición de los estadios de formación de los minerales de la veta Julia Norte, se elaboró un cuadro paragenético que contiene sus minerales de mena y ganga (Figura 4.5).

	<i>Estadio 1</i> <i>Pre-mineralización</i>	<i>Estadio 2</i> <i>Syn-mineralización</i>	<i>Estadio 3</i> <i>Post-mineralización</i>
Cuarzo BLG	—————	—————	
Cuarzo MT	—————		
Cuarzo SAC	—————		—————
Cuarzo MO		—————	
Arcillas	—————	—————	—————
Magnetita	—————	—————	- - - - -
Hematita	—————	—————	—————
Acantita		—————	
Coronadita		- - - - -	
Fases oxidadas de Pb sin diferenciar			—————
Goethita			—————
Embolita			—————

Figura 4.5 Cuadro paragenético de los minerales de mena y ganga de la veta Julia Norte. BLG: textura de recristalización por hinchamiento; MT: textura de mortero; SAC: textura sacaroidal; MO: textura de mosaico.

4.2 Caracterización mineraloquímica mediante LIBS

La caracterización petrográfica permitió reconocer los minerales de mena y ganga, su distribución textural y modo de ocurrencia. Sin embargo, esta descripción está limitada en resolución espacial (*e.g.*, corte transparente pulido) y tiempo (*e.g.*, preparación de la muestra). En este capítulo se implementará una caracterización mineraloquímica mediante LIBS con el propósito de: i) determinar los elementos químicos presentes en los minerales de interés, identificados muestras de estudio, y ii) relacionar cada elemento con el mineral portador correspondiente. Con esta información se busca generar imágenes de distribución elemental, que permitan la identificación de los minerales de interés (de manera indirecta) y su distribución en muestras de sondaje, sin preparación previa.

4.2.1 Adquisición de datos

En las muestras de testigos de sondajes, anteriormente descritas, fueron ablacionadas las áreas seleccionadas (Figura 4.6) para llevar a cabo la prueba de concepto, obteniéndose una superficie de ablación de 65×50, 75×75 y 75×45 spots (puntos de ablación), respectivamente. Para cada punto de ablación, se registraron una serie de 12.288 longitudes de onda (λ) 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, λ ; Figura 4.7). De esta manera, el cubo hiperespectral para cada muestra corresponde a: $3.250 \times 12.288 = 39.936.000$ datos, $5.625 \times 12.288 = 69.120.000$ datos, y $3.375 \times 12.288 = 41.472.000$ datos, respectivamente.

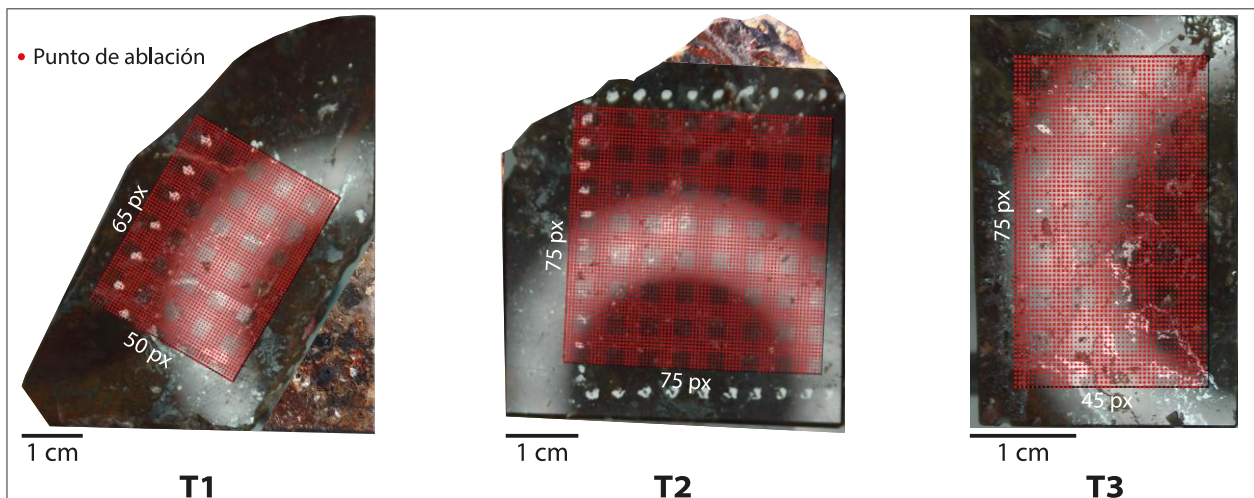


Figura 4.6 Fotografía en luz natural de las muestras de testigos de sondajes posterior a la ablación.

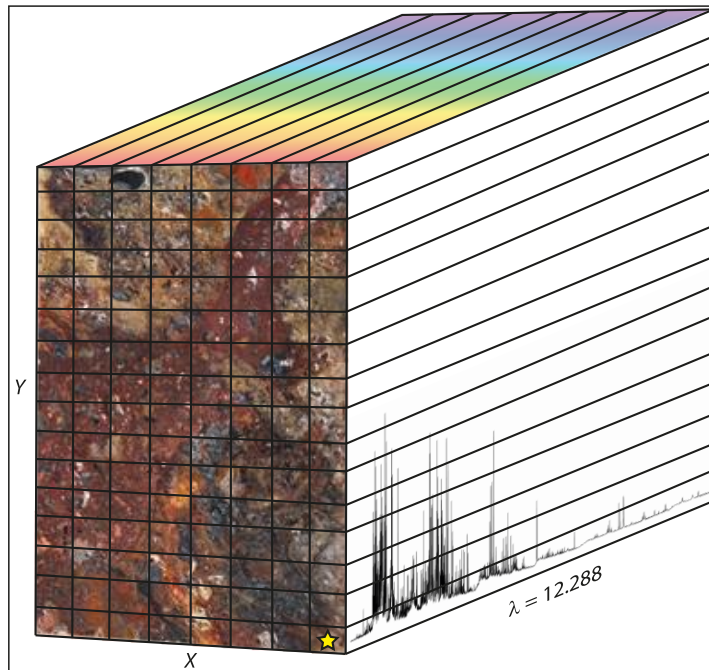


Figura 4.7 Cubo hiperespectral asociado al espécimen T3, previo a la reducción de datos.

4.2.2 Adquisición de datos en muestras de referencia

Los elementos químicos relevantes para este estudio son la Ag, metal de interés, y el Pb, principal elemento trazador de la mineralización. Por ello, para estos elementos es relevante tener mediciones de referencia *in-house*, es decir, mediciones realizadas con el equipo y las mismas condiciones de trabajo sobre minerales conocidos con Ag y Pb.

La medición de muestras de referencia permitió obtener espectros de Ag, Pb y Cl (Figura 4.8), a partir de los cuales se compararon las señales de emisión atómica para cada elemento, con respecto a la base de datos LIBS internacional de NIST (Tabla 4.1). Las señales más significativas para Ag son 327,7 y 337,9 nm en el rango ultravioleta, mientras que, para el Pb, la señal más significativa es 356,9 nm en el rango ultravioleta. Por otro lado, para el Cl sólo se obtuvo una señal significativa de manera experimental (837,6 nm) en el rango infrarrojo, por lo que además se considerarán las señales 858,6 y 959,1 nm según NIST.

4.2.3 Tratamiento de datos por técnicas quimiométricas

Debido a la gran cantidad de datos adquiridos, *i.e.*, cubo espectral para cada muestra, estos requieren ser reducidos por medio de su procesamiento y tratamiento por técnicas quimiométricas.

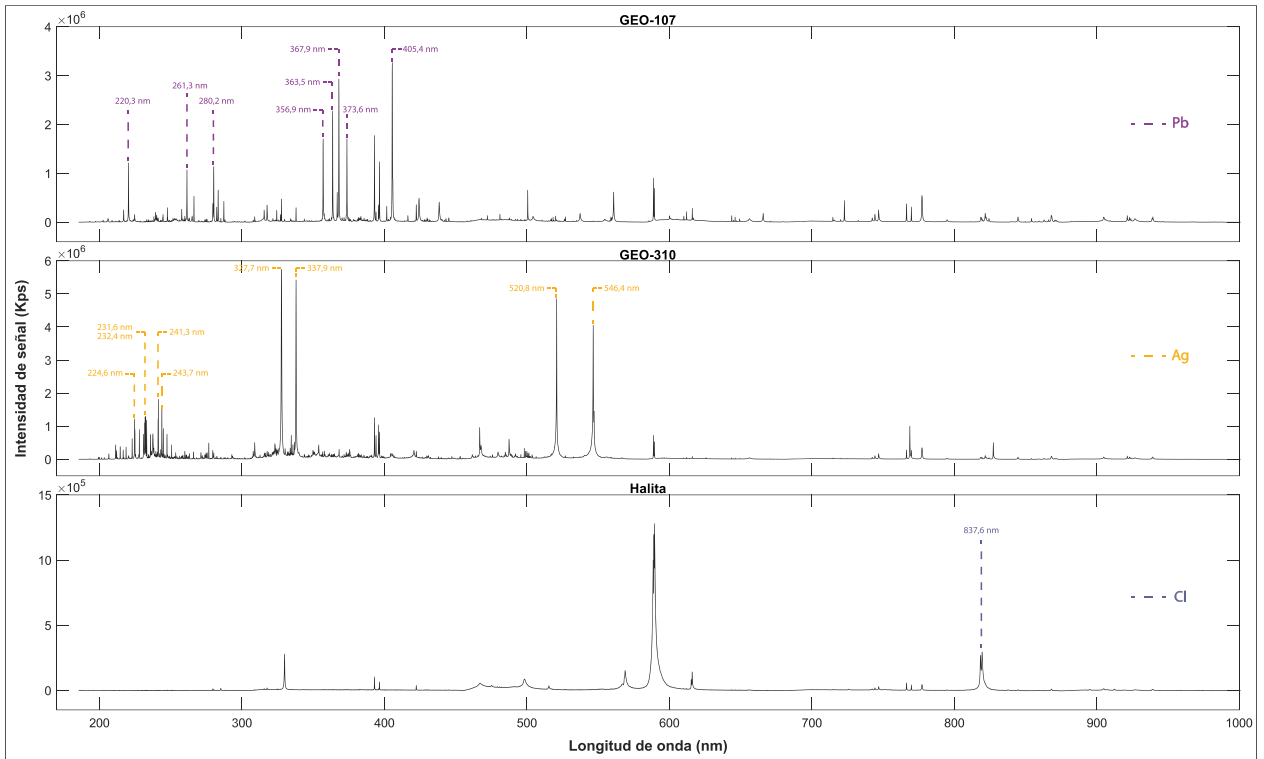


Figura 4.8 Espectros de emisión LIBS de estándares metálicos (Ag, Pb y Cl).

Tabla 4.1 Señales más significativas de Ag, Pb y Cl, en nm, según NIST y medición de estándares.

Elemento	NIST (nm)	Estándar (nm)
Ag	224,6	224,6
	231,7	231,6
	232,5	232,4
	241,3	241,3
	243,7	243,7
	328,0	327,7
	338,2	337,9
	520,9	520,8
546,5	546,4	
Pb	220,3	220,3
	261,4	261,3
	280,1	280,1
	357,2	356,9
	363,9	363,5
	367,1	367,9
	374,0	373,6
	405,7	405,4
Cl	837,6	837,6
	858,6	--
	959,1	--

a. Análisis espectroscópico

Para llevar a cabo el análisis espectroscópico se consideraron los elementos químicos que componen los minerales identificados en la caracterización mineral convencional (Tabla 4.2), donde se definieron como minerales de mena la acantita y embolita, junto a cuarzo, arcillas, hematita, magnetita, goethita y fases oxidadas de Pb, como minerales de ganga.

Tabla 4.2 Mineralogía de mena y ganga definida por descripción petrográfica, junto a sus elementos de interés.

	Mineral	Fórmula	Elementos de interés
Mena	Embolita	Ag(Cl,Br)	Ag, Cl, Br
	Acantita	Ag ₂ S	Ag, S
	Cuarzo II	SiO ₂	Si
	Arcillas	Al ₂ O ₃ 2SiO ₃ 2H ₂ O	Al, O, Si
Ganga	Férricos	Hematita Fe ₂ O ₃	Fe
		Magnetita Fe ₃ O ₄	
		Goethita FeO ₂ H	
		Coronadita PbMn ₈ O ₁₆	
	Fases de Plomo	Pb ₃ (PO ₄) ₂ Pb ₃ (VO ₄) ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₂	

Además, se consideraron otros elementos químicos, como Ca, Na y K, ya que son elementos con altas intensidades frente a fenómenos de emisión óptica, debido a su baja energía de ionización, lo cual permite que sus átomos se exciten y se ionicen fácilmente, aun cuando se encuentran en bajas concentraciones (Harmon *et al.*, 2019).

El análisis de los espectros sumados de cada muestra permitió la visualización preliminar de la información química de éstas. Por un lado, para los minerales de mena (Figura 4.9), tan solo se identificaron señales en el rango ultravioleta (UV) para Ag (327,7; 337,9 nm), sin resultados para el Cl y S, dada la ausencia de señal para estos elementos. Por otro lado, los minerales de ganga (Figura 4.9), se identificaron señales en el rango UV para Si (212,3; 263,0; 288,1 nm), Al (237,3; 394,0; 395,8 nm), Fe (238,1; 259,9; 274,8 nm), Pb (220,3; 261,1; 280,1 nm) y Mn (356,6; 373,1 nm), en el visible (VIS) para Fe (489,1; 492,0; 495,7 nm) y O (532,8 nm) y en el NIR para O (777,1 nm). Por último, para el resto de los elementos químicos (Figura 4.10) se encontraron señales en el rango UV para Ca (364,4; 392,9; 396,5 nm), en el VIS para Na (588,8; 589,4 nm) y en el NIR para K (766,3; 769,8 nm).

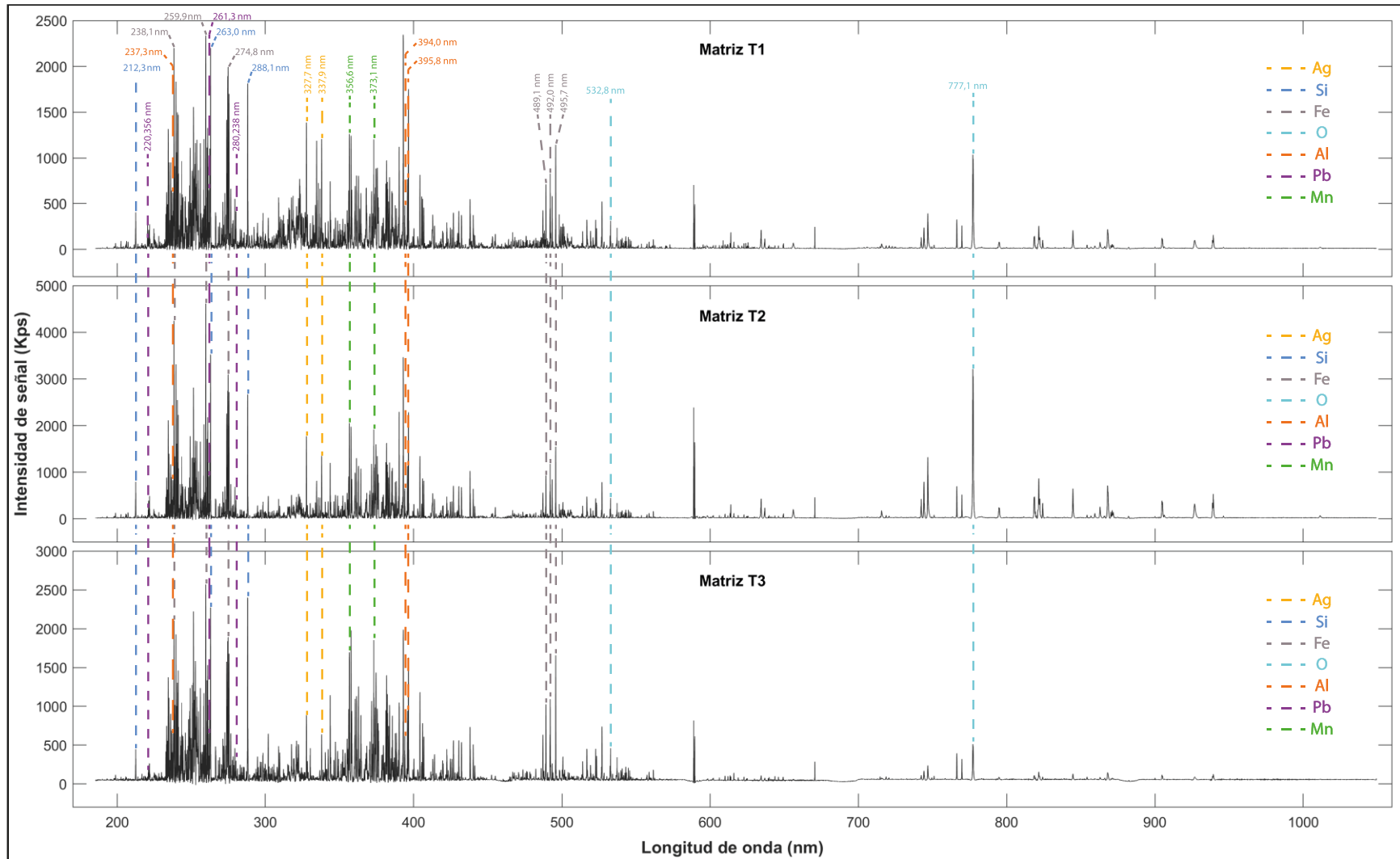


Figura 4.9 Espectros por LIBS, resaltando las señales más intensas de los elementos de interés para la mineralogía de mena y ganga.

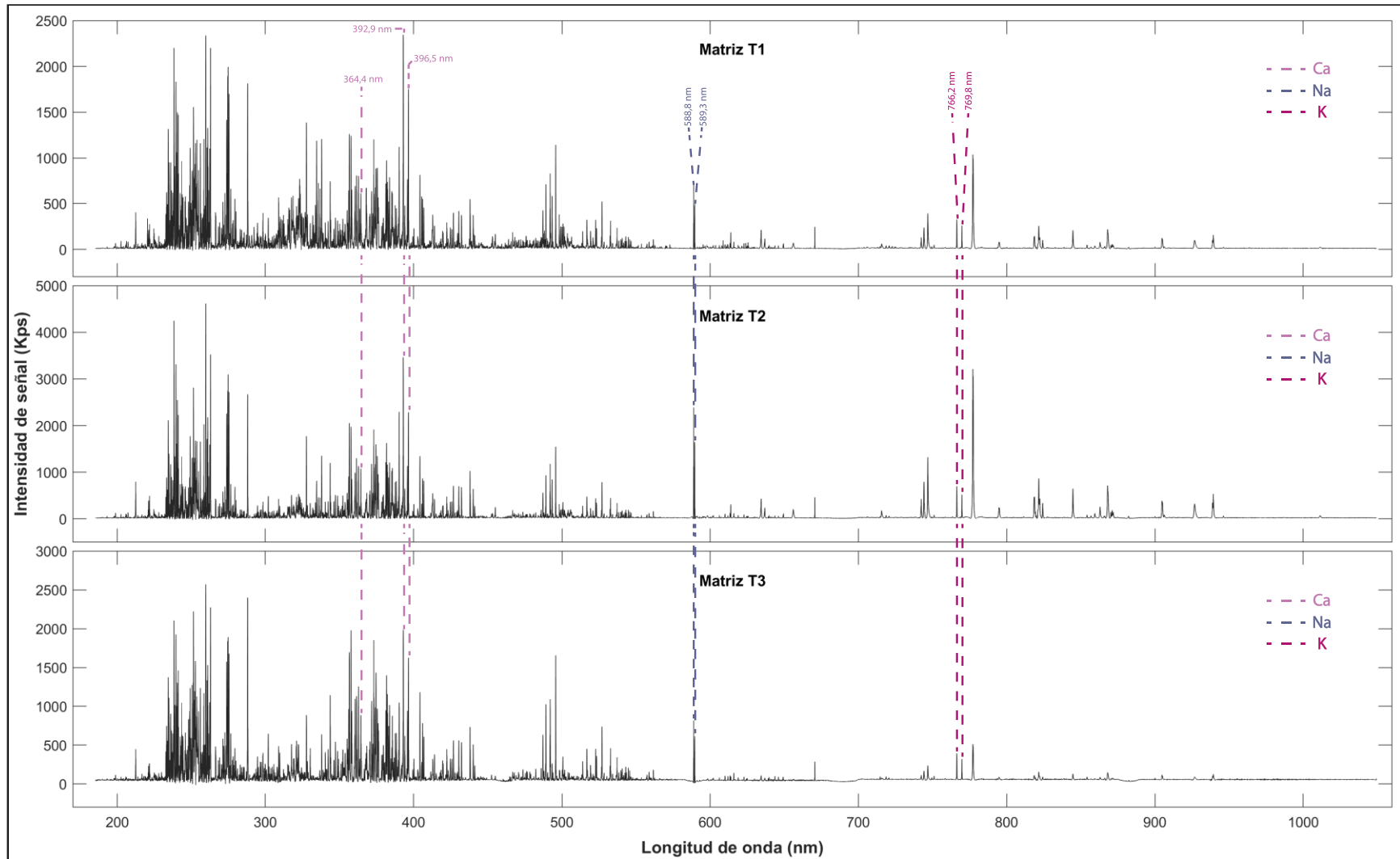


Figura 4.10 Espectros por LIBS, resaltando las señales más intensas de Ca, Na y K.

Con este preprocesamiento fue posible asignar las señales correspondientes a los elementos de cada mineral de interés, excepto para Cl y S. Así, se extrajeron estas señales para obtener una matriz de datos reducida, para cada muestra en estudio, que será utilizada en los siguientes pasos de la hoja de ruta establecida.

b. Análisis de Componentes Principales (PCA)

El análisis exploratorio PCA, en conjunto al análisis espectroscópico y utilizando la matriz de datos reducida previamente, permite establecer relaciones mineraloquímicas de las muestras, dando indicios de las posibles fases minerales que hospedan los diferentes elementos de interés. Para realizar este análisis, se utilizó una varianza explicada acumulada superior al 95%, con el objetivo de abarcar la mayor cantidad de información posible de los datos, mediante un conjunto específico de componentes principales. Esta varianza explicada acumulada comprende los factores (PC) 1, 2, 3 y 4 de cada muestra (Tabla 4.3). Los resultados del análisis fueron graficados en *scores* y *loadings*, a partir de las mismas parejas de PC (PC1 vs PC2, PC1 vs PC3, PC1 vs PC4 y PC2 vs PC3), para cada muestra en estudio.

Tabla 4.3 Varianza acumulada y explicada para cada factor a partir del análisis exploratorio de cada muestra.

Muestra	Factores (PC)	Varianza explicada (%)	Varianza explicada acumulada (%)
T1	1	90,43	90,43
	2	3,71	94,14
	3	1,78	95,92
	4	1,44	97,36
T2	1	89,77	89,77
	2	4,40	94,17
	3	2,44	96,61
	4	1,12	97,73
T3	1	89,02	89,02
	2	3,92	92,94
	3	3,54	96,48
	4	1,16	97,64

A partir de las imágenes de *scores* y *loadings* correspondientes a las tres muestras en estudio, se observa que todas presentan patrones similares en cuanto a la disposición de las matrices (Anexo 1), razón por la cual solo se llevará a cabo un análisis exhaustivo del espécimen T2, a modo de verificación.

La muestra T2 presenta una varianza explicada acumulada de 97,73% en sus primeros 4 factores, considerando una matriz reducida. En el análisis de sus PC1 vs PC2 (Figura 4.11), se observan agrupaciones de píxeles tanto en el cuadrante II y III. Para el primero se observan 2 asociaciones: la primera se encuentra descrita por longitudes de onda de Na, Ca, Al y Ag, mientras que la segunda por longitudes de onda de Si y O. Por otro lado, para el cuadrante III, se pueden diferenciar 2 cluster de elementos: el primero se identifica por señales de Mn solamente, mientras que el segundo presenta señales de Fe, Si y Pb.

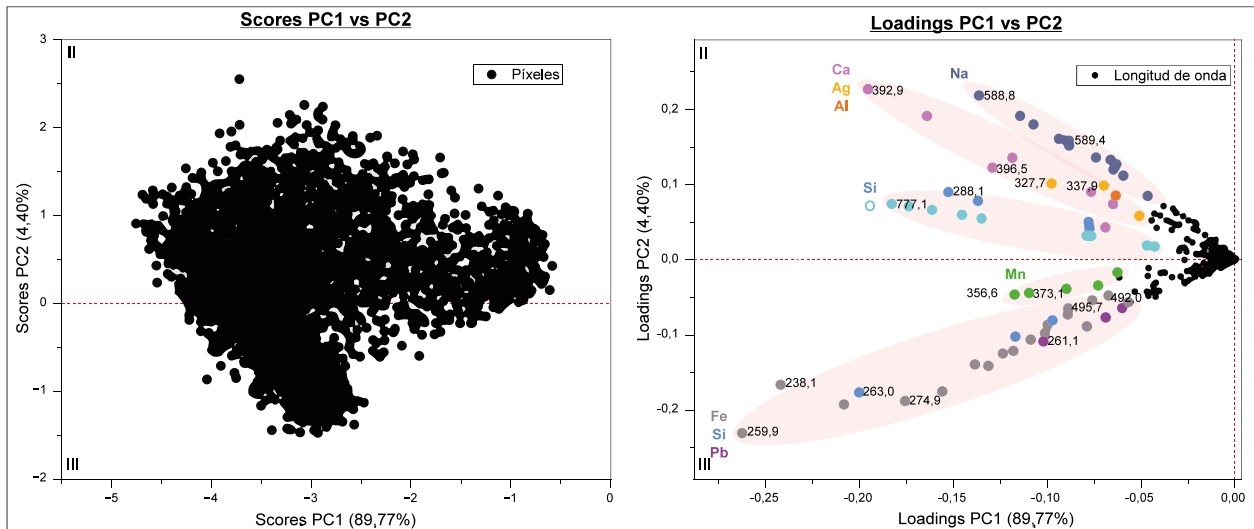


Figura 4.11 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC2 de la muestra T2.

En cuanto a los factores 1 vs 3 (Figura 4.12), estos presentan cuatro principales agrupaciones de longitudes de onda. La primeras dos, ubicadas en el cuadrante II, se encuentran descrita por señales de Ca, Na y Al, y Fe, Si, Pb y Mn, respectivamente. En el tercer cuadrante se aprecia una asociación identificada por Si, O y Ag.

Considerando el análisis de los PC1 vs PC4 (Figura 4.13), se aprecian 4 principales agrupaciones de píxeles. La primera, ubicada en el segundo cuadrante, corresponde a longitudes de onda correspondientes a Si y O, seguida de la segunda asociación, identificada por longitudes de onda de Ca y Na. La siguiente asociación se encuentra entre los cuadrantes II y III, y se describe por Fe, Si, Pb y Mn, mientras que el último cluster, ubicado en el cuadrante III, se caracteriza por presentar únicamente señales Ag.

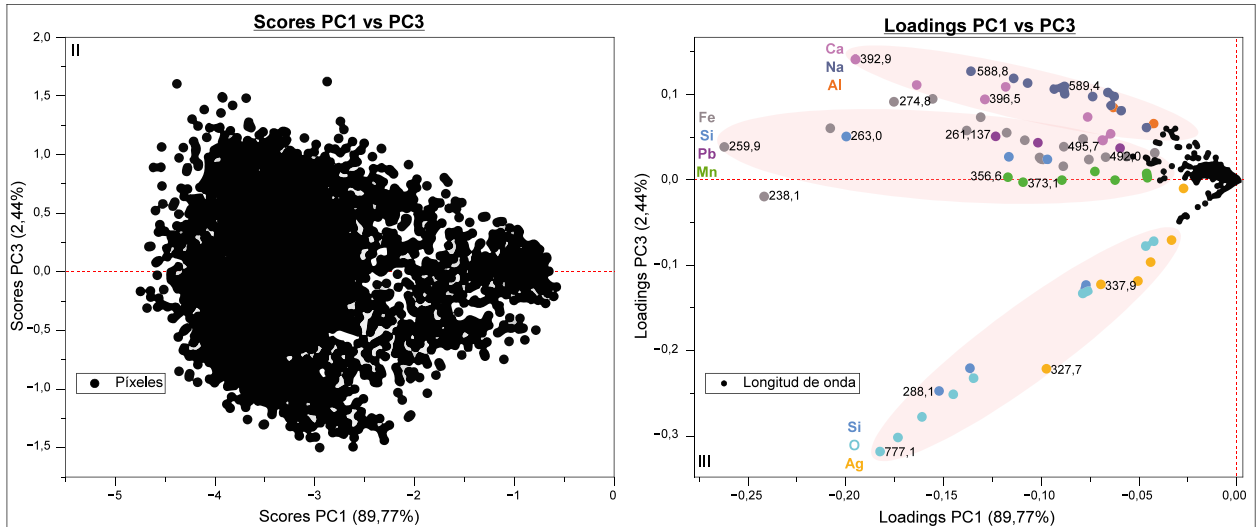


Figura 4.12 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC3 de la muestra T2.

Por último, tomando en consideración los factores 2 y 3 (Figura 4.14), se pueden identificar 4 agrupaciones de elementos. La primera, ubicada en el cuadrante I, se describe por longitudes de onda de Ca, Na, Al y K. La segunda asociación, en el cuadrante II, presenta señales de Fe, Si, Pb y Mn, mientras que la tercera agrupación, en el cuarto cuadrante, se caracteriza por presentar Si y O. La última agrupación de longitudes de onda se encuentra en el cuadrante IV, caracterizada por señales de Ag.

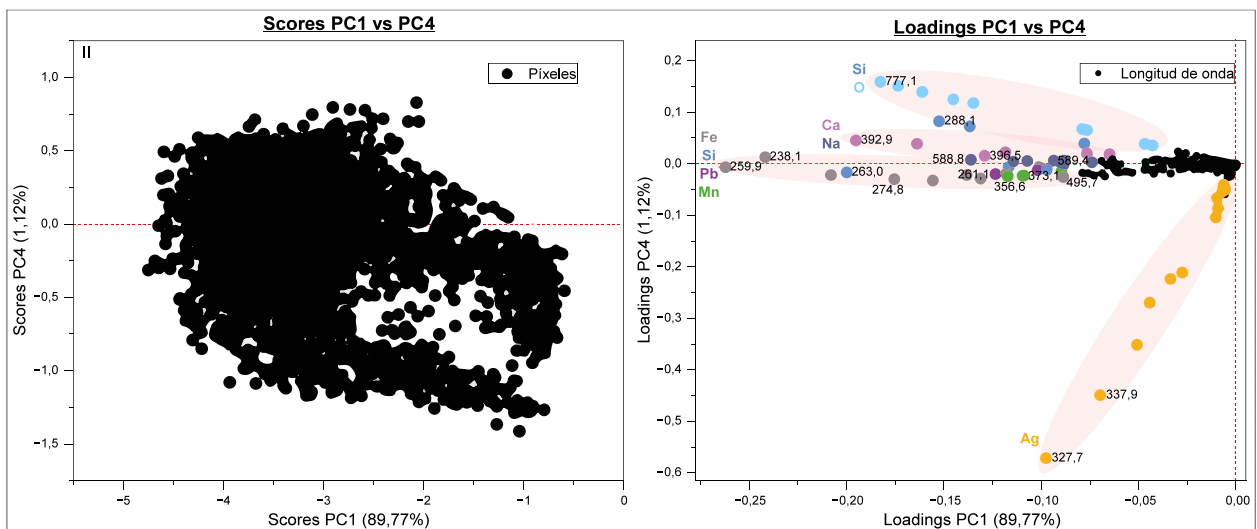


Figura 4.13 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC4 de la muestra T2.

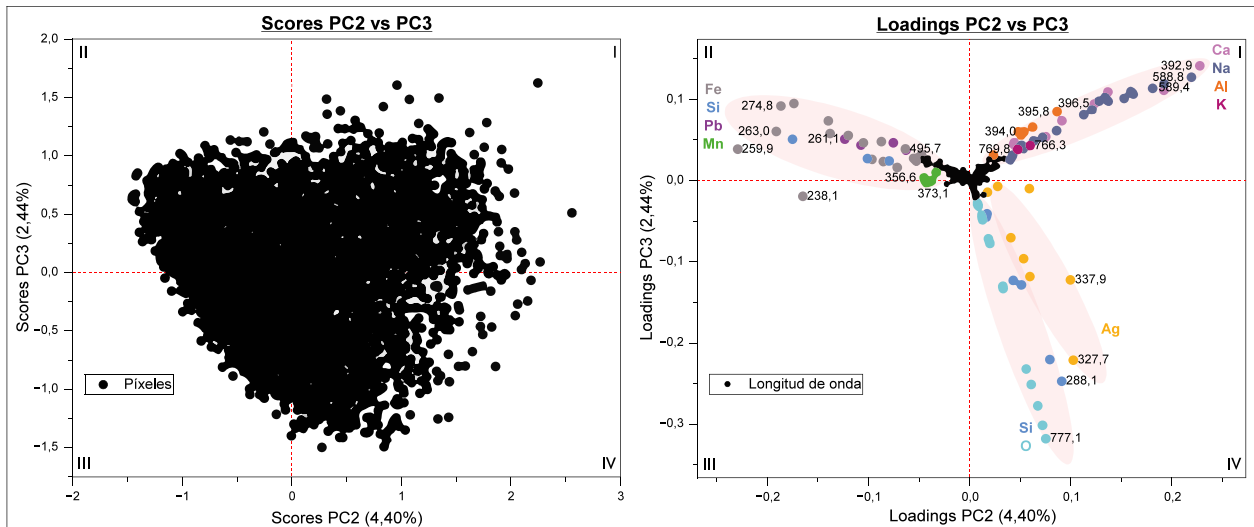


Figura 4.14 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC2 vs PC3 de la muestra T2.

De esta manera, el análisis de componentes principales permitió identificar 8 elementos de interés, correspondientes a Ag, Si, Al, O, Fe, Pb, Mn, Ca, Na y K, mientras que Cl, Br y S no fue posible detectarlos, ya sea por su alta energía de ionización, o porque se encuentran localizados cercanos al centro de la nube, por lo que pierden relevancia en este análisis.

Una vez reducidos los datos por medio de las técnicas quimiométricas, se obtiene un cubo hiperespectral (x - y , λ ; Figura 4.15) con 443 longitudes de onda en total, las cuales representan las señales más representativas para cada elemento de interés (Tabla 4.4), identificadas a partir de los análisis espectroscópicos y exploratorios. A partir de las señales más significativas para los elementos de interés se obtiene el espectro sumado, con sus variables reducidas (Figura 4.16). Cabe destacar que, aunque no se lograron identificar señales de S y Cl en los análisis realizados previamente, se consideran sus señales teóricas para la matriz reducida.

4.2.4 Generación de imágenes de distribución para los elementos de interés

A partir de las imágenes de distribución elemental se pueden relacionar elementos entre sí y asociarlos a distintas fases minerales presentes en las muestras de estudio. Para llevarlo a cabo, y en base a la información obtenida por los análisis espectroscópicos y exploratorios, se determinan que los elementos químicos de interés corresponden a Ag, S, Cl, Si, Al, O, Fe, Pb y Mn. Cabe destacar que, aunque tanto el S como el Cl no fueron detectados en los análisis previamente

realizados, se elaborarán las respectivas imágenes de distribución espacial, considerando sus longitudes de onda teóricas.

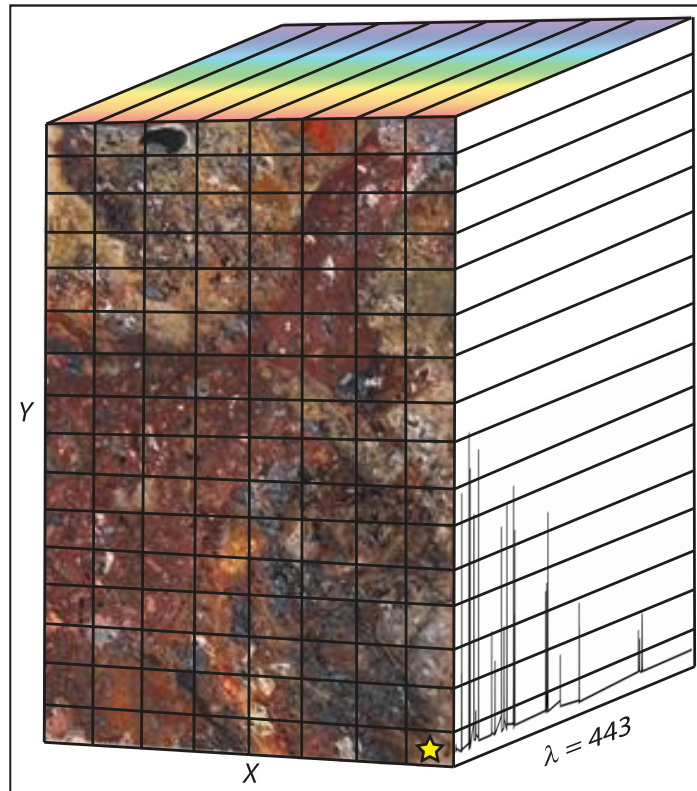


Figura 4.15 Cubo hiperespectral asociado al espécimen T3, posterior a la reducción de datos.

Tabla 4.4 Selección de señales espectrales por cada elemento químico de interés.

Elemento	Señales seleccionadas (nm)
Ag	327,701 – 337,964
S	921,328 – 922,804 – 923,785
Cl	837,617
Si	263,087 – 288,138
Al	237,345 – 394,083 – 395,818
O	532,816 – 777,169
Fe	238,178 – 259,914 – 274,897 – 489,124 – 492,001 – 495,758
Pb	220,356 – 261,381 – 280,180
Mn	356,636 – 373,160
Ca	392,977 – 396,526
Na	588,808 – 589,446
K	766,352 – 769,801

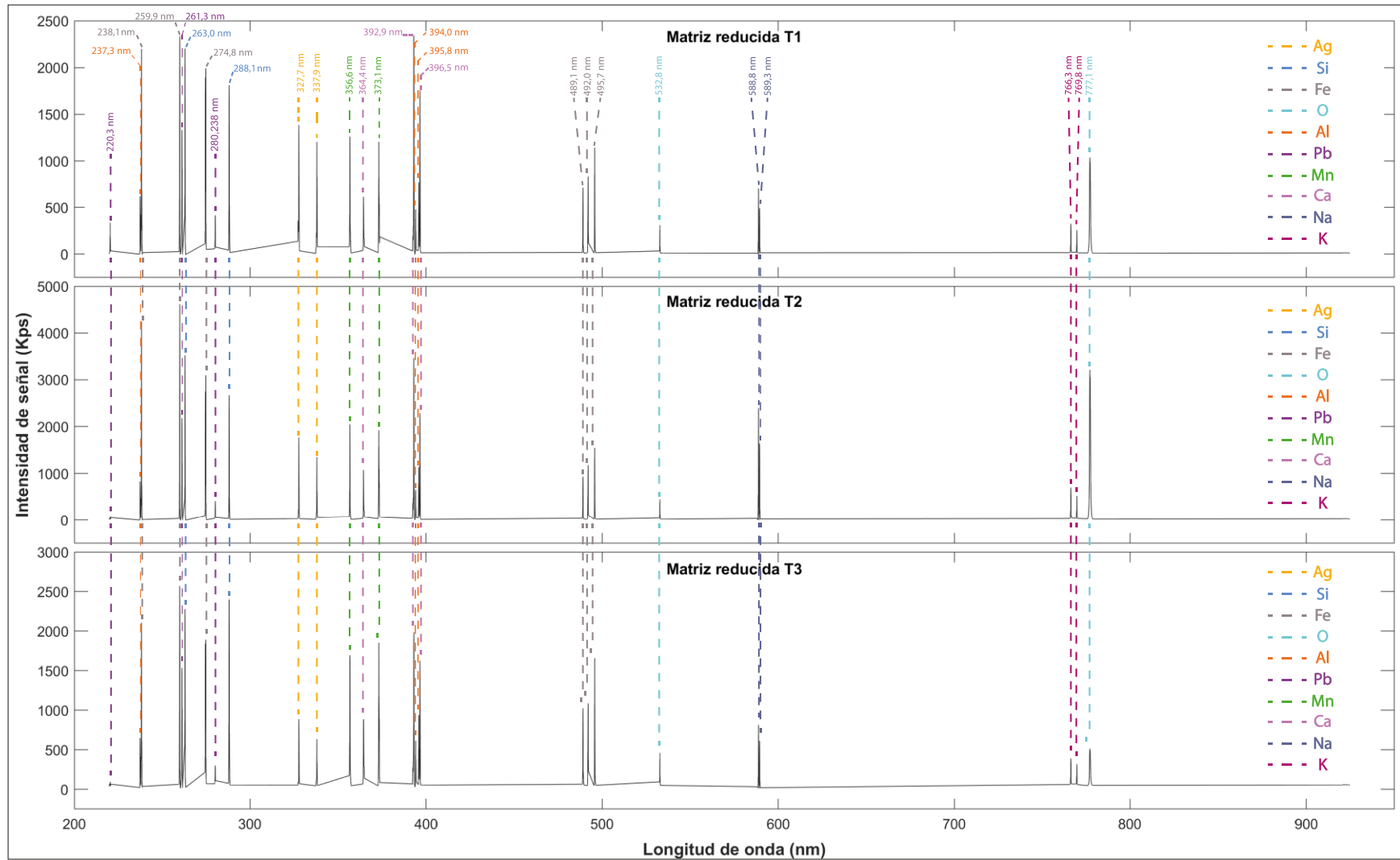


Figura 4.16 Espectros sumados de las muestras con sus variables reducidas ($\lambda = 443$).

Las señales espectrales utilizadas para producir las imágenes de cada elemento son: Ag (327,7 nm), S (921,3 nm), Cl (837,6 nm), Si (288,1 nm), Al (395,8 nm), O (777,1 nm), Fe (259,9 nm), Pb (261,3 nm) y Mn (357,8 nm). De esta manera, tomando como ejemplo la muestra T2, a partir de las áreas bajo la curva de cada señal (Figura 4.17 y Anexo 2.1), se obtuvieron las imágenes de distribución para cada elemento de interés (Figura 4.18 y Anexo 2.2).

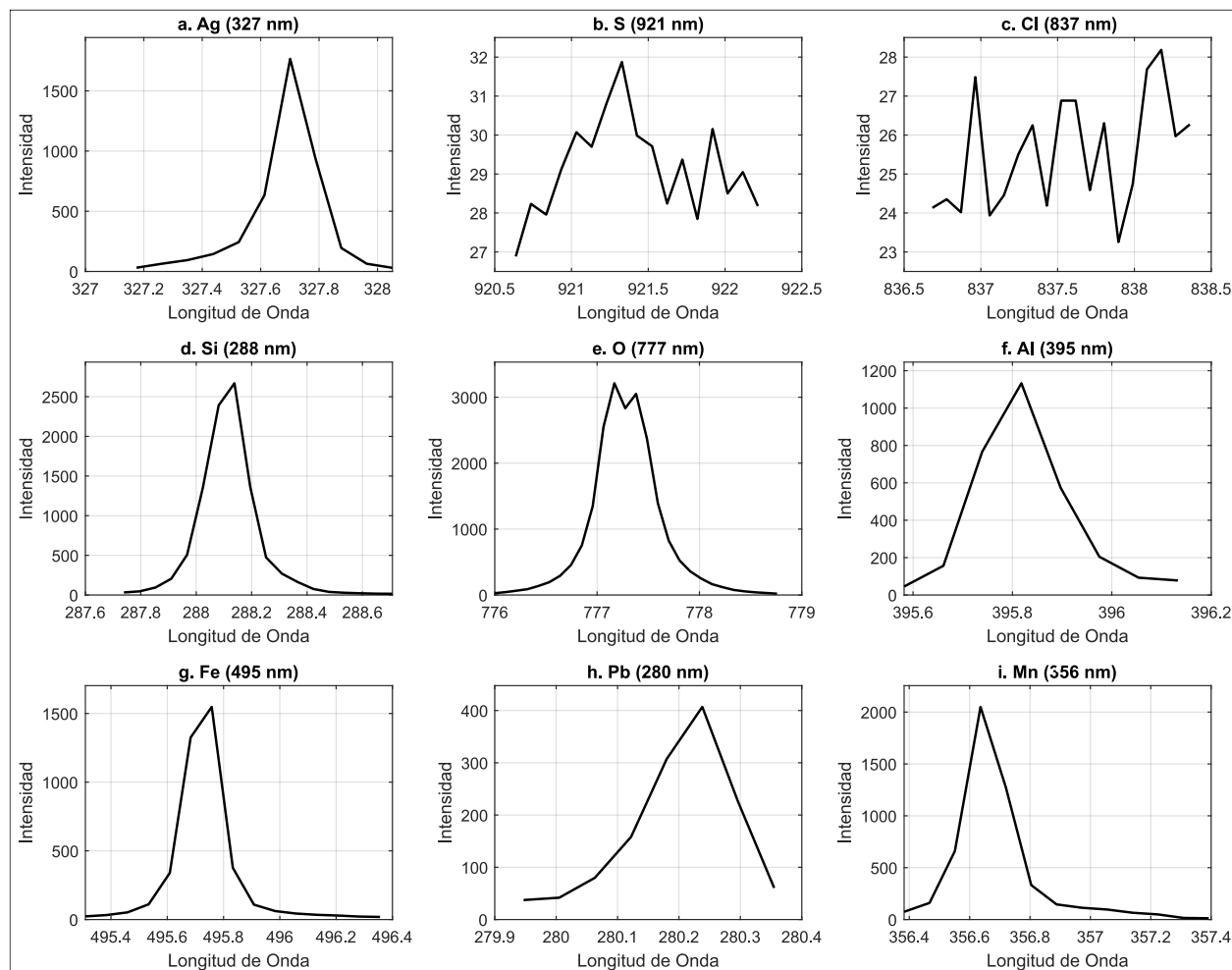


Figura 4.17 Área bajo la curva de las señales espectrales escogidas para cada elemento para T2.

Para analizar las imágenes de distribución elemental, se utiliza una escala de colores relativa que va del azul al rojo, donde los píxeles de color azul oscuro indican la ausencia de señal para el elemento en esa área específica, es decir, el elemento puede estar contenido en valores inferiores al límite de detección de la técnica analítica. A medida que la intensidad de la señal aumenta, los colores se desplazan gradualmente hacia tonos más claros dentro de la escala, hasta llegar a los

tonos rojizos, que representan áreas con una mayor intensidad de señal, para la longitud de onda del elemento en cuestión.

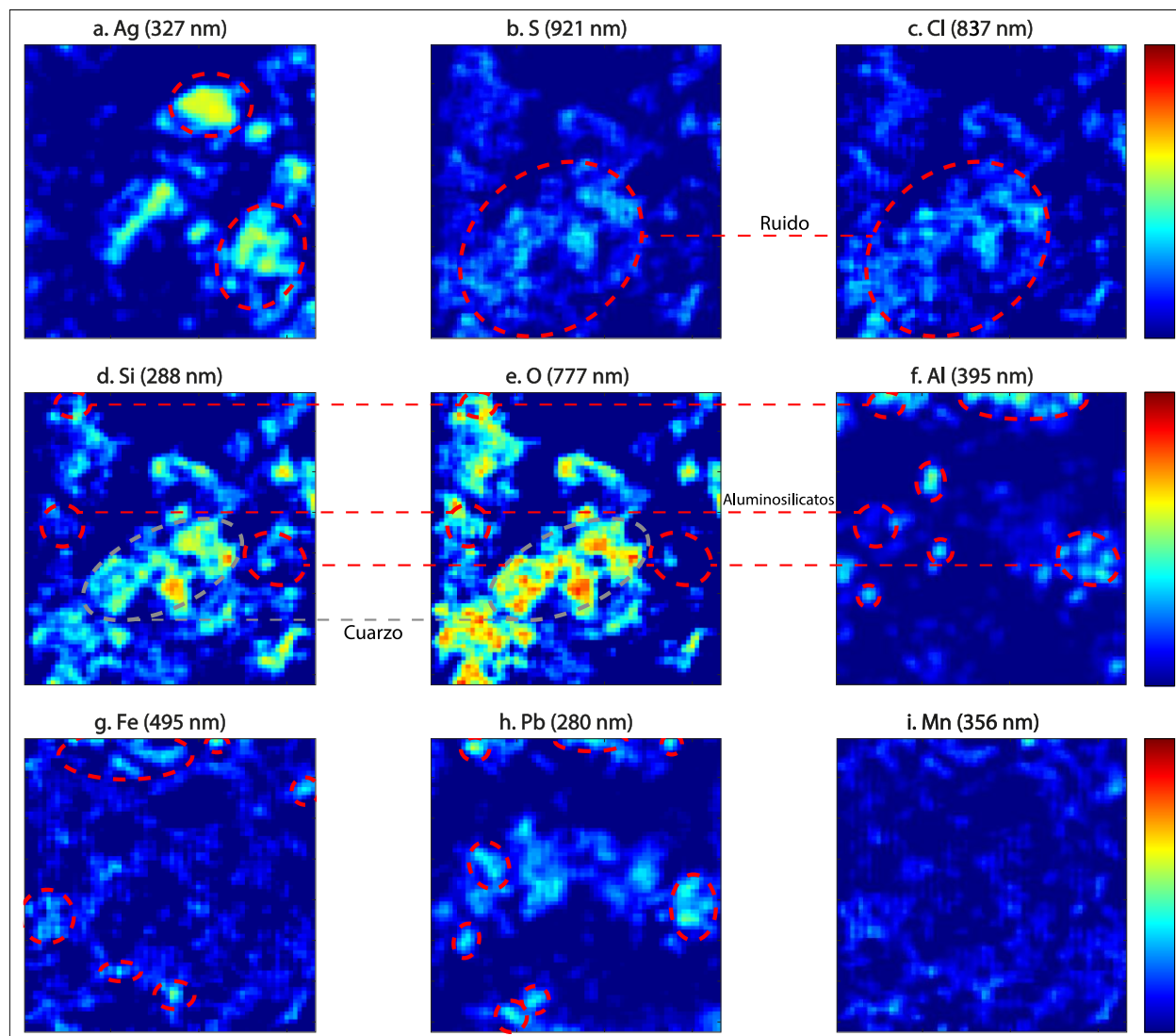


Figura 4.18 Imágenes de distribución elemental para la muestra T2.

Para analizar las imágenes de distribución elemental y su relación con las fases minerales presentes en la muestra, se debe comparar visualmente las imágenes de distribución elemental de los elementos de interés. Por ejemplo, al comparar las imágenes de Ag con S y Cl (Figura 4.18a,b,c), no es posible observar píxeles con altas intensidades de señal para estos elementos en las mismas zonas de las imágenes, por lo que no es posible inferir la ocurrencia de alguna fase mineral de Ag en específico. Incluso, las imágenes de distribución elemental de S y Cl muestran señales de

intensidad similar en los mismos pixeles, lo que dificulta discriminar entre fases minerales portadoras de estos elementos. Sin embargo, la presencia de señales para Ag permite reconocer y delimitar las zonas de ocurrencia de los minerales portadores del metal de interés y la distribución en la muestra.

Tomando en cuenta las imágenes de distribución para Si, O y Al (Figura 4.18d,f,e), se pueden observar relaciones entre pixeles con intensidades medias a altas de señales para los primeros dos elementos, lo cual indicaría la presencia de cuarzo (SiO_2), y otras zonas donde los tres elementos presentan intensidades medias, lo cual indicaría la presencia de aluminosilicatos. Además, en la imagen de distribución de Al se observan pixeles con intensidades medias de señal, lo cual también indicaría la presencia de aluminosilicatos en estas zonas.

Por otro lado, considerando la imagen para Fe (Figura 4.18g), se observan pixeles con señales de mediana a alta intensidad, lo cual podría asociarse a los distintos minerales férricos, como lo son hematita, magnetita y goethita. Por último, considerando las imágenes de Pb y Mn (Figura 4.18h,i), no se observan zonas donde se destacan señales de mayor intensidad para ambos elementos, pero sí se tienen pixeles que presentan intensidades elevadas de tan solo el primer elemento, lo cual se puede asociar a la presencia de fases oxidadas de Pb.

4.3 Caracterización mineraloquímica de detalle mediante EPMA

A partir de la caracterización mediante LIBS fue posible reconocer la distribución espacial de las fases minerales de interés, de manera indirecta, a partir de los elementos químicos constituyentes. Sin embargo, la caracterización de los minerales mena de Ag no pudo ser determinada, dado que las señales de los elementos químicos S y Cl no fueron identificadas en el espectro LIBS. Para caracterizar mineraloquímicamente las menas de Ag, se realizaron 8 puntos de análisis (spot) mediante microsonda electrónica en cada una de las fases minerales reconocidas durante la caracterización petrográfica: acantita y embolita (Tabla 4.5).

Los resultados obtenidos por microsonda electrónica muestran que la acantita contiene en promedio 86,8 % en peso de Ag y 13,1 % en peso de S; mientras que la embolita contiene en promedio 76,9 % en peso de Ag, 3,7 % en peso de Cl y 19,3 % en peso de Br. Para el caso del haluro de Ag, los

resultados mineraloquímicos de detalle confirman que corresponden a la embolita, dado que se detectó y cuantificó los elementos Cl y Br, para tener la fórmula estructural $\text{Ag}(\text{Br},\text{Cl})$. Los resultados también muestran que la mena más enriquecida en Ag es el sulfuro, en relación con los haluros secundarios, producto de la oxidación.

Tabla 4.5 Concentración (en % en peso) de los elementos de interés: Ag, S, Cl y Br, en los minerales mena: acantita y embolita, obtenidas a partir de EPMA.

Mineral	Ag (% en peso)	S (% en peso)	Cl (% en peso)	Br (% en peso)
Acantita	86,9	13,0		
Acantita	87,9	12,2		
Acantita	86,3	13,8		
Acantita	87,0	13,1		
Acantita	86,3	13,7		
Acantita	86,8	13,3		
Acantita	87,3	13		
Acantita	86,2	13,2		
Embolita	77,9		3,3	18,6
Embolita	72,9		2,6	24,4
Embolita	86,4		3,6	10,0
Embolita	72,2		6,3	21,6
Embolita	82,9		5,1	12,0
Embolita	71,5		2,5	25,8
Embolita	79,8		2,8	17,2
Embolita	71,4		3,7	24,9

Por último, la caracterización mineraloquímica de detalle por microsonda, permitió la precisa identificación y caracterización de las fases oxidadas de Pb (Tabla 4.6; Figura 4.19).

Tabla 4.6 Concentración (en % en peso) de los elementos de interés: Pb, Cl, As y P, en los minerales oxidados de Pb, obtenidas a partir de EPMA.

Fórmula	PbO (% en peso)	Cl (% en peso)	As ₂ O ₅ (% en peso)	P ₂ O ₅ (% en peso)
Pb ₁₄ (AsO ₄)O ₉ Cl ₄	75,3	2,6	22,0	
Pb ₁₄ (AsO ₄)O ₉ Cl ₄	74,6	2,8	22,0	
Pb ₁₄ (AsO ₄)O ₉ Cl ₄	75,1	2,7	21,8	
Pb ₁₄ (AsO ₄)O ₉ Cl ₄	74,9	2,5	22,6	
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	82,7	2,7		15,5
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	83,0	2,6		14,4
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	82,6	2,7		14,7

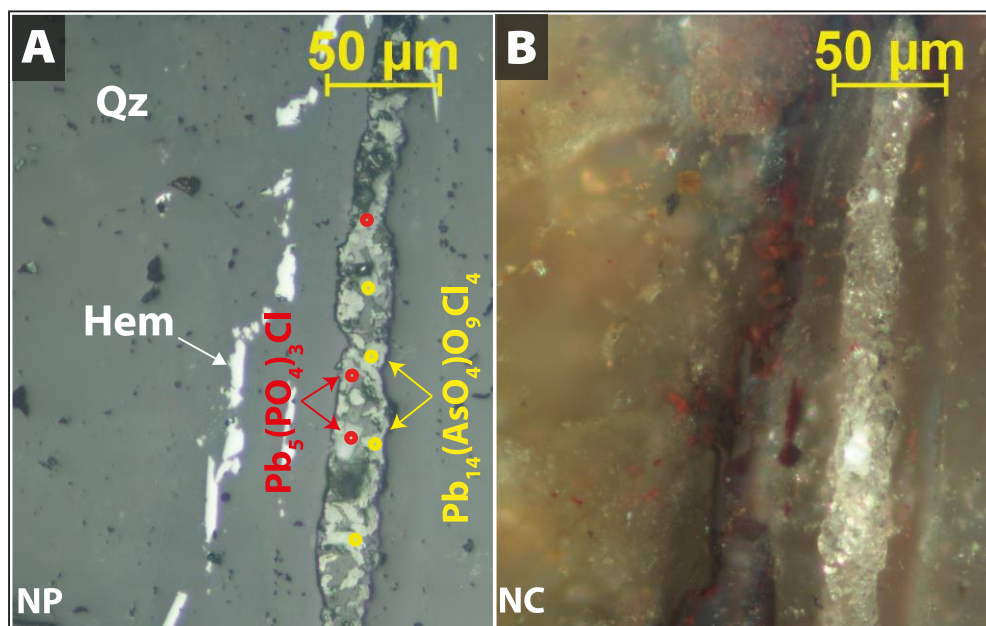


Figura 0.19 Microfotografías en luz reflejada, bajo nicols paralelos (A) y cruzados (B), de minerales oxidados de Pb. Los puntos (rojos y amarillos) representan los sitios donde se realizaron los análisis por microsonda.

De acuerdo con los resultados obtenidos se determinaron dos fases oxidadas de Pb: i) una fase mineral con un contenido promedio de 75,0 % en peso de PbO; 22,1 % en peso de As₂O₅; y 2,7 % en peso de Cl; correspondiendo a una formula estructural de tipo Pb₁₄(AsO₄)O₉Cl₄, del mineral sahlinita; ii) una fase mineral con un contenido promedio de 82,8 % en peso de PbO; 14,9 % en peso de P₂O₅; y 2,7 % en peso de Cl; correspondiendo a una formula estructural de tipo Pb₅(PO₄)₃Cl, del mineral piromorfita. Estos resultados confirman que estas fases corresponden a minerales producto de la oxidación de la galena (sulfuro primario), encontrada típicamente en este tipo de depósitos.

5. DISCUSIÓN

5.1 Caracterización mineral convencional

La caracterización mineral convencional permitió identificar la mineralogía presente en las muestras, tanto de mena, correspondiente a acantita y embolita, como de ganga, que incluye cuarzo, aluminosilicatos, hematita, magnetita, goethita, coronadita y otras fases oxidadas de Pb. Estas últimas corresponden principalmente a fosfatos y arsenatos de Pb, que pueden contener Al y Cl.

La descripción textural, tanto a nivel macroscópico, mediante la inspección visual, como a nivel microscópico, con la descripción petrográfica, permitió proponer tres estadios de formación en la veta Julia Norte, basándose principalmente en las micro-texturas de los cuarzos, correspondiendo a: i) Estadio 1 asociado a la alteración de los minerales de la roca caja, previa a la mineralización. ii) Estadio 2, de origen hidrotermal y syn-mineralización, se produce durante los primeros eventos de deformación compresiva, generando las primeras sombras de presión que se rellenan con fluidos hidrotermales. Al enfriarse estos fluidos, durante su interacción con la roca, precipita su carga metálica, dando lugar a la cristalización de los minerales y, en consecuencia, la formación de vetillas. Finalmente, iii) el Estadio 3 se origina en la zona de oxidación, mediante una fase subsecuente de interacción fluido-roca, que generó un enriquecimiento secundario, posterior a la mineralización primaria, en la cual se generaría la mena secundaria de Ag (embolita).

El modo de ocurrencia de las menas de Ag también proporciona información relevante sobre la formación de la roca y es un dato muy importante para los estudios geometalúrgicos. El hecho de que los granos de acantita se encuentren embebidos en los granos de cuarzo del segundo estadio de formación; mientras que la embolita se encuentre en los bordes de los cuarzos del tercer estadio, indica que las menas y los cuarzos se formaron de manera simultánea para cada estadio respectivo, *i.e.*, syn-mineralización primaria y secundaria. Desde el punto de vista geometalúrgico, la mineralización de Ag se puede caracterizar como menas micrométricas de Ag (en sulfuro y haluro), hospedadas principalmente en granos de cuarzo, encontrándose tanto en inclusión mineral como en los bordes de granos de cuarzo.

5.2 Caracterización mineraloquímica de frontera mediante LIBS

La caracterización mineralógica convencional permitió generar los datos de referencia, para implementar el análisis mineraloquímico mediante la técnica LIBS, incluyendo la mineralogía modal de las muestras de estudio, a partir de la cual se obtienen los elementos de interés asociados a la mineralogía, *i.e.*, Ag, S, Cl, Si, O, Al, Fe, Pb y Mn. Los datos obtenidos mediante LIBS fueron preprocesados para realizar un análisis espectroscópico, donde se identificaron las señales espectrales más significativas de cada elemento de interés, las cuales posteriormente fueron extraídas a una matriz de datos reducida, para realizar un análisis exploratorio de componentes principales (PCA).

Para el análisis espectroscópico, se utilizaron los espectros sumados de las distintas muestras en estudio, *i.e.*, T1, T2 y T3, a partir de los cuales se lograron identificar las señales espectrales de los distintos elementos que las conforman. Se consideraron las señales más significativas para cada elemento, como a 327,7 y 337,9 nm para Ag, las cuales se correlacionan positivamente con las señales identificadas para este elemento en la muestra de referencia. También se consideraron los *peaks* de Si a 212,3, 263,0 y 288,1 nm; de Fe a 238,1, 259,9, 274,8, 489,1, 492,0 y 495,7 nm; de Al a 237,3, 394,0 y 395,8 nm; de Pb a 220,3, 261,1 y 280,1 nm; y de Mn a 356,6 y 373,1 nm. Además, se identificaron señales de O a 532,8 y 777,1 nm, las cuales varían considerablemente en intensidad entre muestras. Esto se debe a que las mediciones con el equipo LIBS se realizaron bajo condiciones ambientales normales, por lo cual el láser interactuó tanto con el oxígeno ambiental como con el presente en la mineralogía de las muestras de testigos de sondaje.

De manera complementaria, se identificaron señales para Ca (364,4; 392,9; 396,5 nm), Na (588,8; 589,4 nm) y K (766,3; 769,8 nm), elementos con altas intensidades frente a fenómenos de emisión óptica, debido a su baja energía de ionización, lo cual permite que sus átomos se exciten y se ionicen fácilmente, aun cuando se encuentran en bajas concentraciones (Harmon *et al.*, 2019), convirtiéndolos en elementos interferentes para las muestras. Caso contrario ocurre con el S y Cl, elementos que no fue posible identificar en los espectros sumados de las muestras, debido a su alta energía de ionización.

A pesar de que las señales de azufre y cloro no fueron evidenciadas en los espectros sumados de las muestras, esto no implica necesariamente la ausencia de estos elementos en las fases minerales contenidas en las rocas. Considerando que el análisis espectroscópico se basó en los espectros sumados de las muestras, si estos elementos se detectaron en unos pocos píxeles, con baja intensidad de señal, producto a su alta energía de ionización, la señal resultante al sumar la matriz es mínima, dando la impresión (visual) de que no están presentes en el espectro. Por esta razón, se decidió incluir en la matriz reducida las señales para estos dos elementos, utilizando los rangos obtenidos en las muestras de referencia (Geo-310 para el S y Halita para el Cl). Esta inclusión de señales de referencia para el S y Cl permitió completar el conjunto de señales significativas para los elementos de interés, el cual se empleó posteriormente en el análisis PCA y la generación de imágenes de distribución iso-elemental.

A partir de la matriz de datos reducida, la cual considera las señales espectrales más significativas identificadas en el análisis espectroscópico, se llevó a cabo el análisis PCA, obteniéndose distintas agrupaciones de elementos que definen posibles fases minerales, a partir de la interacción entre las señales elementales de los espectros obtenidos por LIBS. Al comparar los gráficos de *scores* y *loadings* (Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 y Anexo 1), los cuales sirven para comprender las relaciones entre los píxeles y las longitudes de onda de los minerales presente en la muestra, respectivamente, se identificaron cuatro grupos de píxeles.

Una de las agrupaciones incluye señales características de Si (288,1 nm) y O (777,1 nm), las cuales se podrían asociar a cuarzo y aluminosilicatos. Por otro lado, se observa una agrupación de Fe (247,8; 259,9; 495,7 nm), Si (263,0 nm) y Pb (261,1 nm), junto a Mn (356,6; 373,1 nm), la cual no es posible asociar a ninguna fase mineral. Además, se distingue un cluster de señales de Ca (392,9; 396,5 nm), Na (588,8; 589,4 nm), Al (394,0; 395,8 nm) y K (766,3; 769,8 nm), el cual probablemente se debe a la alta intensidad de señal que presentan estos elementos, lo cual no implica una gran concentración de dichos elementos en las muestras. Por último, se observa una asociación correspondiente a Ag (327,7; 337,9 nm), lo cual implica que se encuentra en una fase mineral independiente a los elementos de las asociaciones anteriores. Sin embargo, no fue posible relacionar este elemento con alguna fase mineral en específico, ya sea acantita o embolita, ya que no fue posible localizar al S y Cl.

Las imágenes iso-elementales permitieron visualizar cualitativamente la distribución de elementos en las muestras y estimar la presencia de fases minerales. Para ello, se seleccionaron señales que mostraran la mayor intensidad en los espectros sumados, sin interferencias con otros elementos y que estuvieran asociadas con alguna agrupación elemental identificada en el análisis PCA. A partir de esto, se consideraron las señales a las longitudes de onda 327,7 nm (Ag), 921,3 nm (S), 837,6 nm (Cl), 288,1 nm (Si), 395,8 nm (Al), 777,1 nm (O), 495,7 nm (Fe), 280,1 nm (Pb) y 356,6 nm (Mn). Cabe destacar que, aunque las señales de Si a 263,0 nm y Pb a 261,3 nm son las que presentan mayor intensidad para estos respectivos elementos, éstas no fueron utilizadas para la generación de imágenes de distribución iso-elemental, debido a que se encuentran interferidas con señales de Fe, razón por la cual se encuentran asociadas a este último elemento en los análisis PCA.

A pesar de que no sea posible distinguir entre el ruido y las señales de S y Cl en el espectro sumado, se pueden observar píxeles con señales de intensidad moderada a alta, en las imágenes de distribución iso-elemental, para estos elementos. Esto se debe a que el código utilizado para la generación de las imágenes recorre toda la matriz, píxel por píxel, detectando para cada intervalo de longitudes de onda sus respectivas intensidades. Las imágenes obtenidas para S y Cl presentan una distribución muy similar, sin ser posible discriminar entre ellos, lo cual indica que probablemente estas imágenes no reflejen realmente señales de estos elementos, sino que muestran el ruido generado en las mediciones, que, aunque fue minimizado con las correcciones en el tratamiento de datos, sigue presente en menor medida. Además, ninguno de estos patrones se puede correlacionar con la imagen de distribución resultante para Ag, por lo cual tampoco es posible discernir, de manera visual, entre acantita o embolita.

En cuanto al silicio y oxígeno, éstos se pueden correlacionar en las imágenes de distribución elemental, mostrando la distribución del cuarzo, a lo largo de las muestras. Además, si se considera en conjunto el silicio, oxígeno y aluminio, se pueden inferir áreas con presencia de aluminosilicatos, como fase mineral. Por otro lado, considerando que todos los minerales férricos presentan hierro y oxígeno en distintas concentraciones, no se pueden asignar las distintas asociaciones de estos elementos a una fase mineral específica, bien sea hematita, magnetita o goethita, por medio de las imágenes de distribución iso-elemental. En cuanto a las fases oxidadas de plomo, estas se caracterizan por la presencia de Pb, elemento que muestra una clara distribución

en las imágenes. Además, también se detectó manganeso, el cual es característico de la fase de plomo coronadita, de tal manera que podría ser posible asociarlo a esta fase mineral en las zonas de las imágenes donde se correlacionan.

De esta manera, mediante el análisis por LIBS es posible reconocer distintas fases minerales en las muestras en estudio, como lo son las menas de Ag (sin diferenciar), cuarzo, aluminosilicatos, minerales férricos y fases oxidadas de Pb.

5.3 Caracterización mineraloquímica de detalle mediante EPMA

Si bien la caracterización mineraloquímica mediante LIBS permite realizar un barrido de la superficie de la muestra en estudio, de manera rápida y con poca preparación previa de la muestra, los resultados presentan algunas limitaciones cuando se requiere información detallada, como sería el caso de la concentración de Ag en cada fase mineral mena, es decir, la ley en relación metal de interés / mena.

Los análisis mineraloquímicos realizados mediante la microsonda electrónica han permitido detallar la composición de las principales fases minerales de interés en la Veta Julia, confirmando la presencia tanto de acantita como embolita, siendo la primera la mena más rica en Ag con un promedio de 86,8 % en peso de este elemento; la segunda correspondiendo a una fase halógena secundaria, enriquecida en un 76,9 % en peso de Ag en promedio, acompañada de Br y Cl. Además, los resultados evidencian una composición relativamente homogénea para la acantita, mientras que la embolita presenta una mayor variabilidad en su contenido de Ag (entre 71,4 y 86,4 % en peso), Cl (entre 2,5 y 6,3 % en peso) y Br (entre 10,0 y 25,8 % en peso). Esta variabilidad puede explicarse por la zonación vertical típica que presentan los haluros de plata en los depósitos epitermales, donde se observa una secuencia mineralógica desde la yodargirita (AgI) en las partes más profundas de la zona oxidada, pasando por bromargirita (AgBr) y embolita (Ag(Cl,Br)), hasta clorargirita (AgCl) cerca de la paleosuperficie. Esta sucesión responde a la formación inicial del haluro menos soluble (AgI) y a su posterior conversión en especies con mayor contenido de bromo y cloro, bajo estados de oxidación más altos (John *et al.*, 2018). Desde el punto de vista de la caracterización geometalúrgica, es importante el reconocimiento de la coexistencia de las dos menas: en sulfuros

y como haluro (oxidadas), ya que el procesamiento para la recuperación de la Ag debe considerar ambos modos de ocurrencia, por ejemplo, en el diseño de la flotación de menas mixtas.

Por otro lado, también se pudieron diferenciar las fases oxidadas de Pb, adicionales a la coronadita, donde la piromorfita presenta mayor concentración de PbO (82,8 % en peso) frente a la sahlinita (75 % en peso). Ambos oxiclорuros de plomo presentan composiciones relativamente homogéneas y ocurren como minerales secundarios en la zona de oxidación de depósitos polimetálicos con presencia de Pb (Siidra *et al.*, 2023). Dentro de estos depósitos se encuentran los epitermales, donde la oxidación de sulfuros primarios, como la galena, genera estos minerales secundarios en ambientes supérgenos.

La ocurrencia de acantita con embolita de composición variable, sumado a la identificación de fases oxidadas de Pb, evidencia la interacción de procesos hidrotermales y supérgenos en la génesis y evolución del depósito, corroborando la secuencia paragenética obtenida a partir de los resultados de la microscopía óptica. En este contexto, la plata fue transportada como complejos clorurados en los fluidos hidrotermales, mientras que su precipitación en forma de haluros ocurrió bajo temperaturas superficiales, en un amplio rango de condiciones de redox y pH. La baja solubilidad de estos haluros de plata, combinada con la moderada salinidad de los fluidos, favoreció la transformación directa de acantita hipógena a haluros de plata en las zonas de oxidación (John *et al.*, 2018). Asimismo, la coexistencia de arseniatos y fosfatos en las fases oxidadas de Pb, indicaría la interacción de fluidos oxidados ricos en As y P en diferentes etapas.

5.4 Comparación de LIBS frente a técnicas convencionales

La comparación entre LIBS y las técnicas convencionales mineralógicas y mineraloquímicas, como la microscopía óptica y EPMA, destaca tanto ventajas como las limitaciones de cada método, tomando como caso de estudio un depósito epitermal de plata en Argentina, específicamente la Veta Julia.

Por un lado, la caracterización mineraloquímica mediante LIBS permitió obtener la distribución espacial de la plata, el elemento de interés económico presente en las muestras, generando imágenes de distribución elemental útiles para identificar “regiones de interés (ROI)”, las cuales

se correlacionan de manera positiva con las zonas donde fue identificada la acantita y/o embolita por descripción visual y microscopía óptica (Figura 5.1). Este resultado confirma la hipótesis planteada en el presente estudio, respecto a la implementación de LIBS como una herramienta complementaria para la caracterización mineral de muestras de sondajes. El hecho que, a partir de la composición mineraloquímica “in-situ” obtenida por LIBS, se puedan identificar las zonas donde se encuentran los minerales menas del metal de interés, puede apoyar la descripción del sondaje mediante la definición de ROI con presencia de Ag, *i.e.*, ROI-Ag. La caracterización y definición de estas ROI-Ag, de manera rápida e indirecta puede contribuir a la descripción mineral a escala de sondaje, donde luego el trabajo del geólogo se centraría en verificar esas zonas (ROI-Ag) y definir el mineral portador (mena) del metal de interés.

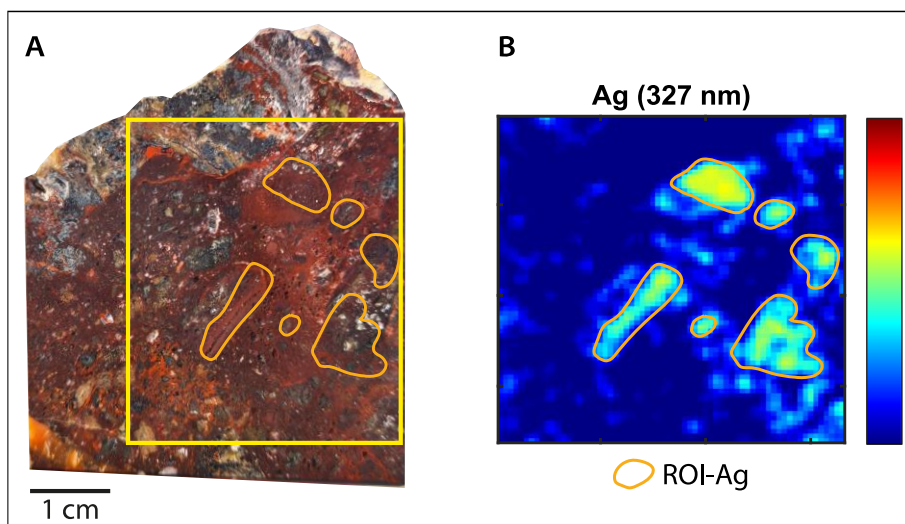


Figura 5.1 Menas de Ag según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Ag (B). Las líneas amarillas en (B) engloban las ROI-Ag determinadas por LIBS, que deben ser verificadas en la muestra (A).

Para el caso de estudio desarrollado en este trabajo, la caracterización mineraloquímica mediante LIBS no permitió discriminar entre la acantita y embolita debido a las limitaciones del modo de implementación de técnica, con respecto a la detección de azufre y cloro. En este caso, la principal limitación se debe a que estos elementos están contenidos en fases minerales micro- a nanométricas dificultando su detección, especialmente porque el tamaño de spot utilizado para el análisis es de 200 μm , lo cual puede ocasionar que en un único spot de ablación concurren las menas de Ag (acantita y/o embolita) con otra fase mineral mayoritaria. Este escenario, *i.e.*, mezcla de fases

minerales en un spot, es una de las principales limitaciones de LIBS como técnica analítica, caso en el cual el procesamiento de datos va a generar como resultado un píxel (en la imagen de distribución elemental) de composición mineraloquímica única, posiblemente asociada a la fase mineral más abundante. Una de las posibles soluciones para esta limitación es reducir el tamaño del spot, *i.e.*, conocido como micro-LIBS (*e.g.*, Sandoval-Muñoz *et al.*, 2022); sin embargo, esa propuesta de trabajo estaría en dirección contraria a la posibilidad de escalamiento de la caracterización mineraloquímica por LIBS a nivel de sondaje.

La microsonda electrónica, en cambio, es una técnica con una alta resolución espacial y permite analizar zonas con spot de unos pocos micrones (3 a 5 μm). Los análisis por microsonda electrónica permitieron la obtención de datos cuantitativos de concentraciones de Ag, S, Cl y Br, permitiendo confirmar las composiciones químicas exactas y diferenciar entre sulfuros y haluros de plata. Este resultado confirma la idoneidad de la hoja de ruta propuesta, es decir, implementar una caracterización por LIBS para definir las ROI y luego implementar una caracterización mineraloquímica detallada (por ejemplo, con microsonda electrónica), en lugar de implementar micro-LIBS, lo cual conllevaría a un mayor consumo de tiempo y no se generarían datos cuantitativos para el metal de interés.

En cuanto a los minerales de ganga, mediante la caracterización mineral indirecta por LIBS se pudo determinar la presencia de cuarzo y aluminosilicatos en las mismas zonas donde se observó estas fases por microscopía óptica (Figuras 5.2 y 5.3). Además, se pudo identificar los minerales férricos presentes en la veta, pero sin diferenciar entre ellos, debido a que se componen por los mismos elementos químicos. Es importante resaltar que las fases minerales fueron determinadas, a partir de la mineraloquímica, en las mismas zonas donde se observó hematita y/o magnetita mediante en análisis petrográfico (Figura 5.4).

Por último, LIBS permitió reconocer la distribución elemental del Pb en las muestras, coincidiendo con las zonas identificadas por microscopía óptica para la ocurrencia de fases minerales de Pb (Figura 5.5). Sin embargo, no logró diferenciar entre las posibles fases minerales oxidadas de Pb; mientras que la caracterización detallada por EPMA sí proporcionó las composiciones químicas exactas de éstas, diferenciándolas entre sahlinita y piromorfita, pero sin entregar una distribución

espacial de estas. Nuevamente, el caso del Pb muestra un ejemplo de cómo se pueden complementar las diferentes técnicas analíticas dependiendo del requerimiento, *i.e.*, distribución espacial del elemento de interés y definición de ROIs (implementado LIBS) y/o determinación del modo de ocurrencia y la composición de cada fase mineral portadora del elemento en cuestión (implementando la microsonda electrónica).

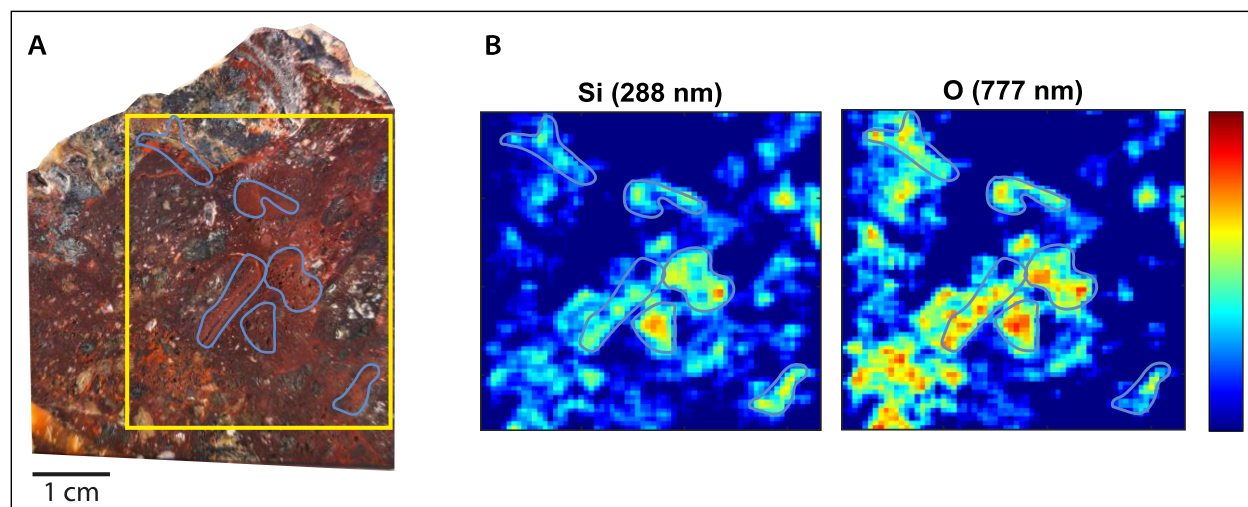


Figura 5.2 Cuarzo según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Si y O (B).

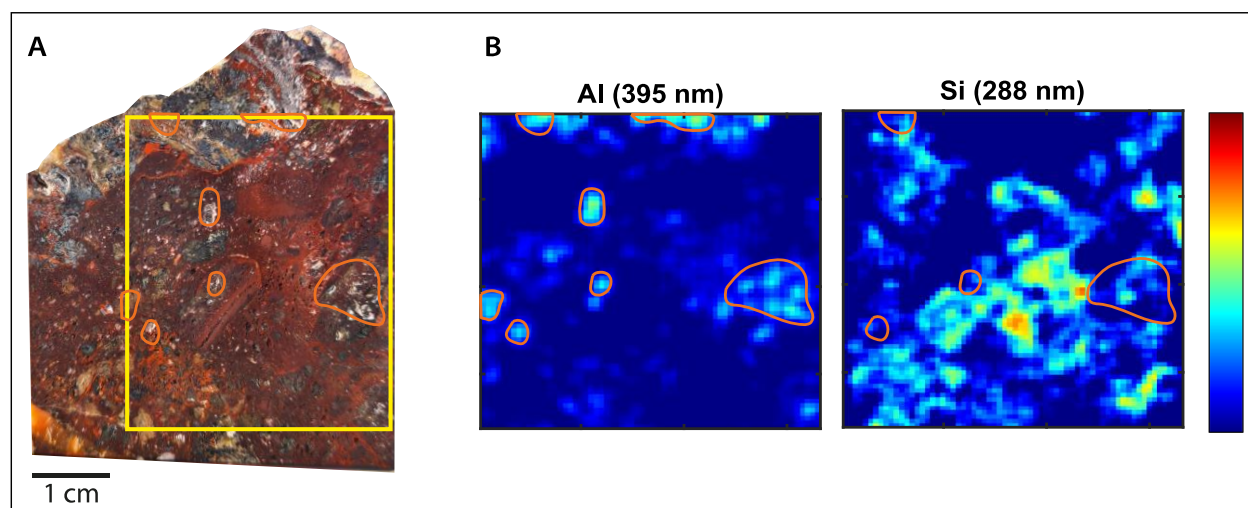


Figura 5.3 Aluminosilicatos según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Si y Al (B).

De esta manera, a partir de la implementación de la hoja de ruta de caracterización mineral y mineraloquímica, incluyendo descripción mineral macro y microscópica, acompañada por análisis

mineraloquímicos mediante LIBS y EPMA, se puede confirmar la presencia de acantita y embolita como menas, junto a cuarzo, aluminosilicatos, hematita, magnetita, goethita, coronadita, sahlinita y piromorfita, como minerales de mena, definiendo así el marco mineralógico de la veta en estudio.

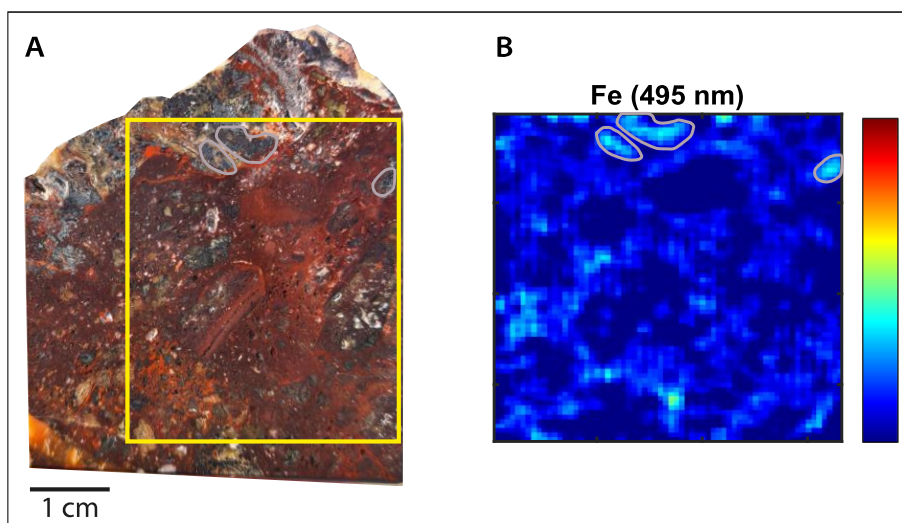


Figura 5.4 Minerales de Fe según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Fe (B).

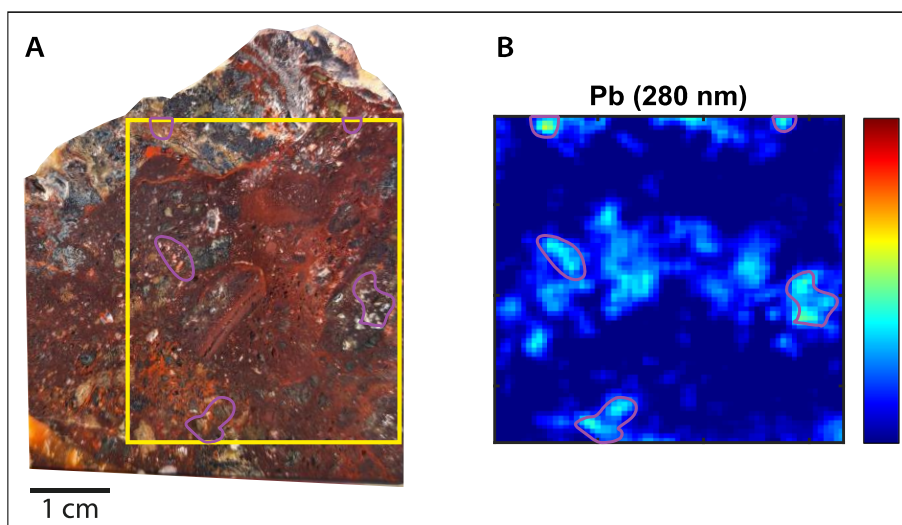


Figura 5.5 Fases de Pb según microscopía óptica en la muestra de testigo de sondaje (A) y LIBS por imágenes de distribución elemental de Pb (B).

Estos resultados se condicen con la hipótesis planteada en este estudio sobre cómo LIBS, aunque no puede detectar elementos de alta energía de ionización, puede contribuir a optimizar (en tiempo) la descripción mineral en muestras de testigos de sondajes, siendo una herramienta complementaria para combinar con otras técnicas en la caracterización de menas complejas. Así, los datos LIBS

pueden guiar y optimizar un análisis detallado, definiendo ROI en las muestras, para ser analizadas por otras técnicas como EPMA.

5.5 Proyecciones para LIBS

El presente estudio demuestra avances significativos en la caracterización de testigos de sondajes mediante técnicas de frontera como LIBS. Este enfoque aborda una problemática crítica en la exploración minera: la identificación del modo de ocurrencia de menas finas, cuya resolución demanda herramientas innovadoras capaces de optimizar tiempos y recursos, apoyando de manera efectiva la labor de los profesionales involucrados. En este contexto, LIBS, combinado con técnicas quimiométricas, se presenta como una opción para el apoyo al logueo de sondajes, permitiendo obtener información rápida y precisa de las regiones de interés (ROI) que contengan el metal de interés, *e.g.*, ROI-Ag, con una preparación mínima de la muestra, en comparación con métodos convencionales.

A futuro, sería relevante comparar la importancia de la resolución espacial frente al tiempo de adquisición de datos. Tomando como ejemplo la muestra T2, en esta se midió un área de 75×75 puntos de ablación de $200 \mu\text{m}$, con una separación aproximada de $300 \mu\text{m}$ entre ellos, lo cual tomó un tiempo de 18 minutos y 45 segundos. Si se quisiera mejorar la resolución espacial, sería posible reducir la distancia entre los puntos de ablación, consiguiendo una grilla de aproximadamente 180×180 puntos de ablación de $200 \mu\text{m}$, lo cual tomaría un tiempo significativamente mayor, cercano a 1 hora y 48 minutos. Aunque esto permitiría obtener imágenes de distribución elemental con un mayor nivel de detalle, el costo en tiempo sería más de cinco veces superior. Por tanto, sería necesario evaluar si el incremento en resolución espacial justifica el tiempo adicional de adquisición, y si realmente aporta una mejora sustancial en la interpretación de los datos.

También, un desafío importante para el futuro es avanzar en la cuantificación de la concentración de elementos mediante LIBS, obteniendo estimaciones porcentuales en peso. Esto permitiría evaluar con mayor precisión la ley del mineral, facilitando tanto la valorización económica del depósito como la toma de decisiones en etapas tempranas de exploración. Además, sería notable implementar mejoras en la resolución espectral, lo que permitiría diferenciar de manera más precisa señales elementales cercanas y minimizar interferencias entre ellas. Así, estas mejoras,

acompañadas del desarrollo de algoritmos más avanzados para el procesamiento y análisis de datos, consolidaría a LIBS como una herramienta integral y altamente eficiente en la industria minera.

6. CONCLUSIONES

La presente investigación logró caracterizar la química mineral de los minerales de mena y ganga presentes en la zona oxidada de la veta epitermal de baja sulfidación Julia Norte, integrando técnicas de caracterización mineral, *i.e.*, microscopía óptica y mineraloquímica, *i.e.*, LIBS y EPMA.

La caracterización mineral realizada mediante técnicas convencionales aportó información petrográfica detallada, sobre: i) la caracterización de los minerales de mena (acantita y embolita) y ganga (cuarzo, aluminosilicatos, hematita, magnetita, goethita y fases oxidadas de Pb); y ii) las relaciones texturales y ocurrencia de las menas; lo cual permitió definir la secuencia paragenética de la veta, sobre su génesis y evolución hidrotermal. Sin embargo, esta técnica no entregó información composicional específica de la mineralogía ni la distribución espacial de las fases minerales, resaltando la necesidad de complementarla con otras técnicas analíticas.

La caracterización de la química mineral mediante LIBS, en las muestras de sondaje en estudio, permitió obtener imágenes de distribución para los elementos químicos de interés, permitiendo realizar una caracterización mineral indirecta. A partir de los análisis espectroscópicos se lograron identificar las señales para los elementos de interés (*e.g.*, Ag) a excepción del S y Cl, debido a factores como su alta energía de ionización y al pequeño tamaño de los minerales que los contienen (< 200 μm).

Este estudio demostró que la técnica LIBS puede ser particularmente útil para delimitar regiones de interés (ROI), asociadas a menas portadoras de Ag. Estas ROI, al focalizar la caracterización detallada en áreas específicas, optimizan el análisis mineralógico, permitiendo al geólogo concentrarse en las zonas más relevantes. Las imágenes generadas con la distribución espacial de cada elemento, a lo largo de la superficie de las muestras, aportan una visión integral de la mineralogía a escala de sondaje.

Los resultados mostraron que LIBS es una técnica analítica sencilla, rápida, indirecta y versátil, que permite una caracterización mineral *in situ*, automatizada y de buena resolución espacial, en la cual se determinan los minerales a partir de asociaciones elementales, obteniéndose resultados

similares a la caracterización mineralógica mediante microscopía óptica, pero en una menor cantidad de tiempo y en base a información de química mineral.

Los análisis de química mineral fueron complementados por la técnica EPMA, determinando que la acantita es la mena más rica en plata, mientras que la embolita, una fase secundaria, presentó una mayor variabilidad composicional, evidenciando procesos de zonación vertical asociados a la oxidación por condiciones supérgenas. Asimismo, la identificación de fases oxidadas de Pb, como sahlinita y piromorfita, provenientes de la galena, corroboró los procesos de oxidación que afectan a depósitos epitermales de baja sulfuración.

De esta manera, tanto LIBS como EPMA permitieron caracterizar la mineralogía de manera indirecta a partir de su química mineral, donde la implementación en conjunto permitió identificar toda la mineralogía descrita inicialmente por microscopía óptica, la cual corresponde a acantita, embolita, cuarzo, aluminosilicatos, hematita, magnetita, goethita y fases de Pb (coronadita, sahlinita y piromorfita).

La integración de LIBS con técnicas convencionales, como la microscopía óptica y EPMA, permitió realizar una caracterización mineraloquímica detallada y demostró ser altamente efectiva, destacando a LIBS como una herramienta versátil para el logeo de sondajes, facilitando definir regiones de interés, ROI, donde está presente el *metal target*, aunque dependiente de técnicas complementarias para la identificación precisa de fases minerales complejas.

Desde una perspectiva geometalúrgica, los resultados obtenidos tienen implicancias importantes para el procesamiento de minerales. La identificación del modo de ocurrencia de la plata, tanto en forma de sulfuros (acantita) como de haluros (embolita), es fundamental para diseñar procesos de recuperación eficientes que consideren ambas fases. Además, la asociación textural de estas menas con el cuarzo sugiere desafíos en el grado de liberación durante la molienda, requiriendo estrategias específicas para maximizar la recuperación de plata. Esto destaca la necesidad de implementar técnicas que permitan adaptar los parámetros de molienda y flotación para tratar de manera diferenciada las menas primarias (acantita) y secundarias (embolita), mejorando la eficiencia metalúrgica.

Finalmente, LIBS demostró ser altamente efectiva para identificar minerales menas de Ag, pudiendo detectar este elemento químico sin dificultades, optimizando así el proceso de logueo de sondajes en términos de tiempo y precisión. En el caso de querer obtener resultados más detallados de estas menas, como en el caso de la acantita o embolita, se podrían hacer ajustes a LIBS con el fin de mejorar su resolución espacial, lo cual significaría un tiempo de toma de datos mayor, o complementar el análisis con otra técnica analítica, como EPMA, la cual ha demostrado que aporta información valiosa para una caracterización mineral completa. De esta manera, los resultados de este trabajo no sólo contribuyen al entendimiento de los procesos hidrotermales y supérgenos en la Veta Julia Norte, sino que también plantean nuevas perspectivas para optimizar las técnicas analíticas aplicadas a la exploración mineralógica.

REFERENCIAS

- Abduriyim, A. y Kitawaki, H. (2006). Applications of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to Gemology. *Gems & Gemology*: **42**, 98-118.
- Arfè, G., Boni, M., Mondillo, N., Aiello, R., Balassone, G., Arseneau, V., y Soyk, D. (2016). Supergene alteration in the capricornio AU-AG epithermal vein system, Antofagasta Region, Chile. *The Canadian Mineralogist*: **54**(3), 681-706.
- Castellanos, O. y Ríos, C. (2005). EPMA: Electronic Microsounds; Principles of Operation. *Revista Colombiana de tecnologías de Avanzada*: **2**(6), 1-6.
- Chew, D., Drost, K., Marsh, J. y Petrus, J. (2021). LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. *Chemical Geology*: **559**, 119917.
- Chi, Z., Ni, P., Pan, J., Ding, J., Wang, Y., Li, S., Bao, T., Xue, K. y Wang, W. (2018). Geology, mineral paragenesis and fluid inclusion studies of the Yueyang Ag-Au-Cu deposit, South China: implications for ore genesis and exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*: **18**(4), 303-318.
- Dalm, M., y Buxton, M. (2016). Characterizing the economic value of an epithermal Au-Ag ore with Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Proceedings of the 7th Sensor-Based Sorting and Control 2016, 1-13. Aachen.
- Díaz, D., Hahn, D. W., y Molina, A. (2017). Quantification of gold and silver in minerals by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*: **136**, 106-115.
- Fabre, C. (2020). Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis for geology: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*: **166**, 105799.
- Grandell, L., Lehtilä, A., Kivinen, M., Koljonen, T., Kihlman, S. y Lauri, L. (2016). Role of critical metals in the future markets of clean energy technologies. *Renewable Energy*: **95**, 53-62.
- Harmon, R., Lawley, C., Watts, J., Harraden, C., Somers, A. y Hark, R. (2019). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – An emerging analytical tool for mineral exploration. *Minerals*: **9**(12), 718.
- Harmon, R. y Senesi, G. (2021). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy—A geochemical tool for the 21st century. *Applied Geochemistry*: **128**, 104929.

- John, D., Vikre, P., du Bray, E., Blakely, R., Fey, D., Rockwell, B., Mauk, J., Anderson, E., y Graybeal, F. (2018). Descriptive models for epithermal gold-silver deposits: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–Q, 247 p.
- Jolivet, L., Leprince, M., Moncayo, S., Sorbier, L., Lienemann, C. y Motto-Ros, V. (2019). Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*: **151**, 41-53.
- Kuisma-Kursula, P. (2000). Accuracy, precision and detection limits of SEM–WDS, SEM–EDS and PIXE in the multi-elemental analysis of medieval glass. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*: **29**(1), 111-118.
- Liu, S., Jiang, S., Chen, W., Wang, C., Su, H., Cao, Y., Zhang, H. y Li, W. (2023). Precise determination of major and trace elements in micrometer-scale ilmenite lamellae in titanomagnetite using LA-ICP-MS technique: application of regression analysis to time-resolved signals. *RSC advances*: **13**(19), 13303-13313.
- Liu, L., Chen, J., Zhou, T., Sun, Y. y White, N. (2024). Silver occurrence state and deportment mechanism of Yueyang Ag polymetallic deposit in Zijinshan ore field, Fujian Province, China. *Acta Petrologica Sinica*: **40**(3), 987-1002.
- Luna, G., de Azevedo N. y Maydagán, L. (2017). *Mineralogía y Texturas de la veta de cuarzo Julia Norte, Proyecto Virginia, Santa Cruz, Argentina*. SEG Student Chapter, Universidad Nacional Del Sur, Argentina.
- Mirasol (2023). NI 43-101 Technical report and update mineral resource estimate for the Virginia Silver Project in Santa Cruz province, Argentina.
- Mugas, A., Márquez-Zavalía, M., Lira, R., y Hernández, L. (2021). Mineralogy and microthermometry of the Escondida, Gabriela and Margarita mineralized structures from the Cerro Moro epithermal deposit, Deseado Massif, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*: **105**, 103077.
- Noll, R. (2012). *Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Páez, G., Ruiz, R., Vidal, C., López, L., Guido, D. y Jovic, S. (2013). Supergene ore modifications of epithermal silver mineralization at Martha Mine, Deseado Massif, Argentina. En *12th Biennial SGA Meeting on Mineral Deposit Research for a High-Tech World*: 853-856. Uppsala.

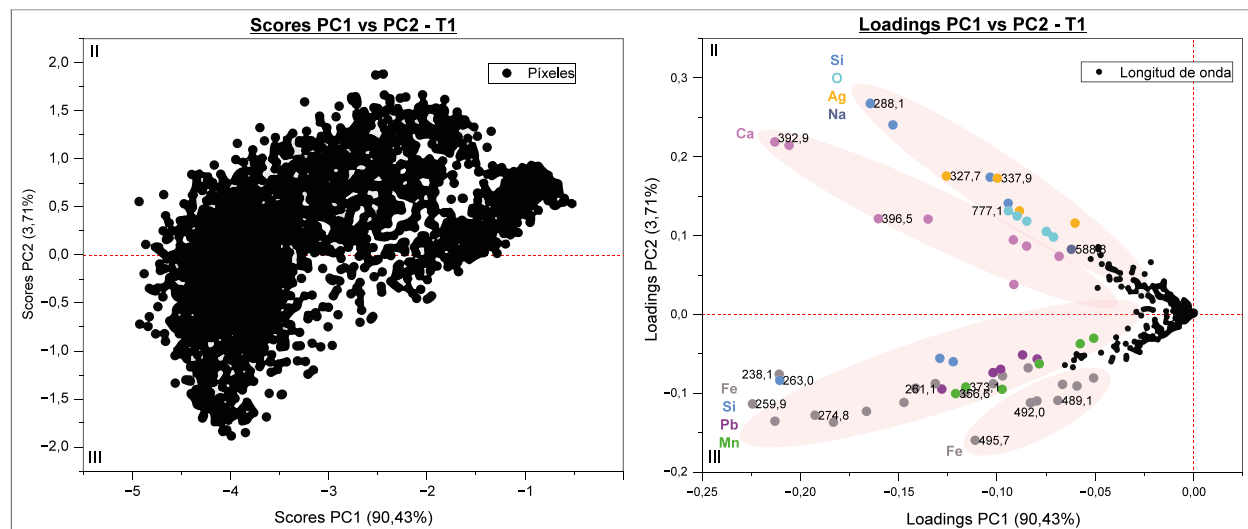
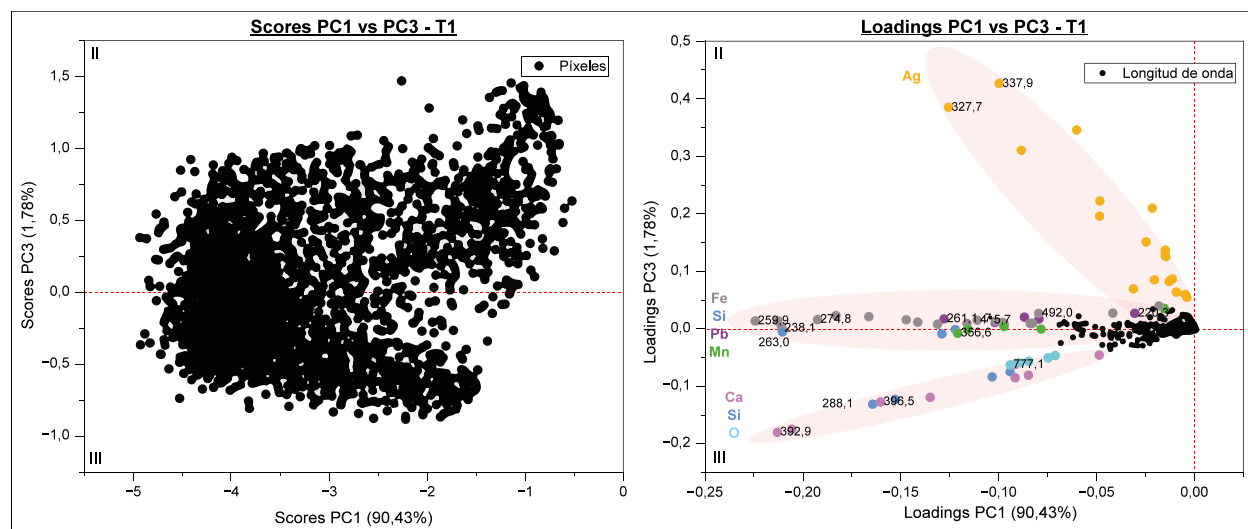
- Permuy, C., Guido, D., Jovic, S., Bodnar, R., Moncada, D., Melgarejo, J., y Hames, W. (2016). The Marianas-San Marcos vein system: characteristics of a shallow low sulfidation epithermal Au–Ag deposit in the Cerro Negro district, Deseado Massif, Patagonia, Argentina. *Mineralium Deposita*: **51**, 725-748.
- Pochon, A., Desauty, A. y Bailly, L. (2020). Handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a fast and easy method to trace gold. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*: **35**(2), 254-264.
- Rossi, M., Dell’Aglia, M., De Giacomo, A., Gaudiuso, R., Saverio, G., De Pascale, O., Capitelli, F., Nestola, F. y Rosaria, M. (2014). Multi-methodological investigation of kunzite, hiddenite, alexandrite, elbaite and topaz, based on laser-induced breakdown spectroscopy and conventional analytical techniques for supporting mineralogical characterization. *Phys Chem Minerals*: **41**, 127–140.
- Sandoval-Muñoz, C., Velásquez, G., Álvarez, J., Pérez, F., Velásquez, M., Torres, S., Sbarbaro-Hofer, D., Motto-Ros, V. y Yáñez, J. (2022). Enhanced elemental and mineralogical imaging of Cu-mineralized rocks by coupling μ -LIBS and HSI. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*: **37**(10), 1981-1993.
- Schalamuk, I., de Barrio, R., Zubia, M., Genini, A. y Echeveste, H. (1999). Provincia auroargéntifera del Deseado, Santa Cruz. *Anales del Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR*: **35**, 1177-1188.
- Siidra, O., Turner, R., Krivovichev, S., y Rumsey, M. (2012). Layered Pb oxychloride minerals structurally related to litharge: general principles of classification and systematics. En *European Mineralogical Conference*, Vol. 1.
- Sillitoe, R. (2007). Hypogene reinterpretation of supergene silver enrichment at Chañarcillo, Northern Chile. *Economic Geology*: **102**(5), 777-781.
- Simmons, S., White, N. y John, D. (2005). Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits. En: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ y Richards JP (eds.). *Economic Geology 100th Anniversary*. Littleton, CO, USA: Society of Economic Geologist: **100**, 485-522.
- Sylvester, P. y Jackson, S. (2016). A Brief History of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA–ICP–MS). *Elements*: **12**(5), 307–310.

U.S. Geological Survey. (2024). *Mineral commodity summaries 2024*. U.S. Geological Survey, 212 pp.

Wiens, R., Maurice, S., Robinson, S., Nelson, A. E., Cais, P., Bernardi, P., ... y Willis, P. (2021). The SuperCam instrument suite on the NASA Mars 2020 rover: Body unit and combined system tests. *Space Science Reviews*: **217**(4), 1-87.

ANEXOS

Anexo 1. Análisis de Componentes Principales (PCA) para muestras T1 y T3

Figura A1.1 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC2 de la muestra T1.Figura A1.2 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC3 de la muestra T1.

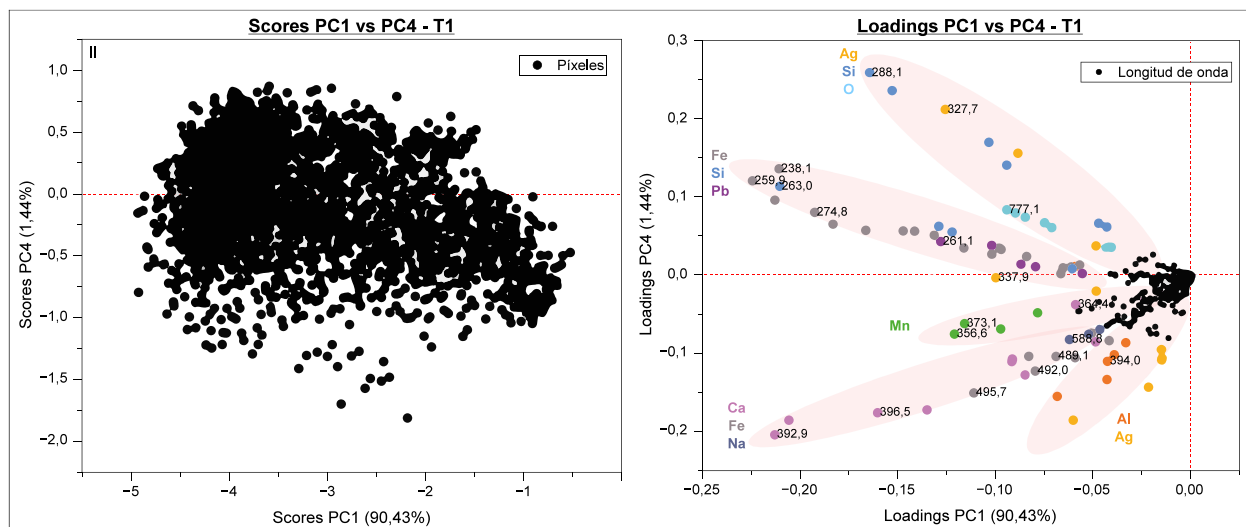


Figura A1.3 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC4 de la muestra T1.

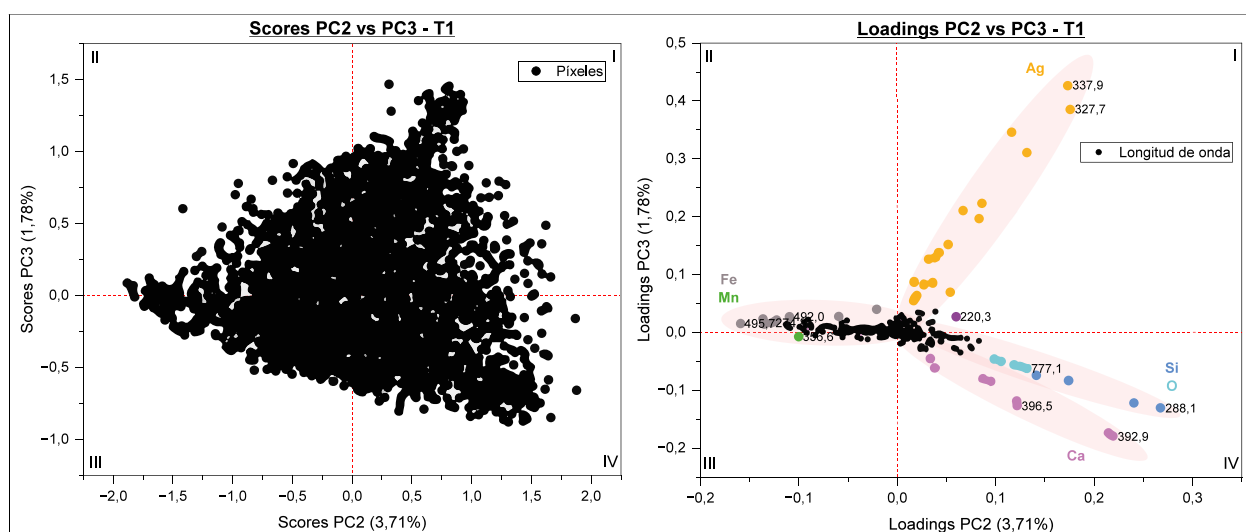


Figura A1.4 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC2 vs PC3 de la muestra T1.

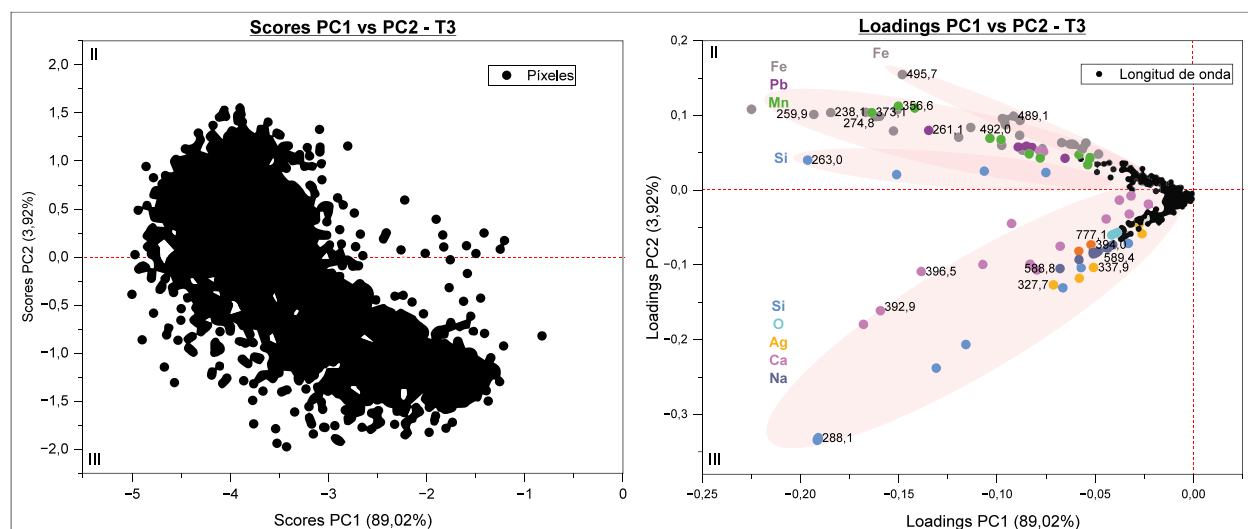


Figura A1.5 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC2 de la muestra T3.

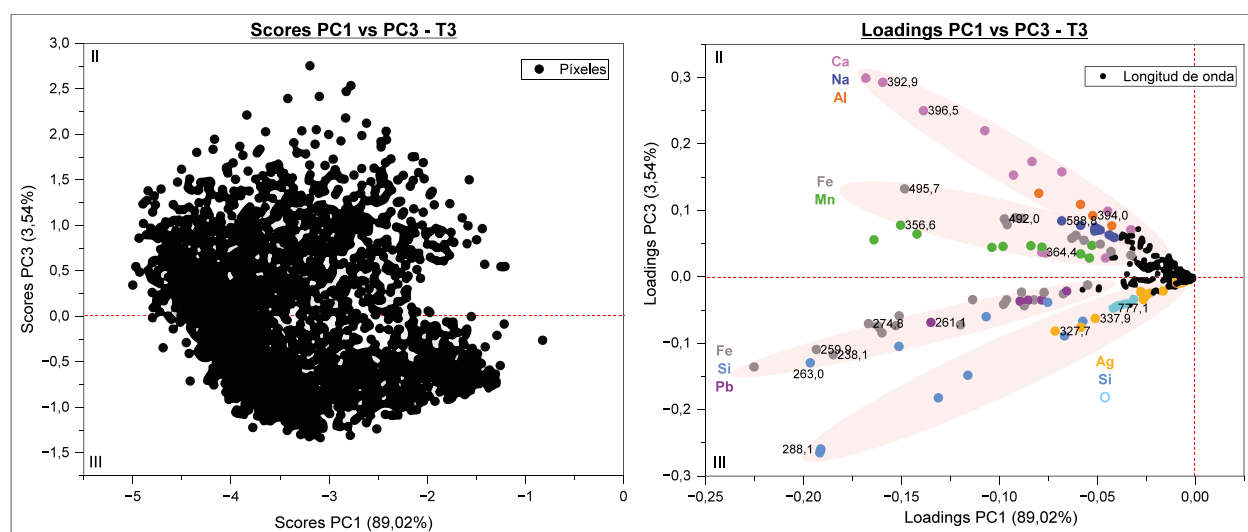


Figura A1.6 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC3 de la muestra T3.

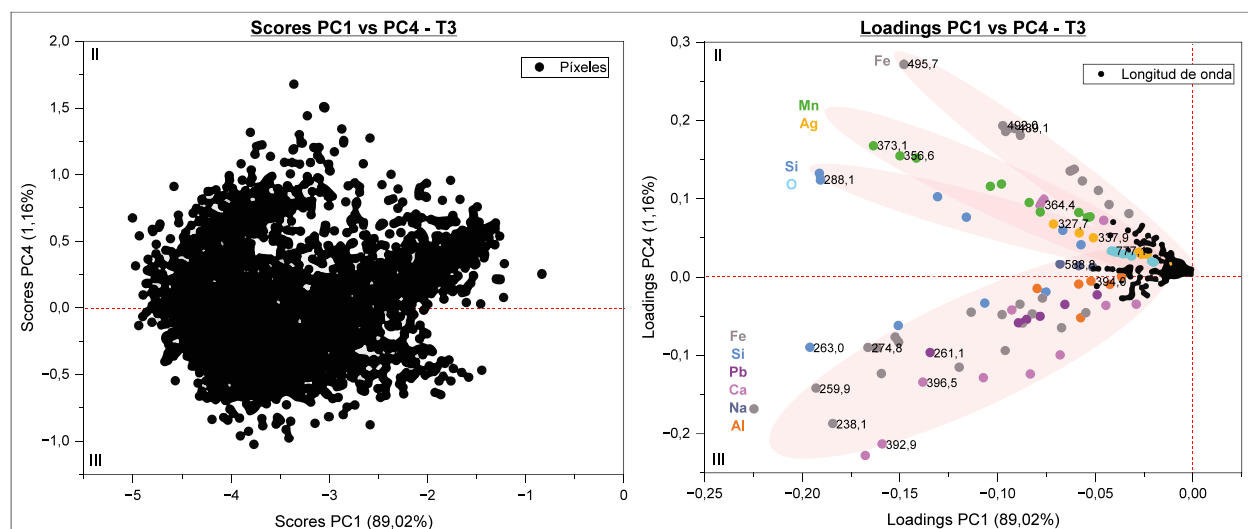


Figura A1.7 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC1 vs PC4 de la muestra T3.

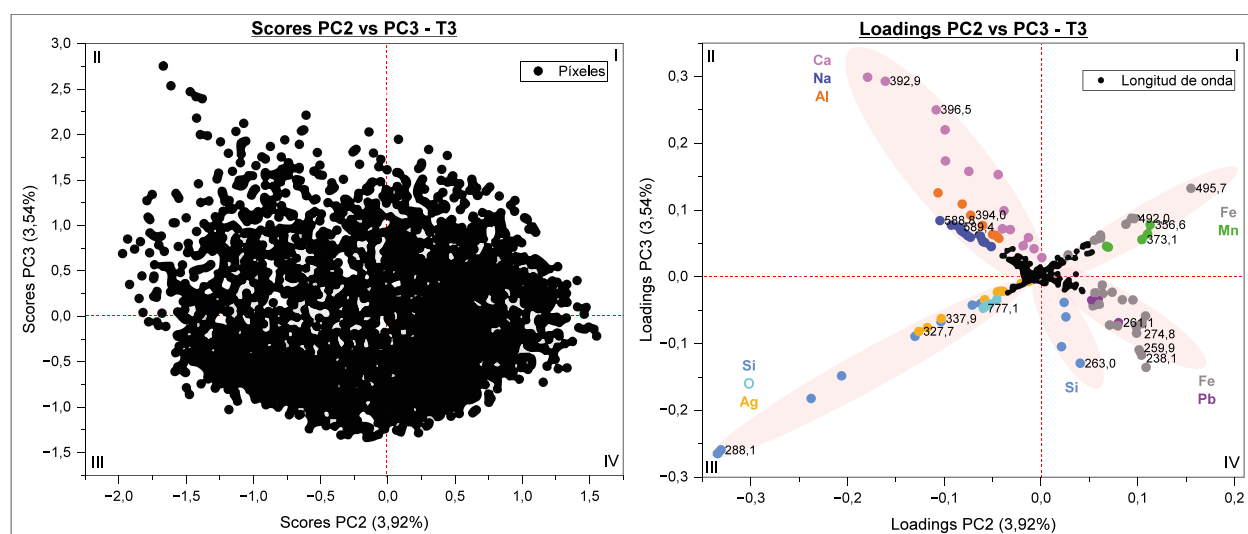


Figura A1.8 Gráfico de *scores* y *loadings* para los PC2 vs PC3 de la muestra T3.

Anexo 2. Imágenes generadas por LIBS para las muestras T1 y T3

Anexo 2.1 Áreas bajo la curva

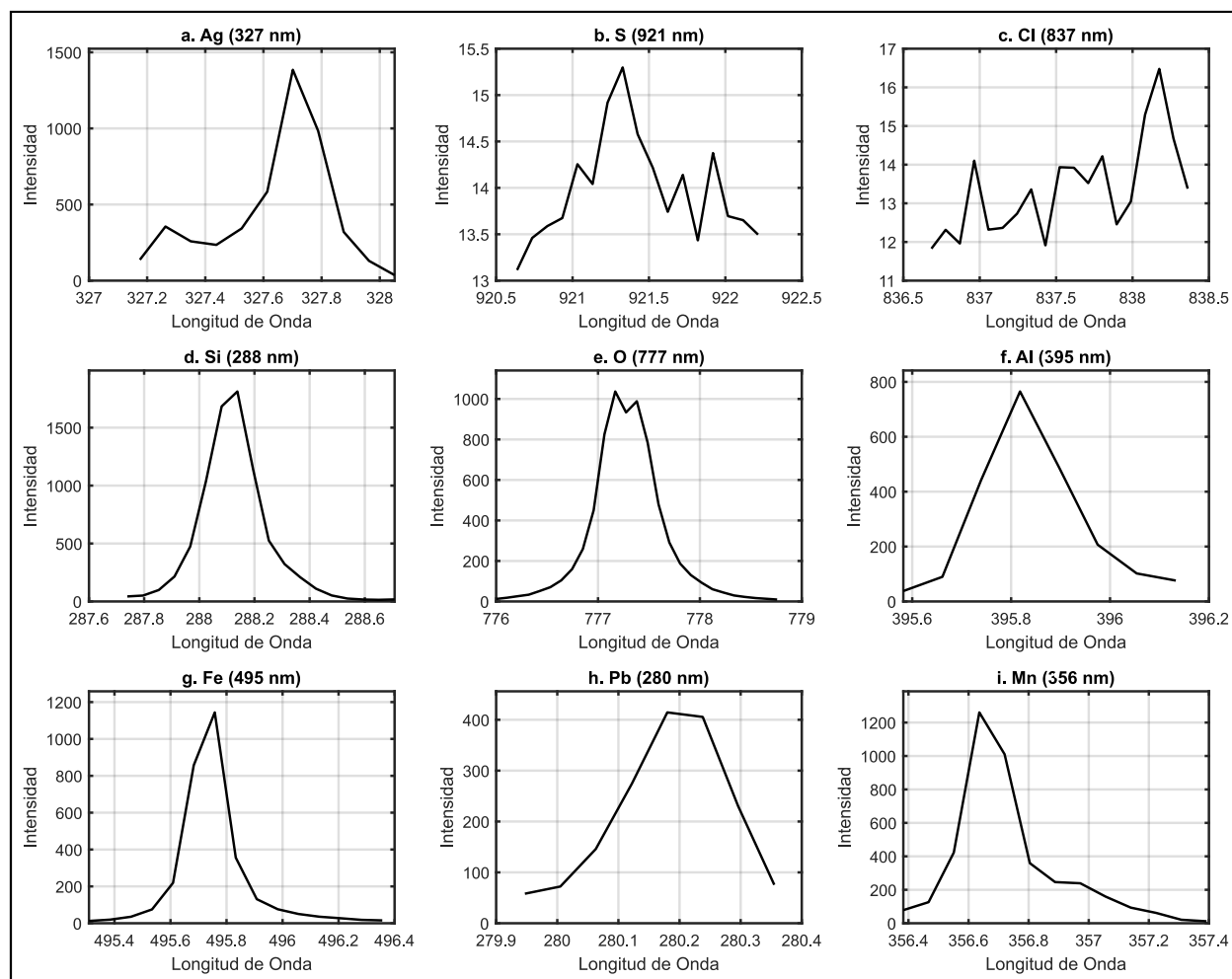


Figura A2.1 Área bajo la curva de las señales espectrales escogidas para cada elemento en la muestra T1.

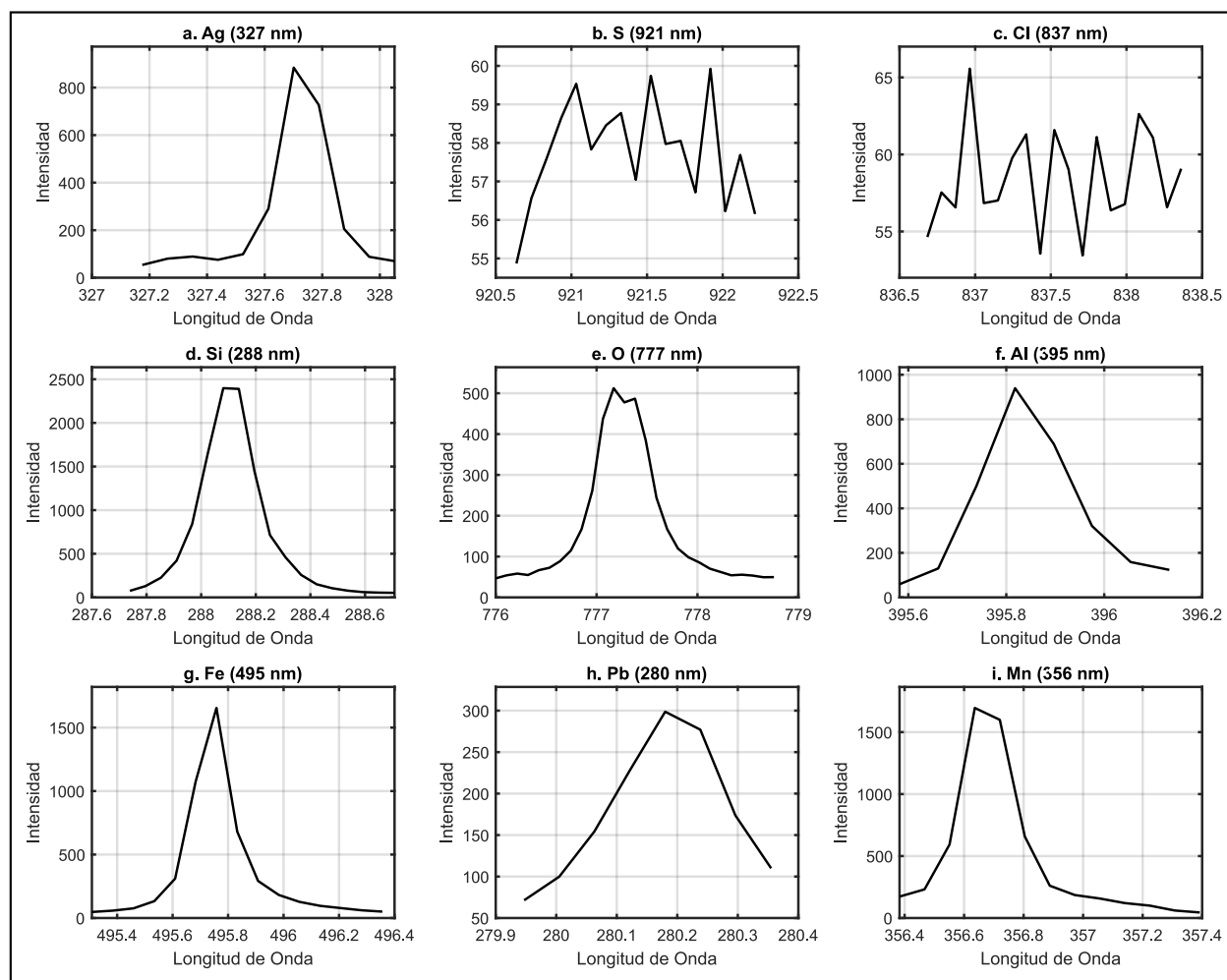


Figura A2.2 Área bajo la curva de las señales espectrales escogidas para cada elemento en la muestra T3.

Anexo 2.2 Imágenes de distribución elemental

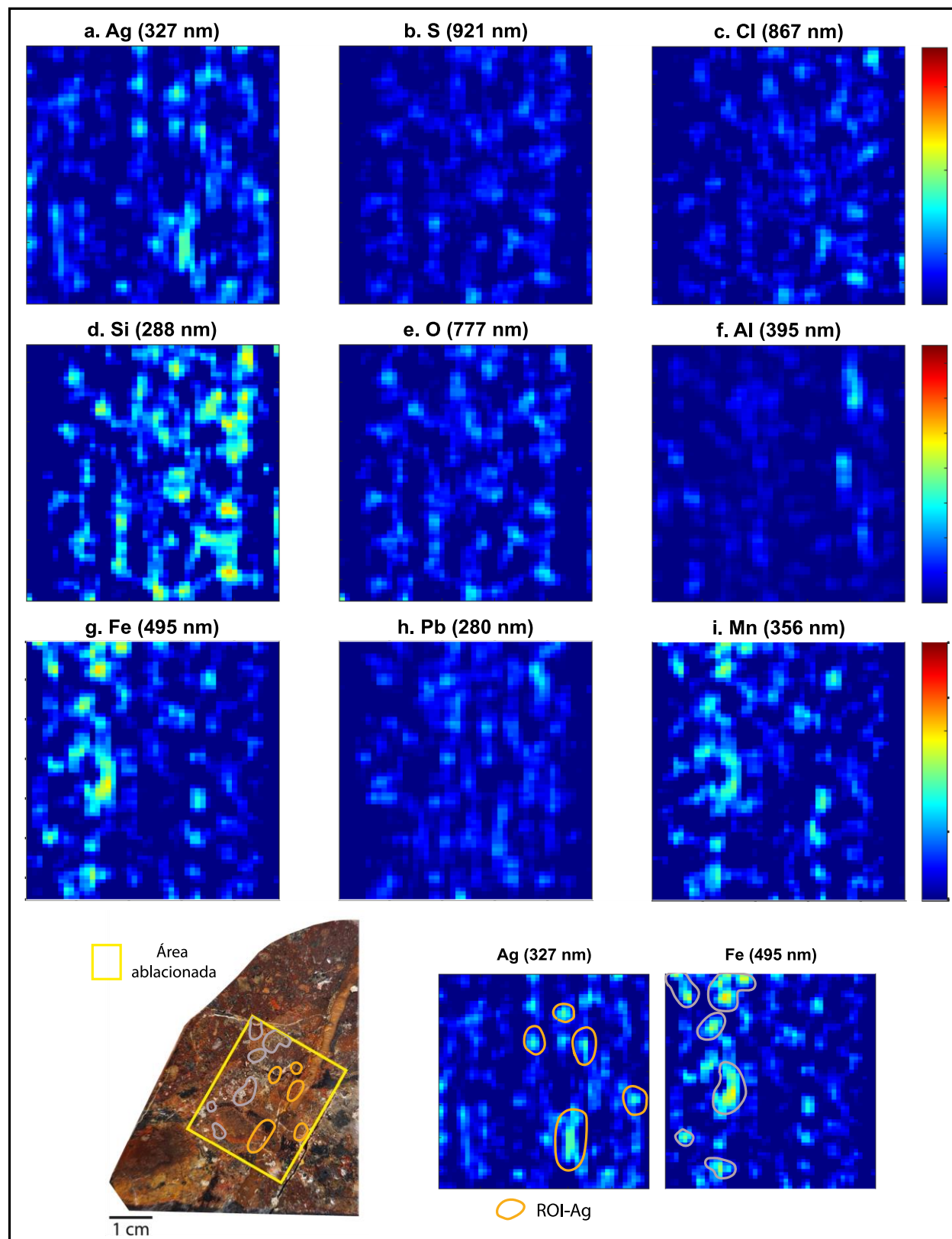


Figura A2.3 Imágenes de distribución elemental para la muestra T1.

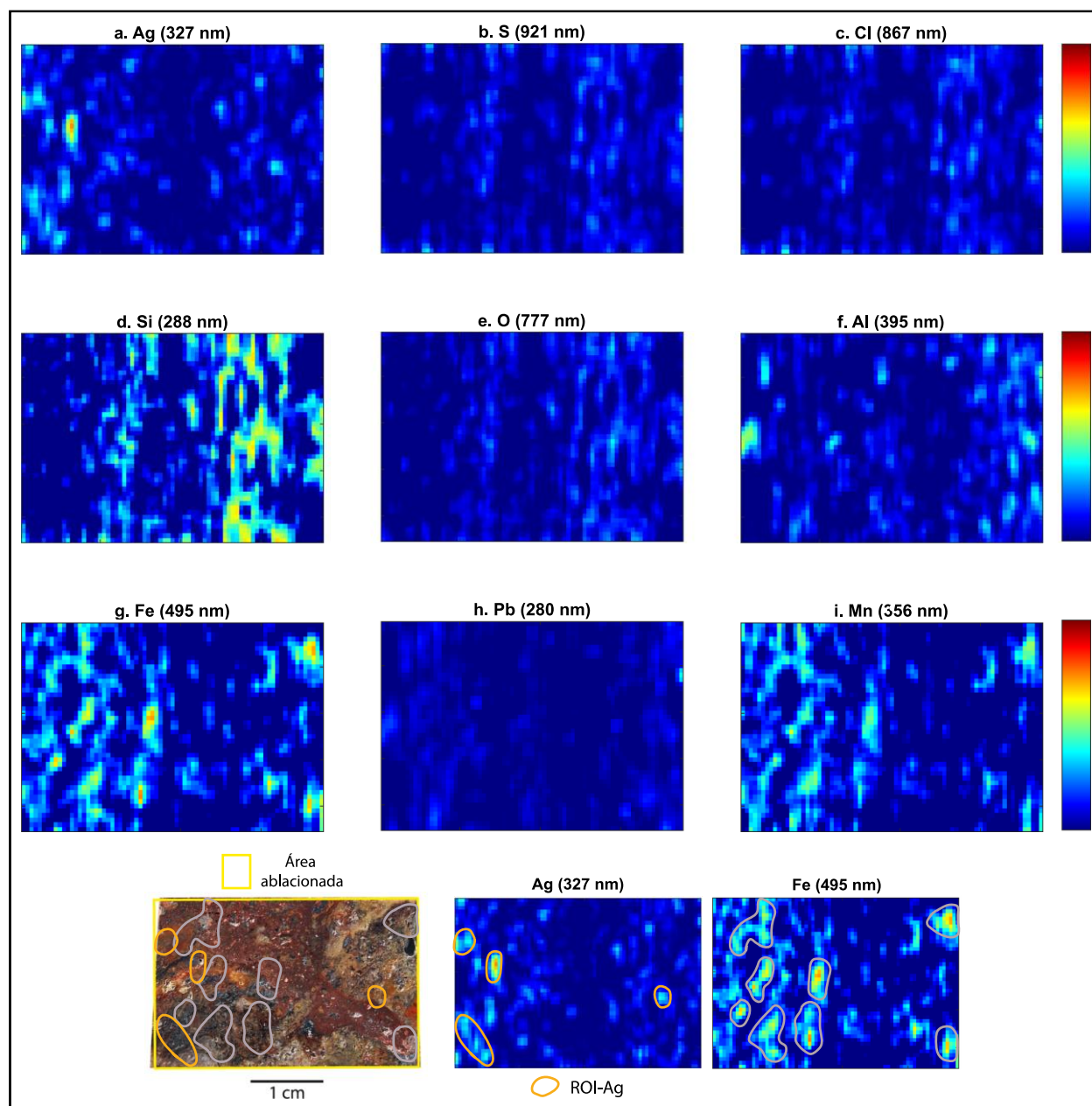


Figura A2.4 Imágenes de distribución elemental para la muestra T3.