



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



CARACTERIZACIÓN DE ESCORIA DE COBRE DEL SECTOR PANULCILLO, REGIÓN DE COQUIMBO, Y APLICACIÓN PARA LA POTENCIAL CAPTURA DE CO₂ ATMOSFÉRICO

Memoria para optar al Título de Geólogo

René Philippe Thibaut Quezada

Profesor Patrocinante: Dr. Alexey A. Novoselov

Profesores Comisión: Dr. Oscar Jerez Riveros

Dra. Verónica Oliveros Clavijo

Concepción, 2021

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del Problema	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo General	2
1.2.2. Objetivos Específicos	2
1.3. Ubicación y Accesos	2
1.4. Clima	4
1.5. Metodología de Trabajo	4
1.6. Trabajos Anteriores	5
1.7. Agradecimientos	8
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Pirometalurgia	10
2.2. Usos de Escoria	12
2.2.1. Generalidades	12
2.2.2. Agricultura	13
2.2.3. Producción de Materiales y Construcción	14
2.2.4. Recuperación Metálica	15
2.2.5. Remediación Ambiental	15
2.2.6. Reservorio Artificial de Gases Invernadero	17
2.3. Contexto Histórico	18
2.4. Contexto Geológico Distrital	20
3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-MINERALÓGICA	24
3.1. Generalidades	24
3.2. Descripción Macroscópica y Microscópica	25
3.2.1. Descripción Macroscópica	25
3.2.2. Descripción Microscópica	25
3.3. Análisis QEMSCAN	30
3.3.1. Generalidades	30
3.3.2. Reclasificación Estadística de Píxeles	31
3.3.3. Reclasificación en iDiscover	34
3.4. Análisis SEM	36
3.5. Tranque La Cocinera	39
3.5.1. Introducción al Estudio	39
3.5.2. Síntesis de Resultados	41
3.5.3. Mineralogía de Escoria	42
4. PREPARACIÓN DE EXPERIMENTO	46
4.1. Saturación de Carbonatos	46
4.2. Estimación de Superficie Específica	50
4.3. Simulación de Experimento en PHREEQC	52
4.3.1. Ajuste de Archivo de Entrada o <i>Input</i>	52
4.3.2. Condiciones Óptimas para el Experimento	54
4.4. Metodología de Experimento	58

5. RESULTADOS	60
5.1. Generalidades	60
5.2. ICP-OES	60
5.2.1. Elementos Mayores y Traza	61
5.2.2. pH	64
5.2.3. Concentraciones Teóricas y Reales	64
5.3. Análisis Microscópico	67
5.3.1. SEM	67
5.3.2. Evaluación de la Presencia de Carbonatos	68
6. DISCUSIÓN	73
6.1. Mineralogía de la Escoria de Panulcillo y su Reutilización	73
6.2. Reclassificación de Análisis QEMSCAN	79
6.3. Resultados de Experimento	80
7. CONCLUSIÓN	89
REFERENCIAS	91
ANEXOS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. 1. Mapa de ubicación y acceso al área de estudio	3
2. 1. Diagrama ternario wollastonita (Wo)-clinoenstatita (En)-clinoferrosilita (Fs) con composiciones de piroxenos (en porcentaje molar) para diferentes tipos de escoria	13
2. 2. Ubicación de yacimientos IOCG y asociados en Chile y Perú	21
2. 3. Mapa con trazado del Sistema de Fallas de Atacama (SFA)	22
3. 1. Ubicación de los puntos de muestreo dentro del depósito de escoria	24
3. 2. Muestras de mano de escoria de cobre	26
3. 3. Características de escoria de cobre en luz transmitida	28
3. 4. Características de escoria de cobre en luz reflejada	29
3. 5. Suma ponderada cuadrática de datos procesados con RStudio	33
3. 6. <i>Box plot</i> con el rango de electrones retrodispersados (BSE) de los 20 <i>clusters</i>	34
3. 7. Fotomicrografía SEM de minerales de escoria en corte E-08	38
3. 8. Fotomicrografía SEM de corte E-08	40
3. 9. Fotomicrografías SEM de cortes transparentes del tranque La Cocinera	45
4. 1. Contenido de calcio disuelto en una solución saturada por calcita (IS = 0) y CO ₂ atmosférico, con temperatura variable	48
4. 2. Contenido de Ca ²⁺ que corresponde a la saturación de calcita (IS = 0) con presiones variables de CO ₂ y temperatura de 25°C	49
4. 3. Equipo de análisis de superficie específica BET del Instituto GEA	52
4. 4. Gráficos de simulaciones del contenido molar de calcita en función del tiempo y el pH	55

4.	5.	Gráficos de contenido molar calculado de calcita, escoria cálcica (Ca), escoria férrica (Fe) y anortita en las condiciones óptimas para el experimento	57
4.	6.	Dibujo esquemático de botella que contiene el experimento de captura de CO ₂	58
4.	7.	Botellas del experimento en estufa a 40°C	59
5.	1.	Separación del contenido de botellas con experimento	60
5.	2.	Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#15	61
5.	3.	Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#16(a)	62
5.	4.	Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#16(b)	63
5.	5.	Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#17	63
5.	6.	<i>Pins</i> con polvo de escoria	67
5.	7.	Fotomicrografía SEM de polvo de muestra EX20	69
5.	8.	Titulación ácido-base en muestras de calcita (cal) y cuarzo (qz) puros	70
5.	9.	Gráfico de porcentaje medio de rojo (%R _m) para cada muestra de escoria	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
3.	1. Puntos de muestreo del depósito de escoria de cobre	25
3.	2. Técnicas de mineralogía automatizada, y cortes pulidos seleccionados para la caracterización de las escorias	30
3.	3. Proporciones de <i>clusters</i> de acuerdo al análisis QEMSCAN, en porcentaje (%)	35
3.	4. Minerales identificados con QEMSCAN en cortes transparentes del Tranque 1 en La Cocinera, con una abundancia mayor al 1%	43
4.	1. Número de botella del experimento (con prefijo EX incluido) para cada polvo de escoria, con su día de muestreo respectivo	59
5.	1. Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#15 (Botellas EX1 a EX5)	65
5.	2. Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#16(a) (Botellas EX6 a EX10)	66
5.	3. Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#16(b) (Botellas EX11 a EX15)	66
5.	4. Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#17 (Botellas EX16 a EX20)	66

6.	1.	Comparación de concentraciones máximas (mg/L) en botellas con agua de mar del experimento con promedios de Nordstrom y otros (1979), además de las concentraciones máximas en agua destilada	81
6.	2.	Consideraciones para futuros estudios de aplicación de escorias como reservorio de CO ₂ atmosférico	88

RESUMEN

La extracción del cobre mediante la pirometalurgia ha sido utilizada para recuperar este metal desde las primeras civilizaciones, generando importantes volúmenes de escoria, que históricamente se han depositado como simples desechos. En las últimas décadas, con el surgimiento de la economía circular, este material ha sido estudiado de forma muy activa por los resultados beneficiosos que ha tenido en materiales de construcción como el cemento, en la mejora de suelos en la agricultura y en solucionar problemas ambientales como el drenaje ácido minero. Este trabajo se enfoca en el estudio de escorias de cobre en Chile de un siglo de antigüedad, ubicadas en una acumulación de desechos de fundición en el sector Panulcillo, en la Región de Coquimbo.

Para caracterizar las escorias, se estudió la mineralogía de este material artificial mediante el microscopio óptico, así como también utilizando análisis QEMSCAN y SEM. Además de minerales de ganga residuales y gotas de Cu no recuperadas, se reconocieron dos posibles nuevas fases: escoria cálcica y férrica, las que se caracterizan por su forma, tonos de BSE y espectro EDS característicos. También presentan propiedades en microscopio óptico como hábito tabular a masivo, extinción y pleocroísmo característicos, que indicarían un estilo cristalino predominante por sobre lo amorfo. Además, se identificó calcita con textura de relleno de fracturas y vesículas, y en escoria del tranque La Cocinera se reconocieron sulfatos, por lo que este material tendría un potencial reactivo mientras está depositado, sujeto a la mineralogía del depósito.

En base a lo anterior, sumado a positivos resultados en trabajos anteriores en escorias con Ca, se probaron una gran cantidad de condiciones físico-químicas para predecir los parámetros óptimos para la captura de CO₂ atmosférico con la escoria de Panulcillo, mediante la precipitación de carbonatos. El modelamiento geoquímico fue realizado con el software PHREEQC, simulando la cinética de disolución de escoria y precipitación de minerales secundarios, el transporte en solución de iones y gases por difusión, así como también el cambio en la superficie reactiva de los minerales, propiedad estudiada mediante el análisis BET en polvo de escoria. Se determinó que la disolución más efectiva de escoria y la mayor precipitación de calcita ocurriría en pH = 8, temperatura de 40°C, razón escoria/agua = 10, y 20 a 40 días de tiempo de reacción. Por consiguiente, se probaron estas condiciones en un experimento de laboratorio, mediante la preparación de botellas PET con escoria de cobre, agua destilada, agua de mar y aire, programando 5 tomas de muestras durante 6 meses.

Las aguas fueron filtradas y analizadas con ICP-OES, mostrando en la mayoría de los casos un aumento progresivo en la concentración de Ca y una alta proporción de K en solución, demostrándose la reactividad de la escoria al fluido preparado. Además, la fracción sólida residual fue observada con microscopía electrónica de barrido, encontrándose posible precipitación de fases secundarias en los bordes de partículas de escoria, pudiendo corresponder a carbonatos o bien filosilicatos como los del grupo de las arcillas, en base a las interpretaciones de las señales EDS. Asimismo, las pruebas de titulación ácido-base indican la potencial precipitación de carbonatos durante el experimento ejecutado, sobre todo en las botellas donde se utilizó agua de mar, representando una solución sustentable para la tecnología estudiada.

En base a la caracterización química-mineralógica y los resultados del experimento, se puede interpretar a la escoria de Panulcillo como un material útil para experimentos que involucran disolución y precipitación de fases secundarias, pero es necesario un mayor estudio de parámetros cinéticos y termodinámicos sobre las escorias, junto con el uso complementario de técnicas como la difracción o fluorescencia de rayos X, para identificar con mayor claridad los posibles minerales precipitados. Además, el contenido cálcico y la escasa a nula movilidad de metales pesados en esta escoria supone un potencial para posibles aplicaciones en el área de la construcción y agricultura, contribuyendo a la economía circular. El estudio de escorias en Chile es escaso, y es necesario generar una base de datos con una caracterización mineralógica detallada, con el fin de encontrar posibles usos secundarios, y que no sea considerado sólo como material de desecho.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del Problema

A pesar de los esfuerzos internacionales, el nivel de CO₂ en la atmósfera aumentó exponencialmente en la última década, llegando a valores jamás registrados en la historia de la humanidad como 415 ppm (NOAA, 2019), es decir, el contenido de CO₂ aumentó en un 50% desde el nivel preindustrial de 278 ppm en 1750 (Etheridge y otros, 1996). Es de esperar que, debido al nivel de actividad humana, las emisiones experimenten un inevitable aumento, por lo que la comunidad científica se ha enfocado en desarrollar técnicas sustentables y viables para estancar el aumento de CO₂ atmosférico, siendo la eficiencia energética y la reducción del consumo de combustibles fósiles las medidas más utilizadas actualmente, aunque también se ha estudiado el secuestro y almacenamiento de los gases invernadero en reservorios naturales o artificiales (Leung y otros, 2014).

Una gran parte del cobre producido en el mundo proviene desde los sulfuros, y para su extracción se requiere su oxidación en altas temperaturas mediante procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, este tratamiento produce grandes cantidades de escoria, y corresponde en algunos casos al mayor subproducto de la industria de extracción de metales. Lo anterior genera acumulaciones de desechos cada vez más extensas, y transportadas a distancias cada vez mayores, incrementando así los costos económicos, sociales y medioambientales (Wang y otros, 2013).

La industria del acero y el hierro ha estudiado con detalle las propiedades de la escoria siderúrgica para otorgarle un uso sustentable, y las aplicaciones han resultado exitosas en diversos sectores, desde la agricultura hasta la construcción (Yi y otros, 2012). Particularmente, existen planteamientos del potencial uso de este material como elemento de remediación ambiental, mitigando emisiones de fuentes antropogénicas, así como también pudiendo capturar y almacenar gases invernadero como el CO₂. En ese contexto, la mineralogía de las escorias de hierro y cobre tienen muchas similitudes, siendo una de ellas la abundante presencia de silicatos con calcio y magnesio, que pueden ser fuentes para la precipitación de carbonatos o carbonatación (Reddy y otros, 2019). Es por lo anterior que, mediante análisis de microscopio óptico y técnicas analíticas geoquímicas, se determinaron las características químicas-mineralógicas de un depósito de escoria de cobre ubicado en el sector Panulcillo, Provincia de Limarí, Región de Coquimbo, y en base a ello se estimaron las condiciones físico-químicas más adecuadas para llevar a cabo experimentos

en laboratorio de captura de CO₂ mediante carbonatación, con el fin de diseñar un proceso que a escala del depósito no implique el uso de grandes cantidades de reactivos, o bien un elevado consumo de energía. El volumen abundante y creciente de escoria de fundición en Chile y el mundo podría representar un reservorio artificial importante de CO₂ atmosférico, reduciendo o estancando sus alarmantes concentraciones. Actualmente, el estudio químico-mineralógico de escorias de cobre en Chile es escaso y poco detallado. Sin embargo, investigaciones en otros países plantean la potencialidad de estos depósitos de acumular fases minerales con elementos de interés para la geología económica (Khalid y otros, 2019), como lo es el cobre. En resumen, el potencial de escorias de cobre para la captura de carbonatos es un área de investigación con una nueva perspectiva para aplicaciones prácticas de este material.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Diseñar una metodología para precipitar CO₂ atmosférico, utilizando las fases minerales presentes en la escoria de cobre del sector Panulcillo.

1.2.2. Objetivos Específicos

Determinar la composición química-mineralógica de la escoria de cobre.

Contrastar la mineralogía de escoria en sector Panulcillo con material depositado en tranque de relave La Cocinera, Ovalle.

Estimar la metodología y condiciones físico-químicas óptimas para un experimento de captura de CO₂ atmosférico.

Demostrar la aplicabilidad de las condiciones físico-químicas óptimas calculadas.

Justificar la potencialidad del depósito de escoria como reservorio de CO₂ atmosférico y/o con fines económicos.

1.3. Ubicación y Accesos

El depósito de escoria de cobre a estudiar se emplaza en el sector Panulcillo, perteneciente a la comuna de Ovalle en la Región de Coquimbo, Chile. Las coordenadas al centro de la

acumulación son $30^{\circ}26'S$ y $71^{\circ}12'W$, y se ubica 17 km al N de la capital de la Provincia de Limarí. Comprende un volumen aproximado de 767.000 m^3 , y es diferenciable en imágenes satelitales por ser un cuerpo cónico de color gris oscuro, contrastante con el paisaje semiárido (Figura 1.1).

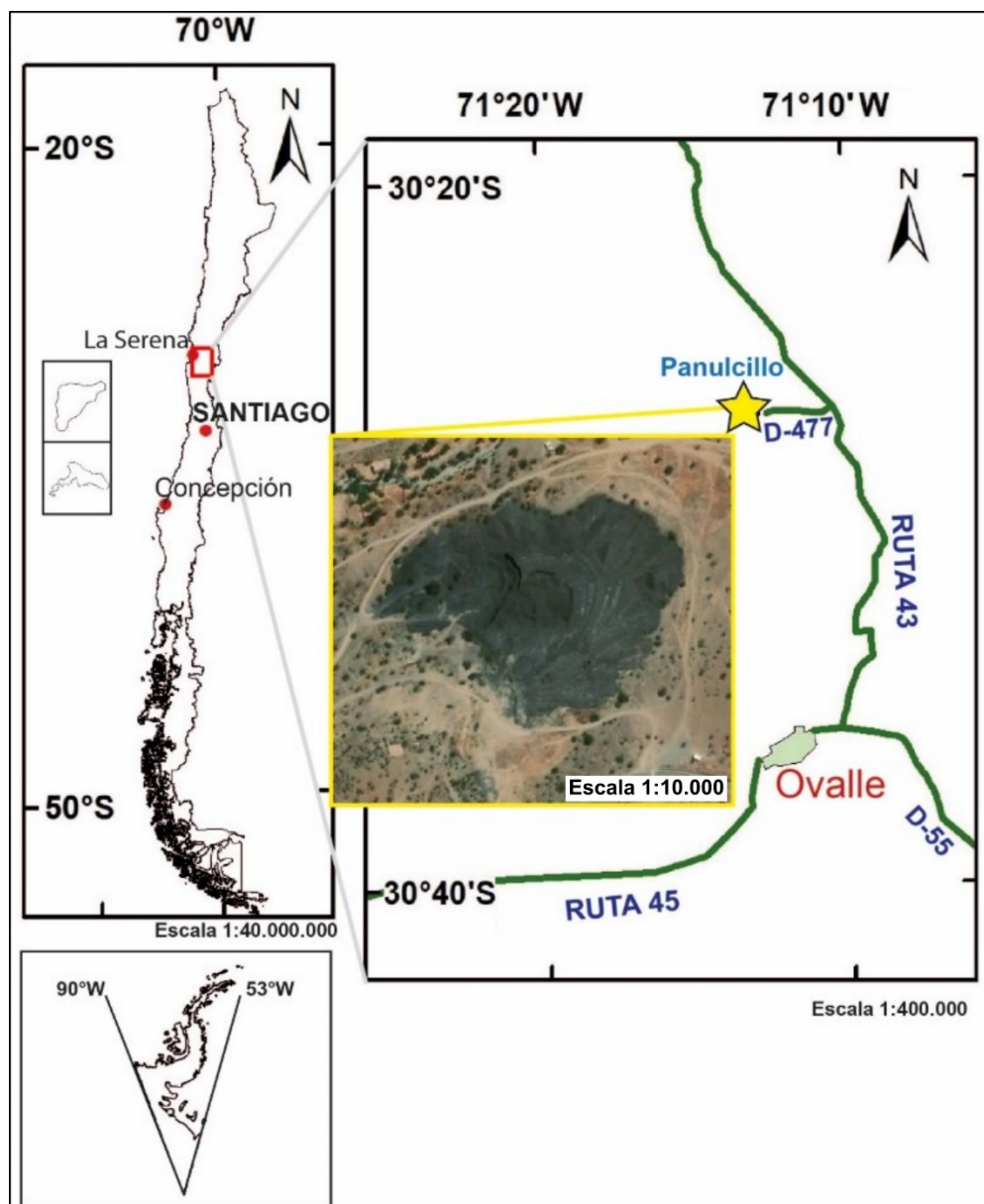


Figura 1.1: Mapa de ubicación y acceso al área de estudio. Coordenadas geográficas sistema WGS84, huso 19S.

El acceso a este depósito se realiza en el km 20 de la ruta 43, que une las ciudades de La Serena y Ovalle, y luego se continúa unos 5 km hacia el poniente por la ruta D-477, hasta llegar a la acumulación de escoria de cobre en el sector Panulcillo, ubicada contigua a este camino. Ambas rutas están asfaltadas y son expeditas.

1.4. Clima

La zona de estudio se emplaza en un clima semiárido, con escasas lluvias invernales y cerca de 8 a 10 meses de estación seca. Cabe destacar que la Región de Coquimbo es un área de transición entre el clima árido del norte y el mediterráneo de la zona central chilena. La temperatura media anual es de 16,6°C (DGA, 2004), y el promedio de precipitaciones en un año es de 118 mm (Flores, 2012).

De acuerdo a la clasificación de Köppen, el clima de la zona es semiárido frío o estepárico (BSk), si se considera como criterio una temperatura anual menor a 18°C y la cantidad de precipitaciones. Los inviernos pueden ser fríos o muy fríos, y el verano es templado a cálido (Kottek y otros, 2006). Las condiciones climáticas de la zona permiten el desarrollo de flora de baja altura como arbustos y matorrales, y en la agricultura la parte central de la cuenca del río Limarí concentra el cultivo de parronales viníferos, olivos y cítricos (DGA, 2004).

1.5. Metodología de Trabajo

Etapla Gabinete 1: Revisión bibliográfica de trabajos sobre caracterización mineralógica de escorias pirometalúrgicas y sus aplicaciones, además del contexto geológico del entorno y los yacimientos a los que podría pertenecer el material de estudio. Selección de muestras de escoria para secciones pulidas, y posterior caracterización mineralógica en microscopio óptico, complementado con la aplicación de técnicas analíticas QEMSCAN y SEM. Comparación con mineralogía de escoria del tranque La Cocinera.

Etapla Gabinete 2: Evaluación de las condiciones termodinámicas y cinéticas óptimas para experimentos de captura de CO₂, utilizando software PHREEQC para construir gráficos de equilibrio de elementos y fases minerales, y así predecir el comportamiento y la eficiencia de las reacciones químicas.

Etapla Laboratorio: Experimento de captura de CO₂ mediante carbonatación, utilizando la escoria de cobre como potencial material reservorio, y en las condiciones fisico-químicas determinadas teóricamente en la etapa anterior.

Etapla Gabinete 3: Caracterización y discusión de resultados del análisis mineralógico y del experimento de captura de CO₂, evaluación del uso de escoria como material sustentable y/o de interés económico.

1.6. Trabajos Anteriores

El mayor desarrollo en el estudio de escorias de fundición y sus aplicaciones ha sido alcanzado en la industria siderúrgica. En Chile el estudio de los desechos de fundición de hierro es escaso, en contraste con Japón, donde incluso han creado la Asociación Nipona de Escoria (*Nippon Slag Association*), en un esfuerzo por aumentar el entendimiento y uso de este material.

Noureldin y McDaniel (1990) evaluaron el comportamiento de la mezcla de escoria de acero y asfalto en la construcción de carreteras en Estados Unidos, pues debido a la prohibición de otros agregados para las mezclas de pavimento, la escoria aparece como un material de interés. Los autores lograron reunir las condiciones para generar una mezcla óptima, comparable en sus propiedades de resistencia a las ya existentes. Ramezani pour y otros (2010) también concluyeron que algunos tipos de escoria de acero y hierro tienen un buen rendimiento como material de construcción en las proporciones adecuadas.

Shi y Qian (2000) caracterizaron la mineralogía de distintos tipos de escoria, notando que las fases minerales varían con el cambio de composición química. Además, observaron que, al activar las propiedades de cementación de este material, se logra un ahorro energético en la producción tradicional de cemento Portland, además de aumentar su resistencia y durabilidad.

Huijgen y otros (2005) realizaron experimentos con escoria de acero para demostrar su eficiencia en la captura de CO₂ atmosférico mediante carbonatación. En este estudio determinaron que las condiciones óptimas para esta reacción dependen principalmente del tamaño de grano y la temperatura, pero que la tasa de difusión del calcio lixiviado de la escoria podría ser dificultada a medida que precipitan las fases minerales y se agotan los cationes, por lo que sugirieron estudiar mejoras para aumentar la eficiencia de la reacción.

Eloneva y otros (2008) realizaron experimentos de captura de CO₂ atmosférico utilizando escoria de acero. Utilizaron ácido acético para disolver previamente el calcio presente en silicatos como la wollastonita, con el fin de obtener calcita pura. En condiciones atmosféricas normales, la precipitación de CaCO₃ no fue relevante sino hasta aumentar el pH de la solución mediante la adición de NaOH, pero el alto gasto energético para regenerar este alcalinizante frenan la factibilidad de este método.

Boschi y otros (2009) determinaron las condiciones que permitieron la precipitación de magnesita y dolomita en fracturas de rocas ultramáficas de la región de Toscana, Italia. Los pasos determinados para completar esta reacción serían análogos al secuestro de CO₂ atmosférico, de

acuerdo a la discusión de los autores, por lo que sólo se necesitaría la inyección de este gas en fracturas para precipitar carbonatos.

Basu y otros (2010) estudiaron la variación del coeficiente de actividad del óxido férrico (Fe_2O_3) en escoria de acero, concluyendo que este disminuye al aumentar la concentración, y no parece ser influenciado por cambios en alcalinidad, temperatura o concentración de FeO , CaO y SiO_2 .

Eloneva y otros (2010) evaluaron los posibles problemas ambientales que podría tener la utilización de CO_2 y escoria de acero para producir calcita pura. La extracción de calcio (Ca) desde la escoria resultó eficiente, pero también aumentó la solubilidad de elementos como cromo (Cr) y vanadio (V) en la fase de escoria residual, generando concentraciones fuera de las permitidas por la Unión Europea. Sin embargo, experimentos de Aarabi-Karasgani y otros (2010) lograron recuperar hasta 95% de V utilizando sales abrasivas y ácido sulfúrico. A su vez, Hiltunen y Hiltunen (2004) concluyeron que en el largo plazo no hay aumento relevante de Cr tanto en el suelo como en las plantas, cuando se utiliza escoria como reemplazo de cal en agricultura. Por otra parte, Kühn y otros (2006) señalan que según la composición de la escoria algunos cultivos particulares podrían captar Cr y V , pero son casos aislados y en general estos elementos son inmovilizados.

Kierczak y Pietranik (2011) estudiaron la mineralogía y composición química de escorias de cobre en un antiguo distrito minero de Polonia. Además, en base a esas características interpretaron algunas características físico-químicas del ambiente de la fundición, comparándolas con otros depósitos históricos de Europa.

Branca y Colla (2012) realizaron una compilación de los distintos estudios sobre aplicaciones de escoria de acero en la agricultura, que demuestran su potencial beneficio como agente de adición de cal, fertilizante y mejorador del pH del suelo. También exponen soluciones a los principales problemas de utilizar escoria como el contenido de P y metales pesados.

Yi y otros (2012) reunieron resultados sobre el uso de escoria de acero en distintos rubros a lo largo de China, adelantando que el tipo de escoria influye notoriamente en los resultados. Describieron las diversas aplicaciones en construcción como material refractario y para la fabricación de cemento. Luego, evaluaron brevemente el potencial de la escoria para la captura de CO_2 atmosférico, concluyendo que, a escala de depósitos los costos son bastante elevados. Por último, destacaron la eficiencia del uso de escoria en agricultura como agente de adición de cal y para la remediación de suelos ácidos.

Said y otros (2013) determinaron algunas condiciones ideales para precipitar calcita de alta pureza con CO_2 y escoria de acero. Utilizando una solución con sales de amonio para extraer el Ca de la escoria, concluyeron que la precipitación de carbonatos es más eficiente con un menor tamaño de grano y una baja razón sólido-líquido (5 g/L). No obstante, este último factor implica un reactor de gran volumen y ello encarece los costos.

Muduli y otros (2014) demostraron que las cenizas volantes de termoeléctricas a carbón pueden capturar el CO_2 atmosférico y precipitarlo como carbonatos, con una eficiencia mayor a la de procesos naturales por la mayor inestabilidad química de este residuo.

Kasina y otros (2015) comprobaron que la escoria de acero que estudiaron tenía las condiciones suficientes para generar precipitación de carbonatos, en condiciones atmosféricas y a partir de una solución acuosa rica en Ca lixiviado. Para los autores la concentración de elementos móviles y, por ende, de minerales que puedan cederlos, es clave en la escoria para que el proceso sea eficiente. Además, sugieren reducir el tamaño de las partículas para impedir la formación de cubiertas de sílice que rodean los trozos de escoria e impiden la carbonatación.

Potysz (2015) caracterizó la mineralogía de escorias de cobre, potencial de lixiviación y de recuperación metálica, y demostró que la meteorización biológica ocurre también en escorias de cobre y propicia la liberación de metales, por lo que no es un material inerte y debe ser materia de estudio ambiental.

Guo y otros (2016) modificaron distintos parámetros físico-químicos en escoria de cobre fundida, con el fin de aumentar la recuperación de cobre y hierro. En ciertas condiciones de temperatura, tasa de enfriamiento, basicidad y cantidad de aditivos, aumentó la recuperación de hierro al precipitar mayor cantidad de magnetita por sobre fayalita, al mismo tiempo que el contenido de cobre aumentó en el concentrado.

Nazer y otros (2016a) estudiaron la mineralogía de escorias de cobre en 4 depósitos de la Región de Atacama, Chile. Las fases minerales presentes mayoritariamente son diópsido, fayalita, magnetita, cristobalita y clinoferrosilita. Además, el contenido de calcio es catalogado como propicio para el uso de la escoria como cemento en construcción, además del porcentaje de cobre que lo hace interesante para la recuperación metálica.

Mayes y otros (2018) analizaron los carbonatos precipitados en un depósito de escoria de acero y hierro en Inglaterra. Notaron que este material produce un lixiviado muy alcalino, que puede inducir la precipitación de carbonatos. Afirman que, con el volumen de escoria generado en

el mundo, grandes cantidades de CO₂ atmosférico podrían almacenarse como carbonatos, pero es necesario incluir tratamientos previos para aumentar la eficiencia de la carbonatación.

Moliné y otros (2018) estudiaron de forma experimental la meteorización en escoria de fundición siderúrgica, concluyendo que a menor tamaño de grano el efecto a la exposición subaérea es mayor, así como también se forman en la escoria fases hidratadas ricas en Ca y Mg, con la consecuente expansión y pulverización del material.

Mutsuda y otros (2018) utilizaron escoria de acero para experimentos en el fondo marino de Japón, con el fin de restaurar ambientes oceánicos en áreas cerradas como golfos y bahías, afectados por la contaminación antropogénica. Los resultados muestran que la escoria siderúrgica, debido a su alto contenido de Fe, reduce el contenido de ácido sulfhídrico (H₂S) y contribuye a mantener la oxigenación en las aguas, permitiendo la vida para los organismos bentónicos.

Azadi y otros (2019) evaluaron la potencialidad de los desechos industriales y mineros en Australia de generar un proceso eficiente de captura y almacenamiento de CO₂ mediante la carbonatación, contrastando distintos tratamientos químicos y/o físicos de numerosas publicaciones. Concluyen que muchos desechos de la industria del aluminio, termoeléctricas y minería metálica podrían precipitar carbonatos de forma eficiente, y ello podría además reducir las trabas económicas y ambientales en la industria, asociadas al manejo de grandes volúmenes de desechos considerados hasta hace poco inútiles.

Reddy y otros (2019) expusieron las distintas aplicaciones de escoria de hierro y acero en la captura de CO₂ y remediación medioambiental. Los autores identificaron los principales factores físicos y químicos que incidirían en la captura de CO₂ mediante carbonatación, así como también para otras aplicaciones en agricultura, construcción y remediación de desechos mineros, concluyendo que el tipo de escoria y los factores medioambientales son fundamentales para el uso sustentable de este material, así como también los costos asociados.

1.7. Agradecimientos

Primero, quisiera agradecer a la profesora Dra. Ursula Kelm por compartir la idea de su investigación, gestionar el acceso al laboratorio y a todos los instrumentos analíticos necesarios del Instituto de Geología Económica Aplicada, así como también a mi profesor guía Dr. Alexey Novoselov, por su buena disposición y gestiones para avanzar en el desarrollo de la memoria, sobre todo en la última etapa, marcada por la pandemia del coronavirus. Además, destaco la gran ayuda

del personal del laboratorio analítico Evelyn Novoa y Sebastián Benedetti, pues siempre estaban disponibles para consultas y también para preparar los reactivos aplicados en experimentos, así como agradezco a Sra. Nolvía Campos, del laboratorio QEMSCAN del GEA, por preparar los equipos e instalar las muestras para SEM. Asimismo, extendiendo mis agradecimientos a los funcionarios del Taller de Cortes del instituto GEA Emiliano, Pedro y Miguel, quienes prepararon cortes pulidos, briquetas y polvos molidos de alta calidad para análisis y experimentos de mi memoria. Por último, agradezco al personal del Departamento Ciencias de la Tierra, por el excelente nivel de formación que recibí a nivel académico y personal, tanto en las aulas como en terreno.

Llegar a esta etapa habría sido muy difícil sin el apoyo incondicional de mis padres, hermana, padrinos, tíos/as, primos/as y abuelas, que me motivaron desde niño a seguir incursionando en mi vocación por conocer más sobre la naturaleza, las ciencias de la Tierra, y durante toda la carrera siempre tuvieron palabras de aliento para mí. Agradezco también a mis amigos de Geología, los del remo y los de toda la vida que estuvieron en las buenas y las no tan buenas, sin duda han contribuido un montón a mi formación integral como profesional y han sido una pieza fundamental de esta etapa de mi vida.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Pirometalurgia

Comúnmente, el cobre se encuentra en la corteza terrestre como mena en sulfuros de cobre y de cobre-hierro, y aproximadamente el 80% de su producción como metal puro se realiza principalmente por concentración, fundición y electrorefinación. El 20% restante se recupera mediante lixiviación en pilas, extracción por solventes y electroobtención en menas oxidadas (Davenport y otros, 2002).

Las menas sulfuradas, principalmente calcopirita, bornita y calcosina, no se disuelven fácilmente en medios acuosos, por lo que se emplean en ellos procesos de alta temperatura o pirometalúrgicos para lograr su extracción. Inicialmente la concentración de cobre es baja (<2% Cu), puesto que se encuentra con otras fases minerales mucho más abundantes, por lo que el primer paso es el chancado y molienda de las rocas hasta obtener un tamaño de grano más fino y adecuado para separar el cobre de otros elementos. Luego se realiza el proceso de flotación, donde utilizando aire y agentes reactivos (Ndoro y Witika, 2017) las partículas cupríferas se adhieren a burbujas y forman una pulpa más concentrada (20-30% Cu). Posteriormente, el concentrado de cobre es sometido a fusión a altas temperaturas en un ambiente oxidante, lo que provoca la formación de una fase fundida llamada eje o mata, rica en cobre (>80% Cu), y un residuo denominado escoria, además de la liberación del azufre como gas. Por último, la mata pasa por procesos de refinado a fuego y electrorefinación para producir cátodos de cobre con una pureza del 99,9% (Schlesinger y otros, 2011).

El incremento de la demanda mundial de cobre ha aumentado su minería y producción. En 2018, la producción de minas cupríferas alcanzó 20.614 Mt, mientras que la de refinerías llegó a 24.111 Mt (ICSG, 2019). La recuperación pirometalúrgica de metales de interés ha sido llevada a cabo durante siglos por la industria, y aunque se han mejorado las tecnologías de extracción, la producción de escorias, cenizas y barros es de un nivel relevante. Cada tonelada métrica de cobre producida genera cerca de 2,2 a 3 toneladas de escoria (Shi y otros, 2008). En Chile, la producción de escoria en 2017 alcanzó 1,25 Mt sólo en los reportes de empresas mineras con activos estatales (CODELCO, 2017; ENAMI, 2017), por lo que al sumar los desechos de empresas privadas esta cifra aumentaría considerablemente.

El aspecto textural de la escoria varía de acuerdo a su forma de enfriamiento. Si el descenso de temperatura es lento, el producto tendrá componentes cristalinos y vítreos diversos, en contraste con un enfriamiento rápido mediante la adición de agua, que genera un aspecto amorfo y granular (Fan y otros, 2014; Potysz, 2015). La composición química total de las escorias varía de acuerdo al tipo de horno utilizado, la tecnología del proceso metalúrgico y la composición química de la mena (Shi y otros, 2008). En general, en escoria de cobre el contenido de SiO_2 predomina con un promedio de 46% y un máximo de 76% en peso, mientras que en segundo lugar se encuentra FeO en una media de 22% y hasta 63%. Otros componentes minoritarios son Al_2O_3 y CaO con abundancias de 13% y 7% en peso respectivamente, mientras K_2O , MgO , Na_2O , TiO_2 y S se presentan en contenidos cercanos o menores al 1%. También existe una proporción variable de metales base como lo son principalmente Cu , Ni , Pb y Zn (Piatak y otros, 2015).

La definición de mineral según Nickel (1995) indica que éstos se forman bajo procesos naturales, por lo que las fases presentes en las escorias, de origen antrópico, no tendrían cabida en esta definición. Sin embargo, diversos autores tratan los compuestos sintéticos como minerales por simplicidad, por lo que este trabajo también utiliza esa premisa. Las fases mineralógicas más abundantes en la escoria de cobre corresponden principalmente a silicatos, representados por polimorfos de SiO_2 como el cuarzo, además de fases del grupo del olivino como fayalita (Fe_2SiO_4) y kirschsteinita (CaFeSiO_4), piroxenos como hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) o diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) y vidrio silicatado. También es común la formación de óxidos como magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), hematita (Fe_2O_3), espinela (MgAl_2O_4) y wustita (FeO). El cobre se presenta principalmente en sulfuros como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y calcosina (Cu_2S), aunque también se han observado fases como cubanita (CuFe_2S_3), digenita (Cu_9S_5), covelina (CuS) y pirrotina ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) (Ettler y otros, 2009; Vítková y otros, 2010; Potysz, 2015). Aunque los sulfuros representan una proporción pequeña en el volumen total de escoria, son los principales transportadores de metales, por lo que tienen una gran relevancia en la evaluación de riesgo medioambiental, y además sus proporciones pueden reflejar en cierto grado el origen de la mena.

La fundición de rocas para obtener metales como el cobre y el hierro data desde el siglo X a. C., dando inicio a la etapa de la Prehistoria denominada Edad de los metales (Eiroa, 2010). Dado que las tecnologías pirometalúrgicas históricas no tenían la misma tasa de recuperación metálica que las modernas, es previsible un contenido importante de metales pesados y otras impurezas en la escoria, pudiendo existir elementos con concentraciones fuera de las normativas ambientales

vigentes. Si bien la escoria, tanto de cobre como de otras industrias fue considerada por mucho tiempo un material inerte respecto al ambiente que la rodea, su interacción con el ambiente y estabilidad ha sido mayormente estudiada en las últimas décadas, y se ha demostrado que su contenido tiene cierto grado de lixiviación y movilidad bajo ciertas condiciones físico-químicas (Parsons y otros, 2001; Lottermoser, 2002; Piatak y otros, 2004), y por tanto podría representar un riesgo medioambiental. El desarrollo de alteración secundaria y las concentraciones anómalas de elementos en suelos, aguas superficiales y/o subterráneas cercanas a depósitos de escorias (Ettler y otros, 2001; Kierczak y otros, 2013), son pruebas de que éstas sufren meteorización al igual que las rocas cuando son expuestas al ambiente. Los estudios citados, junto con otras publicaciones, han ayudado a comprender la evolución de la alteración y el nivel de movilidad de los elementos que podrían ser lixiviados desde la escoria, logrando así formular mejores estrategias para estabilizar los depósitos.

2.2. Usos de Escoria

2.2.1. Generalidades

La pirometalurgia produce grandes volúmenes de escoria, ya sea en la industria del hierro y acero, del cobre, del estaño, entre otros elementos metálicos y no metálicos. En general, la cantidad de escoria es mayor a la del producto de interés, por lo que genera grandes volúmenes en sitios destinados a su acumulación. La calificación como material inerte de estos desechos supone un problema de costos operacionales para su transporte y acumulación, puesto que las escorias deberán ser transportadas a una distancia cada vez mayor. Además, el endurecimiento de las normativas sobre manejo de residuos industriales en países desarrollados durante las últimas décadas, ha significado para la industria metalúrgica conflictos económicos, políticos, sociales y medioambientales (Eloneva y otros, 2010). Lo anterior ha llevado a buscar potenciales usos sustentables para los grandes volúmenes de escoria que se producen a diario en el mundo, desarrollándose resultados positivos de investigación desde la agricultura hasta la construcción.

La mayoría de estos estudios han sido desarrollados utilizando escoria de acero y/o hierro como fuente, pero también existen pruebas con escoria de cobre, entre otros metales y no metales que no son abordados en este trabajo, debido a que la similitud mineralógica es mucho mayor entre los desechos de fundición nombrados, predominando en ambos materiales silicatos ricos en Ca, Fe

y Mg, como fayalita y piroxenos cálcicos (Piatak y otros, 2015), incluyendo principalmente dióxido y hedenbergita (Figura 2.1).

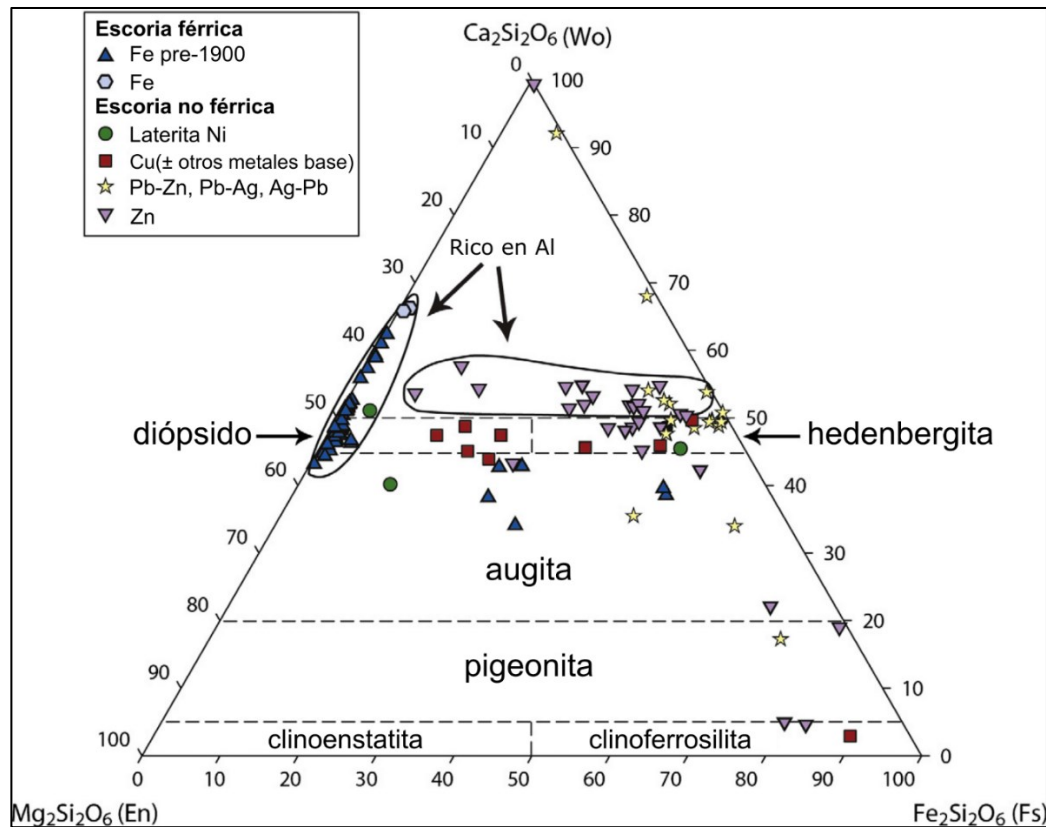


Figura 2.1: Diagrama ternario wollastonita (Wo)-clinoenstatita (En)-clinoferrosilita (Fs) con composiciones de piroxenos (en porcentaje molar) para diferentes tipos de escoria. Los cuadrados de color rojo representan la composición observada en escoria de Cu, concentrándose en el campo de dióxido-hedenbergita. Modificado de Piatak y otros (2015), basado en análisis de microsonda electrónica (EMPA) de otras investigaciones.

2.2.2. Agricultura

El contenido químico-mineralógico de las escorias de acero ha demostrado ser de utilidad en agricultura para mejorar suelos y optimizar las ganancias de las cosechas. No obstante, es preciso tener siempre en consideración la composición de la escoria, con el fin de discriminar el uso específico que podría tener el depósito. Algunos estudios en Europa y Asia han reportado que, al adicionar escoria de acero a los suelos de cultivos agrícolas, su alcalinidad aumenta y también ocurre una mayor fijación de P, además de un incremento en la disponibilidad de Ca, Mg y Fe, lo que en su conjunto se traduce en mayor porcentaje de cosechas, una disminución en la clorosis de plantas, y una posibilidad de reemplazo de agentes tradicionales como los superfosfatos y la cal (CaO). Otros experimentos han apuntado al reemplazo del fundente CaO con escoria de acero, y si

existiesen impurezas de P, se han diseñado procesos de pre-tratamiento para separar este elemento y concentrarlo en una fase que podría utilizarse como fertilizante (Branca y Colla, 2012).

La escoria también ha sido probada para evitar que su contenido químico sea perjudicial para el suelo. Experimentos de Hiltunen y Hiltunen (2004) y Kühn y otros (2006) muestran poca tasa de lixiviación de metales como Cr, V y Zn, tanto en suelo como en plantas, incluso en el largo plazo. Aarabi-Karasgani y otros (2010) logran recuperar cerca del 95% del V de escoria utilizando abrasión y ácidos fuertes con una fracción de tamaño de grano determinada. Un estudio de Negim y otros (2010) demuestra que una pequeña adición de escoria básica aumenta el pH del suelo y disminuye drásticamente la absorción de Cu por parte de las plantas, además de no aumentar en estas, concentraciones de otros metales como Cd, Cr y Zn que pudiese incluir la escoria.

2.2.3. Producción de Materiales y Construcción

La escoria de acero rica en CaO y baja en P_2O_5 ha sido utilizada para reemplazar la cal como material fundente, y así abaratar costos de producción. Debido a su alta densidad ($3,3-3,6 \text{ g/cm}^3$) y resistencia, la escoria siderúrgica ha sido utilizada como reemplazo de otros materiales en la construcción de obras de ingeniería hidráulica, como bloques costeros, muros anti-erosión de ríos e incluso arrecifes artificiales en bahías de Japón y China (Yi y otros, 2012).

Por otra parte, se ha demostrado un resultado positivo en el uso de una fracción de escoria de acero como fuente para la construcción de capas de asfalto y/o pavimento en carreteras (Noureldin y McDaniel, 1990), siendo en la actualidad una gran cantidad de escoria destinada para este uso en países europeos. Las propiedades intrínsecas de la escoria permiten obtener, en general, índices de resistencia y durabilidad mayores a las mezclas con materiales tradicionales. No obstante, es necesario que la escoria tenga un bajo contenido de CaO y MgO (<4%) para evitar expansiones e inestabilidad del material (Yi y otros, 2012).

Las escorias alcalinas se han ocupado ampliamente para mejorar las propiedades de resistencia del cemento Portland y el concreto (Tsakiridis y otros, 2008; Wang y otros, 2011), las que han mejorado debido a los diferentes estudios que apuntan a encontrar el contenido óptimo para cada depósito, aunque es coincidente en los experimentos una mejora en las propiedades cuando la fracción granulométrica es cada vez más fina. En particular, la escoria granular de hierro y acero de alto horno ha demostrado ser más efectiva que otros tipos de desechos como la escoria de horno de arco eléctrico (Ramezani-pour y otros, 2010; Yi y otros, 2012). Por otra parte,

también se ha evaluado el uso de escoria de cobre en construcción: si se utiliza como reemplazo de materiales o agregado para mezclas de morteros, concreto o cemento, este último muestra una resistencia igual o incluso mayor que el cemento Portland tradicional (Shi y otros, 2008). En cuanto a otras aplicaciones, se ha utilizado escoria de acero para la producción de baldosas y también para reducir la temperatura necesaria para la fabricación de ladrillos (Shih y otros, 2004; Zhao y otros, 2011).

2.2.4. Recuperación Metálica

En la industria del acero, la escoria resultante suele pasar por un proceso de recuperación del Fe, que dependerá de su composición y la forma de enfriamiento. Generalmente el proceso consiste en molienda, selección y separación magnética para traer el hierro metálico y minerales de hierro, además de remoción de P en algunos casos. Este proceso previo al apilamiento en desechos, además de tener un sentido económico, debe considerar también extraer las aleaciones que podrían representar un riesgo medioambiental, incluyendo metales como Cr, Ni, Mn, V, Ti y Mo (Shen y Forssberg, 2003).

En la metalurgia del cobre, se han desarrollado algunos métodos para extraer el metal que no pudo separarse en la fase de concentrado. Algunos trabajos lo han logrado mediante flotación la recuperación de cobre metálico y sulfuros de cobre. Otro método utilizado es la lixiviación mediante reactivos, que han reportado distintas tasas de recuperación de cobre y otros metales como Ni y Co (Shen y Forssberg, 2003), incluso Khalid y otros (2019) reportaron un 100% de recuperación de Cu utilizando ácido sulfúrico en proporciones adecuadas y condiciones físico-químicas óptimas. No obstante, es importante estudiar el diseño de condiciones para cada escoria en particular, pues su composición química y proporción mineralógica es variable.

2.2.5. Remediación Ambiental

Como se ha mencionado, las escorias pueden mantener en su estructura elementos como el As, Cr, Cd, V, Pb y Zn que podrían ser lixiviados debido a la meteorización y representar un riesgo para la contaminación de aguas y suelos, poniendo en peligro ecosistemas cercanos. No obstante, las condiciones redox y la mineralogía de la escoria en particular pueden ayudar a estabilizar estos

elementos e inmovilizarlos, así como también podría ser factible una recuperación de estos metales, por lo que cada depósito requiere un estudio en particular.

Por otra parte, la aplicación de escorias de acero ha tenido resultados positivos en la mejora de suelos contaminados con residuos de plantas de tratamiento de madera, como el sulfato de cobre (CuSO_4) y el arseniato de cobre cromatado (CCA), demostrando una disminución drástica en el contenido de Cu en hojas de legumbres al añadir al suelo una proporción 1:100 de escoria, debido a que este material propicia la inmovilización del Cu al precipitar carbonatos, oxi-hidróxidos y/o puede ser adsorbido por complejos en la superficie de óxidos-hidróxidos de Fe/Al (Negim y otros, 2010). Asimismo, se ha podido capturar el exceso de fosfatos desde aguas provenientes de cultivos agrícolas utilizando escoria de acero, mediante la precipitación de fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y adsorción en hidróxidos inducidas por este material (Lu y otros, 2008). Otras aplicaciones de la escoria de acero han logrado neutralizar el drenaje minero ácido resultante de la actividad de la industria del carbón y algunos metales base (Cravotta, 2005), por la alta presencia de silicatos, óxidos y carbonatos de Ca en escorias ferrosas que neutralizan el pH de las aguas, mientras que en un estudio de Mutsuda y otros (2018) se concluyó que la escoria de acero rica en Fe podría ser útil para la restauración de ambientes oceánicos más cerrados como golfos y bahías, al impedir la formación excesiva de ácido sulfhídrico (H_2S) y la consiguiente desoxigenación de las aguas, que son factores de riesgo para la vida de los organismos bentónicos. Esto debido a que se forman precipitados de sulfuro de hierro, dada la alta abundancia de este último elemento en la escoria de acero.

Reddy y otros (2019), en base a los estudios de diversos autores, plantean el uso de escoria de acero y hierro en alcalinización del drenaje ácido minero, inmovilización de metales pesados, eliminación de sulfatos de suelos. También proponen estudiar la potencialidad de uso de este material como cubierta de vertederos urbanos, complementados con una biocapa, para inhibir las emisiones de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2) de estos depósitos, utilizando la precipitación de carbonato de Ca como mecanismo de estabilización, en base a la alta disponibilidad del Ca en la escoria. La escoria de cobre, por su parte, presenta escasos estudios sobre su uso como material en remediación medioambiental, por lo que es materia de futura investigación ampliar este conocimiento.

2.2.6. Reservorio Artificial de Gases Invernadero

La tendencia al alza de los niveles de CO₂ atmosférico durante los últimos siglos ha centrado los estudios en buscar soluciones para estancar y/o disminuir la concentración actual, que ha significado un cambio climático global por el efecto invernadero que provoca, junto con otros gases como el CH₄ y el N₂O. Chiang y Pan (2017) proponen cinco opciones para controlar el CO₂: (1) reducción de emisiones desde las fuentes, (2) utilización de CO₂ emitido, (3) captura y almacenamiento de CO₂, (4) cambio a otros combustibles fuera de los hidrocarburos y (5) el aumento en el uso de energías renovables. Por un lado, las primeras dos estrategias están incluidas en la cuarta, y si bien el recambio a energías renovables ha sido notorio en la última década, la demanda de energía es muy grande, por lo que la captura y almacenamiento de carbono es otra de las opciones que se han estudiado para evitar que este gas invernadero siga concentrándose en la atmósfera a tasas tan elevadas.

Se ha intentado depositar el CO₂ mediante pozos de inyección dentro de reservorios geológicos naturales, específicamente formaciones bajo tierra con suficiente capacidad para almacenar este gas y soportar altas presiones de confinamiento, y que tengan un entorno geológicamente estable. Este método ha generado muy buenos resultados en reducir las emisiones, reconocidos por la *Environmental Protection Agency* de EEUU (2017), sin embargo, requiere grandes cantidades tanto de energía como de volúmenes de CO₂, y un constante monitoreo para evitar fugas de este gas, resultando en costos muy altos para la tecnología actualmente existente (Reddy y otros, 2019).

La captura de CO₂ generalmente se ha estudiado mediante el proceso de carbonatación, donde se simulan las condiciones que ocurren durante la meteorización de las rocas (Huijgen y otros, 2005). Si la roca expuesta al intemperismo es rica en silicatos, se liberan cationes como Ca, Mg y Fe que reaccionan con el CO₂, generando precipitación de carbonatos. El proceso de carbonatación ha sido propuesto en base a la disolución de rocas ricas en Mg como las ultramáficas (Boschi y otros, 2009), pero una alternativa mucho más sustentable podría corresponder al uso de escoria de fundición. La composición química de estos desechos mineros podría ser de interés para la precipitación de carbonatos, y considerando los grandes volúmenes de escoria ya depositados y que se producirán a futuro, representaría un uso sustentable de estos residuos, pudiendo incluso reducir costos operacionales asociados a su manejo. Sin embargo, es necesario que esta alternativa sea económicamente rentable para que el proceso resulte viable, involucrando optimizar el

consumo de energía, uso de maquinaria y reactivos químicos, entre otras variables. Existen numerosos estudios que se han desarrollado principalmente en la escoria de la industria del hierro y el acero, con el fin de probar el proceso de carbonatación en depósitos con las características adecuadas para la captura de CO_2 , capturando a éste directamente desde las fuentes emisoras, o bien reaccionando con el gas presente en la atmósfera, siendo esta última alternativa de especial interés en este trabajo.

La textura y composición de la escoria son variables entre cada acumulación, por lo que ha resultado difícil para la comunidad científica establecer un criterio unificado de cómo llevar a cabo el proceso de carbonatación. Huijgen y otros (2005) señalan que los minerales más reactivos a la lixiviación de Ca son los hidróxidos, seguido de los silicatos, y además concluyen que la carbonatación está controlada más bien por la tasa de lixiviación de Ca, que por la tasa de precipitación de carbonatos. También señalan los parámetros que podrían afectar al proceso de carbonatación en las escorias: tiempo de reacción, tamaño de partículas, temperatura, presión de CO_2 /tasa de agitación y proporción líquido/sólido (L/S). La lixiviación ocurre a altas tasas en un principio y por tanto también la precipitación de carbonatos, pero luego con el tiempo esta tasa disminuye, probablemente por la misma carbonatación que impide el paso eficiente de fluidos.

Además, se ha observado que un menor tamaño de grano aumenta la eficiencia de la carbonatación, al aumentar la superficie reactiva de las partículas, así como también una temperatura cercana a los 60°C sería óptima para la reacción. En contraste, la presión de CO_2 y la tasa de agitación al parecer no tienen efecto relevante en la tasa de carbonatación, mientras que la proporción L/S es específica para cada depósito de escoria, y el contenido de humedad por tanto puede variar entre distintas acumulaciones, pero en todos los casos se debe evitar un exceso de agua que podría disminuir la concentración del Ca liberado (Reddy y otros, 2019).

2.3. Contexto Histórico

Si bien existen registros de explotación de metales en la Región de Coquimbo desde el periodo de dominio de sus pueblos originarios, hasta el siglo XVIII el desarrollo de la minería era muy precario debido a la falta de conocimiento técnico, capital y de actualización de las tecnologías de extracción y fundición de metales, pues se explotaba sólo a rajo abierto y utilizaban hornos de manga, que requerían de un alto consumo de leña contrastado con las bajas ganancias que dejaba el metal (Marín, 1920). Lo anterior cambió durante el siglo XIX, con el desarrollo de la Revolución

Industrial en Europa y la independización de Chile, que desembocó en un auge tecnológico, una alta demanda de metales, y por tanto en el alza de sus valores comerciales. Además, la apertura de Chile a las relaciones internacionales propició la migración de población principalmente inglesa, atraída por el agotamiento de cobre (Cu) en su territorio, estableciendo compañías mineras en la zona norte del país con grandes inversiones de capital, a fin de explotar yacimientos cupríferos (Folchi, 2001). A raíz de ello, en 1834 el metalurgista Carlos Lambert ve una oportunidad en la minería chilena e introduce los hornos de reverbero, y desde entonces muchas fundiciones se reconvirtieron a este sistema, aumentando drásticamente la producción chilena de cobre, así como también las ganancias (Marín, 1920).

Desde mediados del siglo XIX hasta inicios del siglo XX, la minería del Cu tuvo su mayor auge en la Región de Coquimbo, destacando los yacimientos Tamaya y Panulcillo, que situaron a Chile como el primer productor cuprífero mundial entre 1860 y 1885. En 1864, la estancia Panulcillo fue adquirida por la compañía inglesa *Panulcillo Copper Company Limited*, también llamada más tarde *Central Chile Copper Mining Company Limited*, y por lo tanto se adjudicaron también la propiedad de mina Panulcillo, que comprendía las faenas Panulcillo Alto, Panulcillo Bajo y Asunción, instalando junto con ello un equipado centro de fundición. En 1874, la explotación de Cu alcanzó hasta las 200 toneladas diarias con leyes entre un 4% y 5%, mientras que la fundición producía de 400 a 500 toneladas mensuales de eje o mata de Cu con ley cercana al 45%. Panulcillo contaba, además, con un ramal de ferrocarril que permitía trasladar rocas desde otros yacimientos a la fundición, así como también enviar la producción hacia el puerto de Coquimbo (González, 1954).

La producción en Panulcillo se mantuvo constante hasta inicios del siglo XX, cuando Gandarillas (1915) señala en su informe que la producción de Cu en Chile se encontraba estancada, probablemente por el desarrollo de la Primera Guerra Mundial, la falta de recursos para extraer minerales en profundidad y el aumento de la inversión en minería de Cu a gran escala en Estados Unidos. La mina Panulcillo, en tanto, conservó sus operaciones con rentabilidad, ya que su planta de fundición siguió funcionando mediante la compra de mineral a otros yacimientos en un radio de 150 kilómetros, con transporte subsidiado por Ferrocarriles del Estado. En 1919 la mina Panulcillo paralizó sus operaciones de fundición, debido a la baja en las leyes de Cu y el desplome de su precio después del conflicto armado, y su propiedad años después pasó a la Compañía Minera de Tocopilla, que trasladó los desmontes de Panulcillo a la planta de mina Cocinera hasta 1944,

cuando esta última cerró sus faenas debido a la disminución de las leyes minerales y a dificultades en la recuperación metalúrgica.

2.4. Contexto Geológico Distrital

Las grandes minas explotadas a fines del siglo XIX e inicios del siglo XX como Panulcillo, Cocinera y Tamaya tienen en común estar situadas al sur de la provincia metalogénica de la cordillera de la Costa (PMCC), de acuerdo a la definición de Díaz y Corvalán (2015). Esta provincia incluye depósitos tipo IOCG (*Iron Oxide Copper Gold*) ricos en Cu, además de la denominada Franja Ferrífera del norte de Chile, pórfidos de Cu-Au y yacimientos estratoligados de Cu. Las minas mencionadas anteriormente corresponden al grupo de depósitos IOCG ricos en Cu, dispuestos en la cordillera de la Costa de la Región de Coquimbo (Figura 2.2), y la mineralización estaría asociada a una actividad tectono-magmática considerable durante la era del Mesozoico, específicamente, comenzando en el Jurásico Superior con la formación de cuencas de extensión asociadas a subducción de alto ángulo, seguido de inversión tectónica durante el Cretácico Inferior, periodo que en el margen chileno se caracterizó por intenso magmatismo, y también por ser el lapso en que se formaron los depósitos IOCG más ricos en Cu (Chen y otros, 2013; Castellón, 2017).

La roca caja de estos depósitos está representado en gran parte del segmento chileno por la Formación La Negra, que corresponde a una secuencia de rocas volcánicas y volcano-sedimentarias que conforman cerca del 80% de los depósitos de la cordillera de la Costa, alcanzando espesores de hasta 10.000 m. El gran volumen de esta unidad ha sido atribuido a una intensa etapa de volcanismo de arco durante el periodo Jurásico Superior-Cretácico Inferior. A nivel distrital del área de estudio, este rango del Mesozoico está representado por el Complejo Volcánico Agua Salada, de edad Jurásico Inferior-Medio, y las formaciones Arqueros y Quebrada Marquesa, de edad Cretácico Inferior, que comprenden depósitos volcanoclásticos, lavas andesíticas y riolíticas, intercalados con secuencias marinas calcáreas (Barra, 2006; Charrier y otros, 2007). Emparán y Pineda (2006) señalan que estas unidades fueron intruidas por cuerpos graníticos a dioríticos de edad 110 a 125 Ma, además de intrusivos hipabisales andesíticos, basálticos y dioríticos de 94 a 96 Ma.

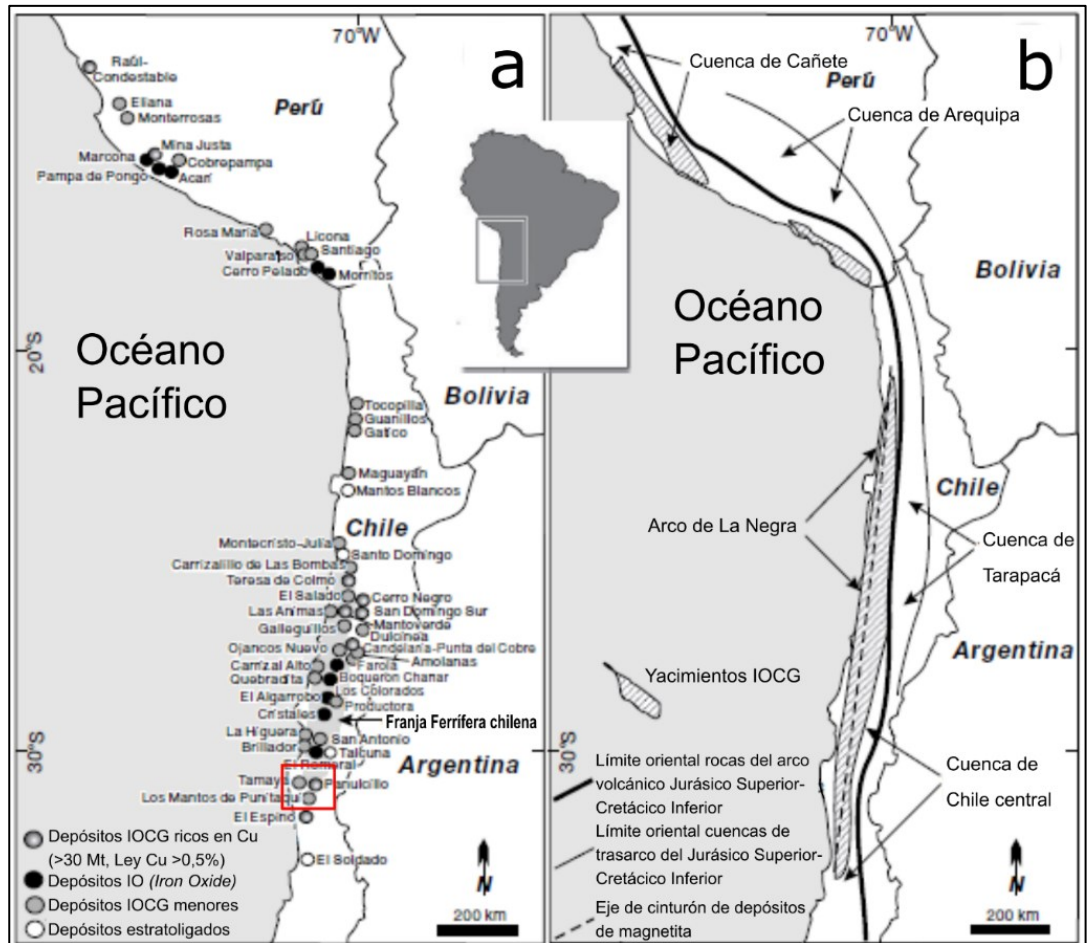


Figura 2.2: Ubicación de yacimientos IOCG y asociados en Chile y Perú. En a) se muestra la distribución de los depósitos, ubicándose Panulcillo dentro del cuadrado rojo, mientras que en b) se trazan los límites de la franja metalogénica. Modificado de Chen y otros (2013).

A nivel regional, Emparán y Pineda (2006) reconocen una estructura denominada falla Romeral (FR) (Figura 2.3), que correspondería al tramo sur del sistema de fallas de Atacama (SFA), el cual tiene una estrecha relación espacial y temporal con importantes yacimientos de la cordillera de la Costa (Richards y otros, 2017), tanto de tipo IOCG (Candelaria, Manto Verde) como pórfidos de $\text{Cu} \pm \text{Au} \pm \text{Mo}$ (Andacollo, Inca de Oro). A escala distrital de la zona de estudio, la FR pone en contacto las unidades del Jurásico Superior y Cretácico Inferior, generando franjas de milonita y cataclasita en ellas. Además, de acuerdo a la bibliografía disponible, la falla Romeral está asociada espacialmente con el yacimiento Panulcillo, siendo limitado al oeste por esta estructura de rumbo $\text{N}10^\circ\text{W}$, con una componente dextral en el rumbo que facilitó el emplazamiento de intrusivos y la alteración magmática-hidrotermal asociada a ellos, dando origen a la mineralización en vetas de calcopirita – pirita, calcopirita – pirita – magnetita y calcopirita – bornita, que habrían rellenado

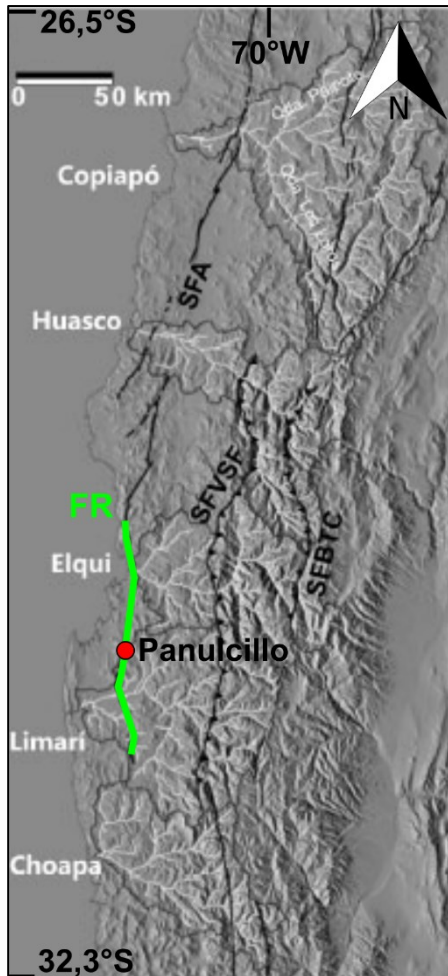


Figura 2.3: Mapa con trazado del sistema de fallas de Atacama (SFA). El segmento sur, en color verde, corresponde a la falla Romeral (FR). El círculo rojo representa la ubicación de mina Panulcillo. Modificado de Aguilar y otros (2013).

los espacios formados por fracturas Riedel de orientación NNE y manteo subvertical, de acuerdo al modelo propuesto por Castellón (2017).

González (1954) describe para el yacimiento Tamaya mineralización en vetas con orientación NS y manteo de alto ángulo hacia el W, con paragénesis que incluye pirita, calcopirita, bornita, hematita y magnetita. Además, señala que otras minas como Incienso, Cocinera y Atutema se desarrollan en cordones montañosos de similar rumbo, por lo que sumado a la mineralogía de mena y ganga observada en las vetas, todos estos yacimientos podrían estar asociados genéticamente a eventos similares de mineralización. No obstante, se necesitan estudios más detallados y localizados para afirmar con mayor certeza la interpretación anterior, pues ésta se basa sólo en datos a mayor escala y en estudios realizados principalmente en mina Panulcillo. En el caso particular de este último yacimiento, se ha interpretado en base a su geología que corresponde a un

depósito tipo IOCG con skarn asociado (Castellón, 2017), debido a la intrusión de los cuerpos ígneos en rocas calcáreas y el control estructural de la mineralización.

3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-MINERALÓGICA

3.1. Generalidades

La caracterización de la escoria de cobre del sector Panulcillo fue llevada a cabo a partir de muestras tomadas el año 2018, en cuatro puntos del depósito de tal zona (Figura 3.1), durante una campaña de estudio en relaves del Tranque ENAMI La Cocinera (Gutiérrez y otros, 2019), ubicado al sureste del depósito de escoria estudiado, a un costado del río Limarí. Este tranque, de acuerdo a los autores y también mencionado por González (1954), recibía escoria proveniente del sector Panulcillo, por lo que también se tomaron muestras en tal lugar, las que corresponden a las estudiadas en este trabajo.

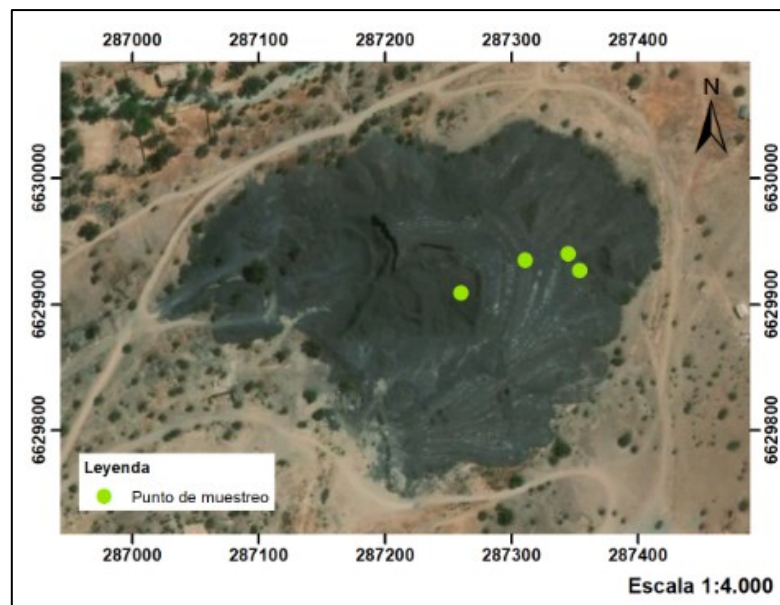


Figura 3.1: Ubicación de los puntos de muestreo dentro del depósito de escoria. Los círculos color verde indican tales puntos. Coordenadas UTM sistema WGS84, huso 19S.

Se dispuso de 4 bolsas de muestras, 1 de cada punto de control (Tabla 3.1) y con al menos 10 unidades de material de fundición dentro de ellas, eligiéndose 2 unidades por cada bolsa en base a la representatividad de la muestra, en el sentido de similitud con las otras existentes, además de características texturales, con el fin de elaborar 8 cortes pulidos transparentes. Entre las cualidades texturales mencionadas como criterio se consideraron fracturas abundantes con posible relleno, presencia de numerosas cavidades cóncavas y cambios contrastantes de color, siendo todos factores que podrían contribuir a encontrar minerales que propicien la aplicación de este trabajo y/o que sean de interés económico.

Tabla 3.1: Puntos de muestreo del depósito de escoria de cobre. Coordenadas UTM este (E) y norte (N) sistema WGS84, huso 19S. La última columna muestra los cortes pulidos realizados en cada caso.

Punto	Coordenada E (m)	Coordenada N (m)	Cortes realizados
#14	287260	6629909	E-01, E-02
#15	287311	6629935	E-03, E-04
#16	287345	6629940	E-05, E-06
#17	287354	6629927	E-07, E-08

3.2. Descripción Macroscópica y Microscópica

3.2.1. Descripción Macroscópica

Las muestras de mano de escoria de cobre, en base a la evaluación visual, pueden clasificarse en tres grupos de acuerdo a su textura. El primero, corresponde a escorias con un aspecto similar a una brecha volcánica o volcanosedimentaria matriz-soportada, con clastos angulosos de color anaranjado y gris claro, rodeados de una matriz masiva de color gris oscuro, presentando además pátinas con óxidos de Cu e hidróxidos de Fe (Figura 3.2a). El segundo grupo comprende escorias de aspecto masivo, alto peso específico, cuyas superficies presentan un color gris oscuro a negro con brillo mate a vítreo, y localmente tienen fractura concoidal y/o bandeamiento en tonalidades de gris rojizo a gris pardo (Figura 3.2b). Finalmente, la tercera y última clasificación incluye los desechos de fundición con características físicas análogas a las del segundo grupo, pero que texturalmente varía a superficies o bandas con numerosas vesículas milimétricas a centimétricas (Figura 3.2c). En los últimos dos grupos no es posible identificar alguna fase mineralógica a simple vista, encontrándose más detalles al respecto en el subcapítulo 3.2.2, correspondiente a la descripción en microscopio óptico.

3.2.2. Descripción Microscópica

La caracterización microscópica comprende la descripción de la mineralogía metálica y no metálica en 8 cortes pulidos transparentes, además de observaciones generales de características particulares dentro de estos, tales como vesículas, fracturas y minerales no reconocibles. Todas las muestras se encuentran descritas con su ficha respectiva en la sección Anexo I de este trabajo.

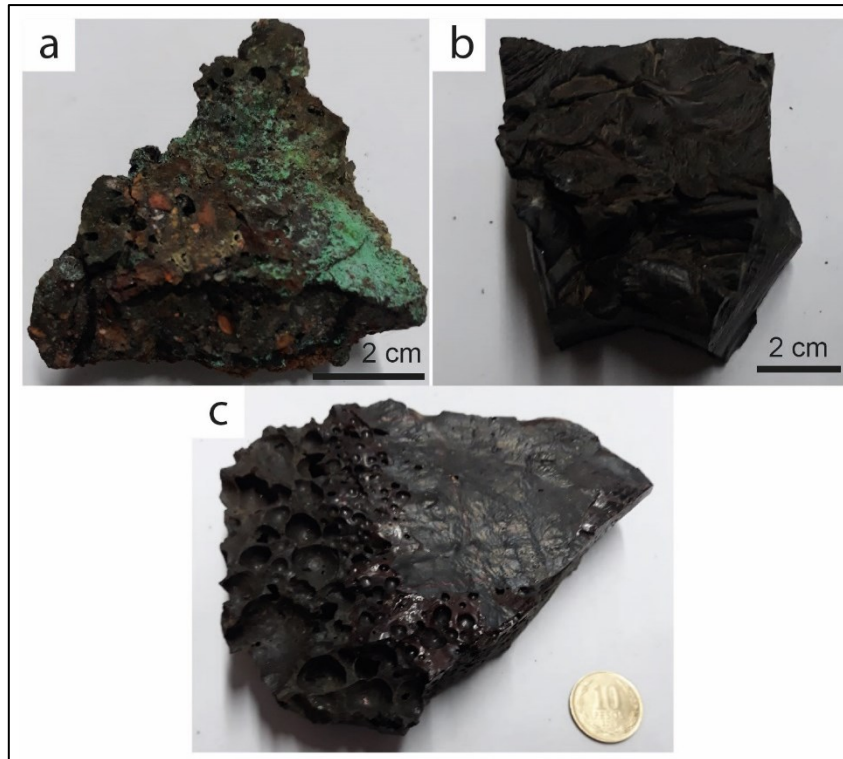


Figura 3.2: Muestras de mano de escoria de cobre. a) corresponde a una escoria de aspecto brechoso, b) a una muestra con superficie masiva y c) a escoria con presencia de numerosas vesículas.

La textura de los cortes en la mayoría de los casos es masiva, predominando la presencia de vidrio de escoria, con mayor o menor presencia de vesículas en cada caso particular, aunque particularmente los cortes E-01, E-02 y una parte de E-07 son la excepción y presentan un aspecto análogo a las brechas volcánicas, con clastos de líticos aparentemente volcánicos y volcanosedimentarios, minerales angulosos que corresponden principalmente a silicatos, además de una matriz predominantemente vítrea. También en estos casos el grado de alteración es el más notorio dentro de los 8 cortes, que varía de incipiente en la matriz a perversivo en algunos clastos, destacando la presencia hidróxidos de Fe y arcillas.

Entre la mineralogía visible en luz transmitida, destaca la presencia de cuarzo, plagioclasa, ortopiroxeno, clinopiroxeno, sericita, arcillas, además del vidrio de escoria que puede o no estar desvitrificado en vesículas de tamaño variable, y de formas esféricas a otras más elongadas en una dirección (Figuras 3.3a, 3.3b, 3.3c y 3.3d). Como minerales minoritarios y accesorios se identificaron ortoclasa, epidota, clorita, atacamita y alunita. Además, se observaron minerales no clasificables que abundaban en algunos cortes pulidos, cuya caracterización debe ser apoyada por técnicas computarizadas. Dentro de esos minerales resalta, en primer lugar, uno con hábito similar

a hojas de helecho (Figura 3.3e), dispuesto en forma radial en torno a un centro, de color blanco en luz polarizada plana (LPP) y con bajos colores de birrefringencia en nicoles cruzados (NC) junto a un ángulo de extinción cercano a 45° . En segundo lugar, se describió un mineral con hábito tabular con tendencia a crecer también de manera parcial en su dirección perpendicular, generando morfologías rómbicas (Figura 3.3f), y presenta pleocroísmo verde azulado a amarillo, relieve moderado a alto, extinción de ángulo variable (45 a 80°) y colores de birrefringencia de segundo orden. También se observa un crecimiento de forma radial y/o masiva de esta última fase en los cortes E-07 y E-08. El grado de nucleación de estos minerales no identificados, así como su abundancia, varía en cada corte transparente, pero en todos los casos su distribución espacial es homogénea, caso contrario al grado de cristalinidad, que en algunos sectores de la muestra se aprecia mayor que en otros.

Por otra parte, en cuanto a la mineralogía observada en luz reflejada, destaca la presencia de sulfuros de Cu como calcopirita, bornita, covelina y calcosina en texturas de reemplazo e intercrecimiento (Figura 3.4a), rellenando espacios abiertos, y particularmente en el corte E-02 también están en paragénesis con molibdenita (Figura 3.4b). En esta última muestra y en E-01 pueden observarse rellenando espacios, pequeños cúmulos de una fase con propiedades ópticas similares a las que presentan minerales hidratados de Cu, que podrían ser sulfatos como la chalcantita y/o silicatos como crisocola. Adicionalmente, destacan otros minerales como los hidróxidos de Fe, en específico limonita con variaciones ocasionales a goethita y lepidocrocita (Figura 3.4c), reconocidos por sus fuertes reflejos internos en NC. Localmente, en E-01, se observó magnetita masiva con hematita en textura de reemplazo por martitización (figura 3.4d), evidenciando un patrón de fracturamiento en la magnetita. Una particularidad de los cortes pulidos E-03 a E-08 fue la presencia de formas redondeadas de tamaño variable pero relativamente pequeño respecto a las fases de escoria, cuyas propiedades ópticas se asimilan a las observadas en sulfuros de Cu. Estas partículas están rodeadas por hidróxidos de Fe o bien son reemplazadas parcialmente por tales minerales en pequeña proporción (Figura 3.4e).

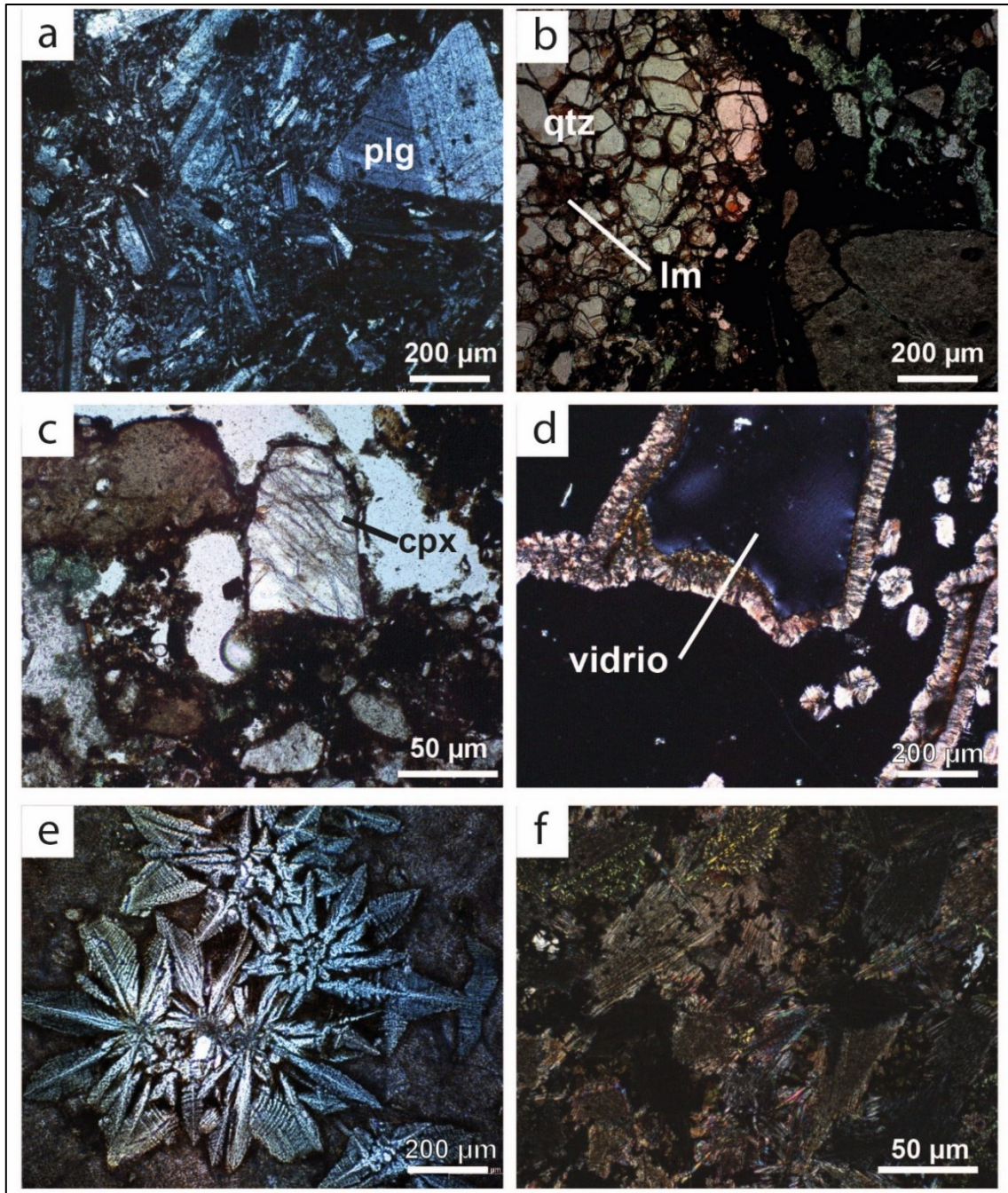


Figura 3.3: Características de escoria de cobre en luz transmitida. a) y b) Cristales de plagioclasa (plg) y cuarzo (qtz) rodeados por limonita (lm) en corte E-01. c) Cristal subhedral de clinopiroxeno (cpx) en corte E-02. d) vidrio de escoria en cavidad limitada por cristales no identificados en corte E-05. e) Mineral no identificado en corte E-03 con crecimiento radial. f) Mineral no identificado en corte E-04 con hábito rómbico y crecimiento a lo largo de un marcado eje central, apreciable en el costado superior izquierdo. Aumento de microscopio en a), b), d) y e) 50x, y en c) y f) 100x.

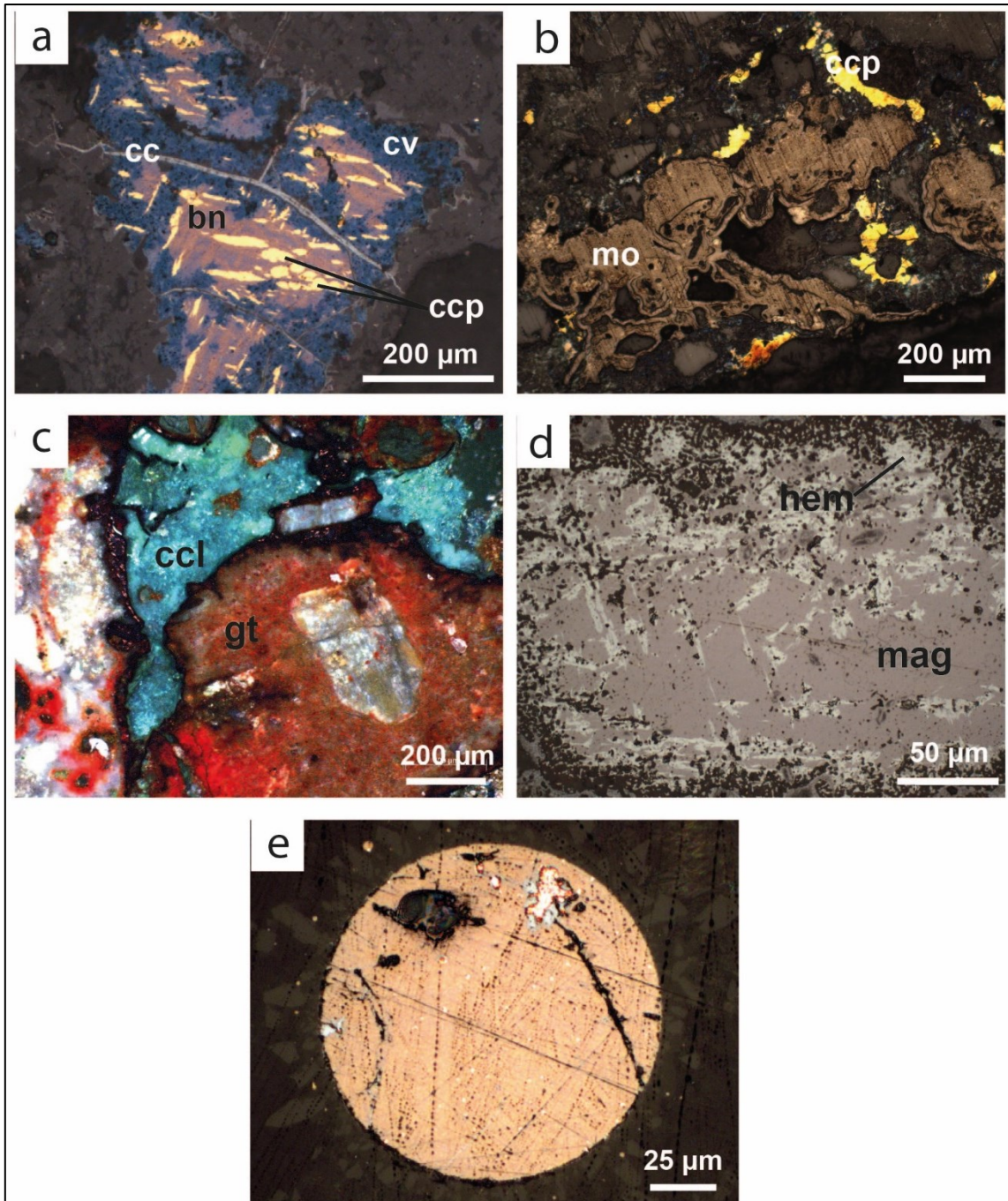


Figura 3.4: Características de escoria de cobre en luz reflejada. a) Espacio relleno con covelina (cv) y bornita (bn) en intercrecimiento, esta última con reemplazo de calcopirita (ccp) en debilidades cristalográficas, y fracturas rellenas con calcosina (cc) en corte E-01. b) Molibdenita (mo) relleno de espacios y c) Goethita (gt) alterando matriz de corte E-02 junto con crisocola (ccl). d) Magnetita (mag) y hematita (hem) evidenciando martitización en corte E-01. e) Burbuja con relleno de bornita en corte E-03. Aumento de microscopio 50x en a), b) y c), 100x en d) y 500x en e).

Una vez finalizada la descripción usando el microscopio óptico, se eligieron los cortes más representativos para ser caracterizados con las técnicas computarizadas QEMSCAN y SEM (Tabla 3.2), cuyo detalle respectivo se encuentra en los subcapítulos que vienen a continuación.

Tabla 3.2: Técnicas de mineralogía automatizada, y cortes pulidos seleccionados para la caracterización de las escorias.

Técnica	Cortes pulidos seleccionados
QEMSCAN	E-02, E-04, E-05, E-08
SEM	E-02, E-08

3.3. Análisis QEMSCAN

3.3.1. Generalidades

El análisis cuantitativo de mineralogía mediante microscopía de barrido o QEMSCAN es una técnica analítica computarizada, que dentro de sus ventajas incluye la capacidad de ordenamiento espacial de información inferida en base a espectros químicos, lo que permite obtener información cuantitativa y estadística de calidad como lo es la abundancia de cada fase mineral, tamaño y forma de partículas, cálculo de áreas reactivas, entre otras características.

Posterior a la descripción con microscopio óptico de los 8 cortes de escoria, se eligieron 4 de ellos con el fin de complementar y cuantificar con mayor precisión la caracterización visual, utilizando el análisis QEMSCAN. Luego, estas muestras fueron preparadas para el análisis, cubriendo cada una con una delgada capa de grafito en su superficie, con el propósito de aumentar la conductividad.

El estudio cuantitativo de los cortes pulidos E-02, E-04, E-05 y E-08 fue llevado a cabo en el equipo QEMSCAN® del Instituto GEA de la Universidad de Concepción. Los resultados del análisis, en tanto, fueron procesados utilizando el *software* iDiscover 5.3. Para llevar a cabo la identificación, se debe abrir en tal programa un archivo que incluya una lista de referencia de los minerales con sus respectivos *peak* de intensidades de cada elemento y/o espectros químicos, el que es denominado SIP (*Species Identification Protocol*). También se puede complementar el análisis con listas de minerales primarios y secundarios. En el caso de este estudio, inicialmente se cargó un archivo SIP configurado para sistemas magmático-hidrotermales, como son los pórfidos cupríferos.

Los primeros resultados obtenidos de QEMSCAN, en el caso del corte E-02, se relacionan con bastante precisión respecto a lo observado en microscopio óptico, identificando los óxidos y sulfuros de Cu, además de abundante cuarzo, plagioclasa y arcillas. Algunos minerales no reconocidos en microscopio en proporción mayor a 1% incluyen epidota, clorita y muscovita, todos ellos de grano fino y distribuidos de forma homogénea.

En contraste, los cortes E-04, E-05 y E-08 tienen escasa cantidad y variedad mineralógica, encontrándose anfíbol, piroxeno, epidota, clorita e hidróxidos de Fe, además de un elevado porcentaje de minerales no identificados, que alcanzó hasta el 93% en la sección E-04. Lo anterior significa que el equipo no pudo reconocer algunas fases que efectivamente están presentes, como es observable en microscopio óptico, y si bien las causas de ello pueden ser variadas, es posible que el problema más preponderante esté enraizado en el archivo SIP, donde los espectros químicos de su lista de minerales podrían no coincidir con los contenidos en cada pixel del corte. Por lo tanto, el archivo SIP debe ser modificado con el fin de facilitar al software el reconocimiento de las partículas y precisar su abundancia porcentual. Esto último es clave en el siguiente capítulo de este trabajo, pues cuantifica el reactivo disponible para desarrollar el experimento de captura de CO₂ y, por ende, la utilidad de la escoria como trampa de tal gas. Para llevar a cabo la modificación del archivo SIP, se decidió complementar la información contenida en él con una reclasificación estadística de los pixeles de cada corte, buscando disminuir el error asociado mediante la adición de nuevas fases minerales.

3.3.2. Reclasificación Estadística de Pixeles

Cada corte pulido leído por QEMSCAN cuenta con cerca de 1.000.000 de pixeles de información, incluyendo la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), composición elemental y cantidad de electrones retrodispersados (BSE), por lo que una reclasificación en base a criterio visual es difícil de llevar a cabo. Para realizar esta tarea, en cambio, se emplearon criterios estadísticos computarizados mediante el lenguaje de programación R, utilizando para ello el *software* RStudio 1.2.5019 (R Core Team, 2017). El rendimiento de esta herramienta estadística es limitado por la memoria RAM del ordenador usado, y a pesar de que el Instituto GEA cuenta con equipos de amplia capacidad, el número de datos es excesivo y puede limitar el trabajo eficiente, por lo que se seleccionaron 15 cuadros representativos de partículas en cada corte y se exportaron sus datos de elementos químicos a tablas de Microsoft Excel, con el fin de ser ingresadas a RStudio.

Dada la numerosa cantidad de elementos químicos y sus diversos rangos leídos en cada pixel del corte, se buscó un criterio estadístico que pudiera ser válido al utilizar variables continuas, y que al mismo tiempo permitiera buscar similitudes entre cada partícula analizada, con el fin de definir potenciales fases minerales. Lo anterior fue abordado utilizando el algoritmo de agrupamiento o *clustering*, que se basa en similitudes o cercanía entre las variables, en este caso rangos de elementos químicos, definidos como vectores para su procesamiento. Entonces, cada mineral nuevo o similar a uno existente en el archivo SIP existente, estará representado por una unidad de *cluster*.

La herramienta de *clustering*, como se señala en el párrafo anterior, separa datos por sus similitudes y cercanía vectorial, y puede clasificar con bastante acierto las variables semejantes. No obstante, la cantidad de *clusters* debe ser introducida en la consola de programación, y por lo tanto fue necesario probar criterios en RStudio para definir el número de ellos. Para lograr ese objetivo, se intentó utilizar diversos paquetes de test estadísticos sin éxito, debido a que poseían un límite reducido de datos para el caso de este trabajo. Sin embargo, algunos criterios funcionaron con un alto grado de confianza, por lo que fueron empleados para definir la dimensión del agrupamiento.

Debido a que cada pixel contiene 120 columnas de información, los test estadísticos se aplicaron en los valores de los primeros 33 elementos del análisis de EDS, que a la vez son más abundantes en la naturaleza y presentan un mejor nivel de detección en el análisis con QEMSCAN. En primer lugar, se aplicó la matriz de correlación generada con el paquete *corrplot*, mostrando que, sin excepción, los elementos presentan algún grado de relación entre ellos y ninguna casilla tiene errores, por lo que todos fueron considerados para el análisis de componentes principales o ACP. Luego, se realizó el ACP considerando los 33 elementos químicos. Si se fija como aceptable un 85% de la varianza explicada, el número de componentes necesarios se aproxima a 20, es decir, con 20 *clusters* se podría representar toda la composición mineralógica de los 4 cortes pulidos, salvo que alguna fase en particular pudiese haber quedado fuera de la selección de partículas. Posteriormente, se aplicó el criterio de suma ponderada cuadrática (*Weighted Sum of Squares* en inglés o WSS), que en función de las distancias vectoriales reúne los datos en una cantidad k de *clusters* lo más acotada posible, resultando 20 de ellos ($k=20$) al igual que en el análisis de componentes principales, interpretado en este caso por el fin del descenso en el eje de las ordenadas de la línea de suma ponderada (Figura 3.5).

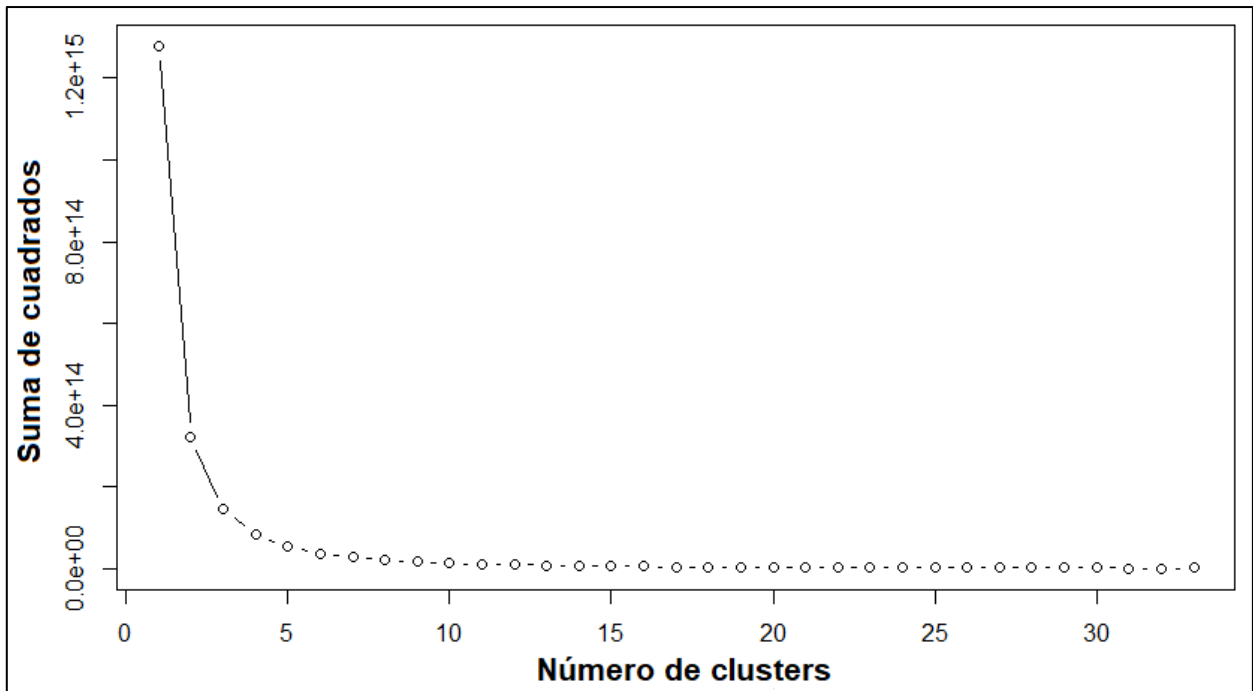


Figura 3.5: Suma ponderada cuadrática de datos procesados con RStudio. Entre $k=3$ y $k=4$ ocurre el quiebre de la línea, es decir que en sólo 4 *clusters* se podría agrupar la mayoría de la información. En $k=20$ la línea de tendencia se torna completamente horizontal, por lo que en este punto estarían cubiertos la gran mayoría de los píxeles.

La agrupación de datos, posteriormente, fue llevada a cabo con la función *k-medias* o *k-means*, siendo $k=20$ el número de *clusters*, obteniéndose una alta concentración de píxeles en cada uno de ellos, a excepción del *cluster* 11. Antes de incluir directamente estos 20 grupos en el archivo SIP a modificar, es necesario observar si todos ellos son diferentes, o bien si existen suficientes similitudes entre algunos, con el fin de fusionarlos y dar mayor precisión a la información de entrada. Por lo tanto, y considerando los electrones retrodispersados (BSE) como el criterio más confiable por su presencia en todos los píxeles, se creó un diagrama de caja o *box plot*, observándose posibles similitudes en la mediana de algunos *clusters* (Figura 3.6).

Para determinar si existen semejanzas, se aplicaron los test estadísticos de Wilcoxon (1945) y Kolmogorov-Smirnov (1967), que fueron escogidos por ser no paramétricos, es decir, que son independientes del tipo de distribución de los datos. Cada par de *clusters* fue comparado con estas 2 pruebas, resultando en todos los casos un *p*-valor o *p-value* del orden 10^{-16} , muy por debajo del nivel de significancia por convención (0,05), por lo que se rechaza la hipótesis nula de similitudes entre alguno de los 20 *clusters*, lo que significa que *a priori* cada uno de ellos representa una fase mineral diferente.

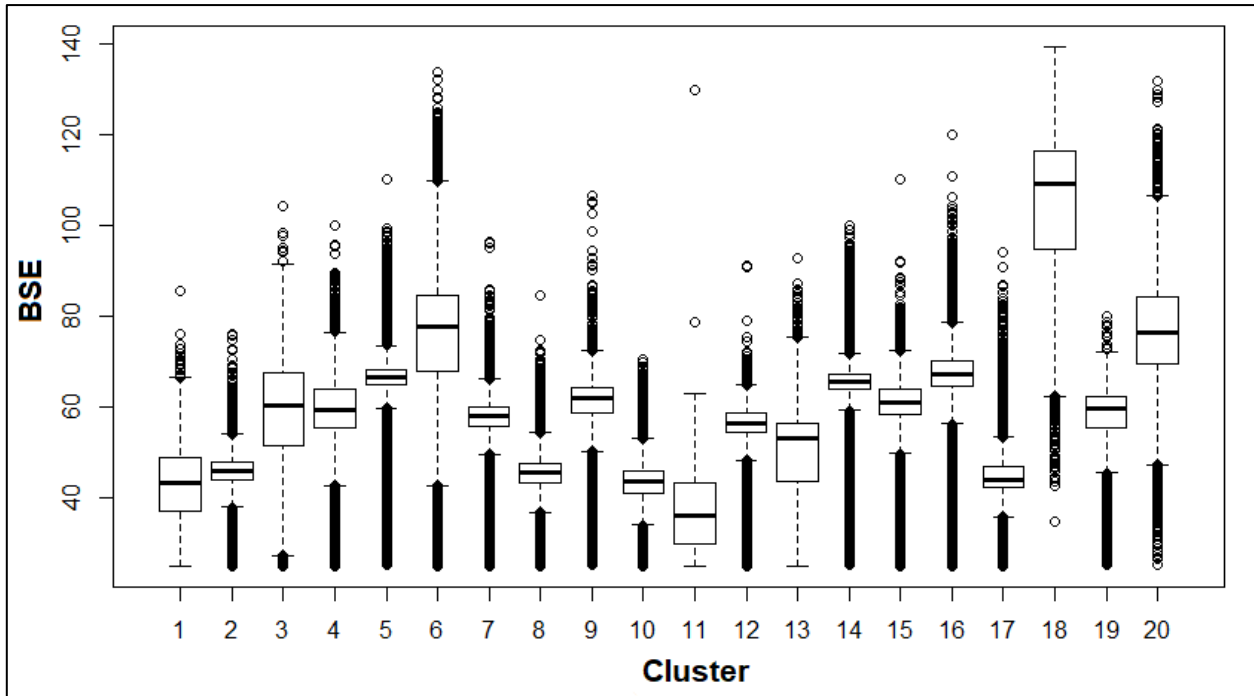


Figura 3.6: *Box plot* con el rango de electrones retrodispersados (BSE) de los 20 *clusters*. Cada pixel está representado por una circunferencia negra. Se observan a simple vista potenciales similitudes entre los *clusters* 3 y 4; 5 y 16; 8 y 10; 15 y 19, así como también escasez de datos atípicos en el mínimo y/o máximo de los *clusters* 1, 3, 11, 13 y 18.

Los estadísticos de cada elemento están disponibles en el archivo de Microsoft Excel “Anexo VII Estadísticos *Clusters*” del Anexo VII, mientras que el código utilizado en de RStudio está incluido en la sección “Código de Reclasificación de Clusters en RStudio” del Anexo II.

3.3.3. Reclasificación en iDiscover

Una vez determinado el número de *clusters* en el subcapítulo anterior, en primer lugar, se exportaron a un libro de Microsoft Excel los datos respectivos de intensidad de *peaks* y composición química para los elementos reconocidos, tomando como referencia los valores mínimos y máximos dentro de cada *cluster* para incluir la mayor cantidad posible de pixeles. En segundo lugar, estos datos fueron ingresados manualmente a un archivo SIP que ya contenía un conjunto de minerales primarios y secundarios, añadiéndose 20 fases minerales con el prefijo CL, nombrados como CL1, CL2 y así hasta CL20. Finalmente, cada corte fue reclasificado con estas nuevas condiciones. Dado que el *software* iDiscover clasifica una muestra según el orden de la lista de minerales del archivo SIP, las fases de escoria determinadas por estadística fueron ordenadas de acuerdo al número de pixeles que agrupaban, y luego se movieron a distintas ubicaciones para

determinar si presentaban similitudes con minerales primarios y/o secundarios, de acuerdo al cambio de proporción de cada fase en la reclasificación, así como también a la relación espacial entre ellos.

Para los cortes E-04, E-05 y E-08, el análisis QEMSCAN mostró el gran dominio del *cluster* CL14, seguido en menor proporción por CL7, CL12 y CL15. De acuerdo a los *peaks* de intensidad y composición química, los dos primeros *clusters* agrupan fases semejantes a silicatos con contenido variable de Ca, Fe y Al, como podrían ser anfíbol, piroxeno, biotita, clorita y/o epidota, mientras que el tercero representaría a óxidos e hidróxidos de Fe, pudiendo abarcar hematita, magnetita y/o goethita, mientras que CL15 podría asimilarse a las fases ricas en Cu. Con los antecedentes expuestos, y con retroalimentación de la información entregada por la microscopía electrónica (SEM) descrita en el subcapítulo siguiente, el *cluster* CL14 incluiría a las fases de escoria, por lo que se separó este grupo en 2 partes, para representar a los tipos cálcica y férrica, ajustando el rango de Ca y Fe respectivo en el archivo SIP, y ejecutando luego el análisis por última vez. La Tabla 3.3 resume las proporciones porcentuales sin normalizar de los *clusters* más relevantes medidos por QEMSCAN.

Tabla 3.3: Proporciones de *clusters* de acuerdo al análisis QEMSCAN, en porcentaje (%).

<i>Cluster</i> /Corte	E-02	E-04	E-05	E-08
CL14 (cálcica)	15,25	11,23	93,36	77,93
CL14 (férrica)	9,29	70,91	2,60	9,09
CL7	18,9	17,11	3,26	8,45
CL12	0,74	0	0,01	0,03
CL15	3,50	0,08	0,04	0,57
CL16	0,10	0,11	0,03	0,55
CL8	1,81	0	0	0
CL9	2,87	0,04	0,04	0,17
CL10	5,23	0,26	0,11	0

En contraste, en el corte E-02 se observa un dominio del *cluster* CL7, presente principalmente en las partículas subredondeadas, y en menor medida, disperso en la matriz que las rodean, se distribuyen CL8, CL9, CL10 y CL15, que corresponderían principalmente a sulfuros, sulfatos y óxidos de Cu, tales como calcopirita, bornita, covelina, calcosina y/o chalcantita. También se presenta la fase CL12 de forma dispersa, rica en Fe y O, y como accesorios CL16, rica

en Ca y/o P, que podría incluir a minerales como calcita y apatito. El *cluster* CL7, por su parte, correspondería a silicatos ricos en Al, Ca, Na y K, como podrían ser los feldespatos, micas y algunos tipos de arcillas. En los 4 cortes pulidos se pudo identificar, además, que *clusters* como CL3, CL5 y CL6 representan partes del pegamento que no pudieron ser aisladas del análisis estadístico, así como también que CL1, CL4, CL11, CL13 y CL17 a CL20 tienen una abundancia escasa a nula en todos los casos. Por otra parte, que la proporción de píxeles no identificados (*Others*) disminuyó abruptamente a un valor menor a 1%. Los mapas de QEMSCAN de cada corte, junto a sus proporciones mineralógicas respectivas, se resumieron en la sección “Mapas de iDiscover” del Anexo II de esta memoria.

La reclasificación estadística habría resultado de forma exitosa en iDiscover. Sin embargo, el análisis QEMSCAN podría verse restringido en cuanto a la resolución de sus píxeles de análisis, lo que podría ser un punto crítico para los objetivos de este estudio, pues se debe reconocer y cuantificar con seguridad la mineralogía presente en cada corte pulido, a fin de utilizar las proporciones y constantes químicas adecuadas para el experimento de captura de CO₂. Además, en algunos casos, las medidas estadísticas de tendencia central y de dispersión muestran grandes variaciones dentro de un *cluster*, por lo que es muy probable la presencia de más de una fase mineral en ellos. Debido a lo anterior, se decidió aplicar el análisis SEM, de mayor detalle y que permitiría aclarar dudas de clasificación y composición de los minerales en cada corte. Esta información, además, puede servir como retroalimentación para el análisis QEMSCAN, pudiéndose modificar la lista del archivo SIP de ser necesario, como fue el caso del *cluster* CL14, que se detalla a continuación.

3.4. Análisis SEM

El análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) o SEM (por *Scanning Electron Microscope*), corresponde a una técnica que permite la producción de imágenes de alta resolución de una muestra, cuando se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de ésta. Su uso ha sido extendido, desde las ciencias básicas como la biología y geología, hasta la ingeniería civil e incluso en investigación forense. Al incidir los electrones sobre la muestra, se generan una variedad de señales que pueden ser imágenes de electrones retrodispersados o BSE (por *Backscattered Electrons*) y/o electrones secundarios, así como también una cuantificación de los elementos de la

tabla periódica, salvo el H, He y Li, mediante la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva o EDS (por *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) (Goldstein y otros, 2003).

En este trabajo se utilizó el microscopio electrónico TESCAN VEGA3 del Instituto GEA, con un voltaje de 25 kV, y se trabajó con los cortes E-02 y E-08, ya cubiertos con una capa de grafito para mejorar la conductividad. Primero, se eligieron 7 zonas de interés en cada sección pulida y se seleccionaron algunos puntos dentro de ellas, teniendo el cuidado de abarcar sólo una zona que esté bien delimitada, para aislar su espectro químico exclusivamente a tal fase. Luego, en cada caso se observaron los *peaks* de rayos X para los elementos identificados, así como también los porcentajes atómicos normalizados. Finalmente, los puntos con similitud química fueron agrupados en el archivo “ANEXO V SEM Escoria Panulcillo (caracterización)” de Microsoft Excel, disponible en el Anexo V, asignándoles el nombre de la fase mineralógica que correspondería a cada uno, ya sean naturales o artificiales, obteniendo en cada caso una composición generalizada en base a la mediana de los datos.

El primer corte analizado fue E-02, donde se analizaron puntos que en QEMSCAN fueron asignados al *cluster* CL7, resultando un espectro característico de caolinita, pero que en otros puntos también resultó coincidente con el de plagioclasa cálcica y sódica, es decir, el *cluster* aparentemente incluiría a más de 1 mineral, en particular a los silicatos más ricos en Al. Para separar ambas fases, CL7 fue reubicada debajo del cuadro de caolinita en el archivo SIP. Además, se aclararon dudas sobre la composición de CL12 y CL16, correspondiendo a óxidos/hidróxidos de Fe/Al y fosfatos/carbonatos cálcicos, respectivamente, así como también CL8 representaría en general a sulfatos de Cu, y CL10 a sulfuros de Cu. En este último caso, la calcopirita presenta variación en su cantidad de electrones retrodispersados, reflejado en variación del tono de gris dentro del mismo espacio relleno. Para individualizar más las fases minerales en QEMSCAN, la información de CL12 fue ubicada debajo de los óxidos de Fe en el archivo SIP, por lo que al reclasificar ese *cluster* representaría sólo hidróxidos de Fe/Al, mientras que CL16 fue posicionado para indicar solamente calcita.

El segundo y último corte estudiado con SEM fue E-08. En este caso, se seleccionaron puntos de distintas zonas reconocidos por QEMSCAN como CL14, pudiendo reconocer dos fases de escoria que estarían presentes en este *cluster* (Figuras 3.7a y 3.7b), en base a diferencias de su morfología y espectro químico.

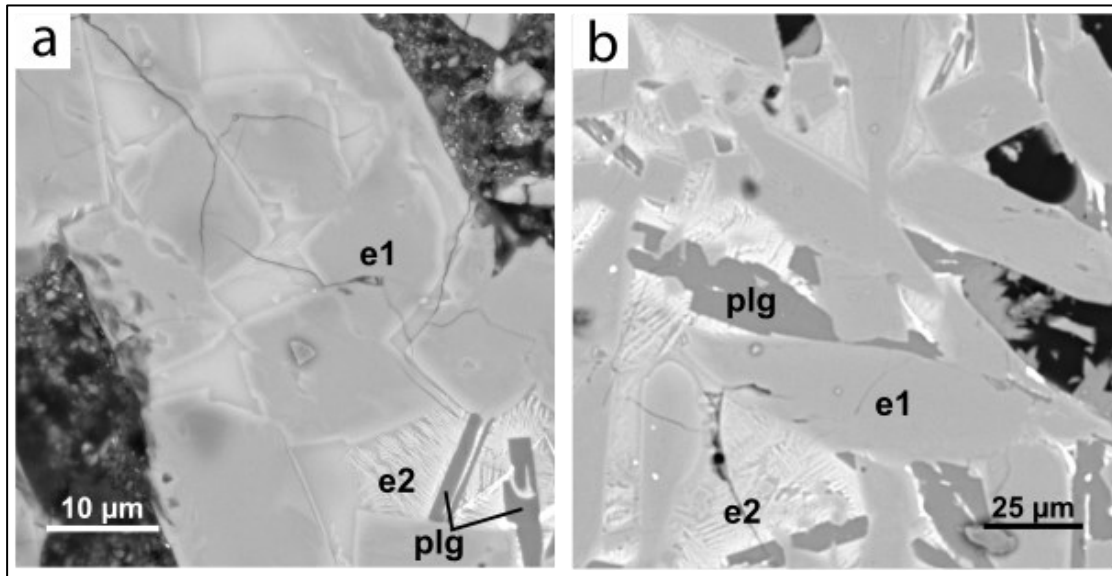


Figura 3.7: Fotomicrografía SEM de minerales de escoria en corte E-08. En a) se observan granos de escoria tipo I (e1) con algunos bordes adyacentes fusionados o separados por fases de color gris más claro, correspondientes a escoria tipo I con mayor contenido de Fe, mientras en la esquina inferior derecha los cristales de plagioclasa (plg) bordean la escoria tipo II (e2), cuyos límites se ven difusos. En b), las partículas de escoria tipo I son más alargadas, y localmente aparentan estar sobrepuestas a los cristales de plagioclasa. Magnificación: 2.680x en a) y 973x en b).

La primera fase, nombrada escoria tipo I, se puede distinguir por sus agregados cristalinos subhedrales, con hábito tabular que varía en sus dimensiones de largo y ancho, y los límites de cada grano están definidos por un delgado borde de aproximadamente 1 µm de espesor, que puede variar de recto a parcialmente redondeado y que presenta un tono de gris más claro que el centro. Estos granos se pueden observar formando enrejados, adyacentes unos con otros, y en este último caso sus límites pueden estar soldados y/o fusionados.

En contraste, la segunda fase de escoria, denominada escoria tipo II, es reconocible por sus bordes difusos, más bien marcados por los límites de otros granos, además de presentar en su interior un agregado de líneas rectas paralelas de un espesor muy fino, que en algunos sectores aparentan un hábito de hojas de helecho o un arreglo esquelético, con tonos de gris claro y oscuro en alternancia. Tomando en consideración los espectros químicos, ambas fases de escoria se diferenciarían también en su composición, pues presentan *peaks* asimilables a minerales silicatados, enriquecido en Ca para el caso de escoria tipo I y Fe para escoria tipo II, por lo que, junto con las diferencias morfológicas, se podría argumentar la presencia de dos fases que serían separables dentro del *cluster* CL14, correspondiendo a escorias tipo cálcica y férrica. Entonces, a modo de retroalimentación y para estimar la proporción de cada fase, la agrupación de píxeles

recién mencionada se separó en 2 partes dentro del archivo SIP, denominadas CL14 Ca y CL14 Fe, ajustando el valor del elemento respectivo a un valor más alto, para contrastar con claridad las intensidades de *peaks*.

Por otra parte, también en el corte E-08 se estudiaron puntos clasificados como CL7 que corresponderían a plagioclasa (Figuras 3.7a y 3.7b), debido a su morfología tabular, y a su variación en los tonos de gris en un patrón que podría atribuirse a la zonación que suele tener este mineral. El espectro EDS, en tanto, muestra que se incluirían cristales de plagioclasa ricos en Ca y, en menor abundancia, otros en Na, es decir, anortita y albita, además de fases intermedias de la solución sólida, confirmando lo identificado por QEMSCAN. Por lo tanto, CL7 fue ubicado debajo de la posición en la que está albita en el archivo SIP, para cuantificar de mejor manera la proporción de plagioclasa cálcica y sódica en cada corte. Asimismo, se analizaron algunas partículas metálicas de los cortes de escoria reconocidas en microscopio óptico y QEMSCAN como alguna fase rica en Cu, que presentan tamaños muy variables, desde 5 hasta más de 100 μm , con formas redondeadas esféricas a semi esféricas y un tono blanquecino muy brillante. El espectro EDS muestra una proporción de Cu y S de aproximadamente 2:1, resultando asimilable a un mineral como calcosina (Cu_2S).

Finalmente, en el corte E-08 se constata la presencia de calcita (Figura 3.8), reconocible por un sobresaliente *peak* EDS de Ca y una baja proporción atómica de otros elementos, sin considerar el O. Su hábito tiende a ser tabular, pero es más irregular cuando rellena intersticios como fracturas de enfriamiento o vesículas, y sus bordes son netos salvo en algunos límites con minerales de escoria, que se ven un poco más difusos. Puede estar como cristales aislados, o bien formando cúmulos o enrejados que tienden al hábito masivo.

3.5. Tranque La Cocinera

3.5.1. Introducción al Estudio

El tranque de relaves La Cocinera se ubica aproximadamente a 8 kilómetros al NE de Ovalle, en el valle del río Limarí, contiguo al estero El Ingenio. La Cocinera actualmente es propiedad de la ENAMI y se encuentra en su plan de cierre de faenas de acuerdo a la ley N°20.551.

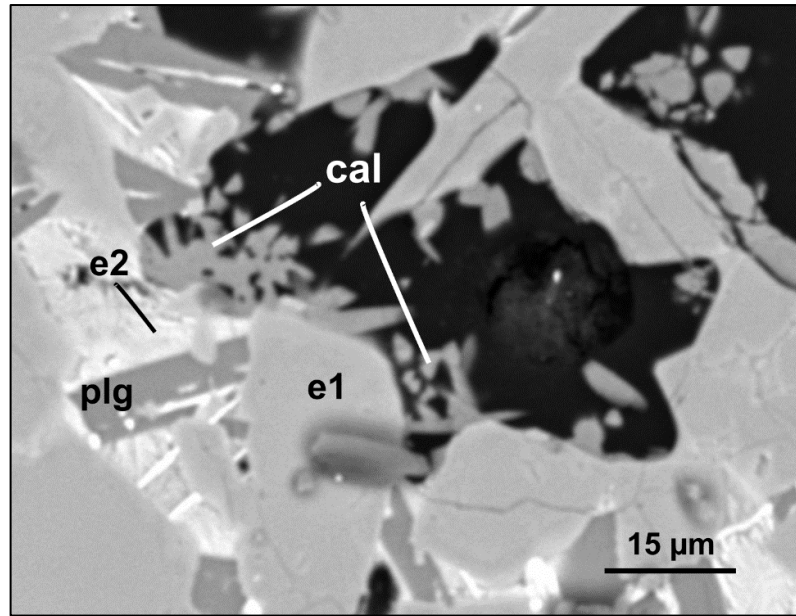


Figura 3.8: Fotomicrografía SEM de corte E-08. Se observan cristales de calcita (cal) secundaria rellenoando espacios entre las fases de escoria (e1 y e2) y plagioclasa (plg). Magnificación 973x.

El depósito registró más de un siglo de actividad a partir del siglo XIX, recibiendo material desde la mina Cocinera en sus inicios y luego, en las primeras décadas del siglo XX, también de mina Panulcillo (Gandarillas, 1915).

El tranque de relaves La Cocinera se ubica aproximadamente a 8 kilómetros al NE de Ovalle, en el valle del río Limarí, contiguo al estero El Ingenio. La Cocinera actualmente es propiedad de la ENAMI y se encuentra en su plan de cierre de faenas de acuerdo a la ley N°20.551. El depósito registró más de un siglo de actividad a partir del siglo XIX, recibiendo material desde la mina Cocinera en sus inicios y luego, en las primeras décadas del siglo XX, también de mina Panulcillo (Gandarillas, 1915).

El trabajo de Gutiérrez y otros (2019) mencionado al inicio de este capítulo, corresponde a un proyecto de exploración conjunto entre la Universidad de Concepción y la ENAMI, y contempla una caracterización física, química y mineralógica de los 3 tranques ubicados dentro de la antigua planta La Cocinera, con el fin de identificar elementos de valor recuperables mediante la minería secundaria. Para ello, se realizaron 52 sondajes del tipo sónico, que totalizaron casi 740 m de perforación y 800 muestras.

En primer lugar, se registraron algunos parámetros físicos y químicos de las muestras de cada uno de los tranques, como lo son granulometría, conductividad eléctrica, humedad, pH y

química por fluorescencia de rayos X (XRF, por *X-ray fluorescence*). Debido a la gran cantidad de muestras tomadas, se decidió realizar un manejo estadístico mediante la jerarquización de datos por *clustering*, al igual que en la reclasificación del subcapítulo anterior. Es así que con los datos de XRF de 16 elementos químicos se ejecutó el análisis estadístico, cuyos resultados fueron representados en un dendrograma que predice 3 materiales distintos dentro del tranque La Cocinera: ripio, relave de skarn y escoria. Este último grupo es el de interés para este trabajo, y está presente en el sector Tranque 1 y parte de Tranque 2. Posteriormente, y para mejorar los protocolos de análisis, se seleccionaron 10 muestras del total, cuyas composiciones fueron contrastantes al estudiarlas con fluorescencia de rayos X, y se realizaron análisis de espectrometría de absorción atómica (EAA) para detectar elementos de valor económico como Cu y Co, así como también elementos contaminantes y de penalización como As y Sb.

Después de los análisis cuantitativos, se llevó a cabo un análisis mineralógico por difracción de rayos X (XRD, por *X-ray diffraction*), tanto en roca total como en la fracción argílica de las 10 muestras seleccionadas por composición contrastante. Además, para investigar la zonación en las capas superficiales de los relaves, se excavaron 6 calicatas en los tranques, con el objetivo de realizar cortes transparentes para analizar con microscopio, QEMSCAN y SEM.

3.5.2. Síntesis de Resultados

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo al análisis químico y mineralógico, la presencia de escoria en La Cocinera es relevante en Tranque 1 y Tranque 2. El primer análisis realizado fue de fluorescencia de rayos X (FRX o XRF en inglés) en roca total, expresándose los resultados en función del porcentaje de cada elemento, incluyendo el mínimo, máximo, media, mediana y desviación estándar.

Luego, en base al análisis por FRX, se seleccionaron 10 muestras de composición contrastante para ser estudiadas con espectrometría de absorción atómica (EAA), 6 de las cuales corresponden a tramos de sondajes que están clasificados como escoria en el dendrograma estadístico. Los resultados exponen una media de 0,79% Cu, mientras que este valor desciende a 0,61% Cu si se consideran las muestras clasificadas como skarn, lo mismo ocurre con otro elemento de interés como el Co, cuyo promedio de 139 ppm es superior al informado para todas las muestras (132 ppm). Por otra parte, los elementos penalizantes como el As y Sb presentan una media de 186,2 y 5,4 ppm, respectivamente, siendo ambos valores superiores al considerar el promedio de

todos los análisis (162 y 4,8 ppm). En cuanto a las pruebas de lixiviación de tierras raras utilizando ácido clorhídrico (HCl) 1 M y ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 5%, las muestras con escoria registraron la mayor cantidad de Gd extraído.

Posteriormente, se analizaron 14 muestras mediante difracción de rayos X (DRX o XRD en inglés) en roca total, de las cuales 8 fueron clasificadas como escoria. Los minerales reconocidos en el análisis cualitativo de estas últimas son fayalita, espinela (que también puede ser magnetita o espinela con Cu) y cuarzo, principalmente, mientras que la albita, piroxeno, calcita, hematita y caolinita fueron clasificadas como fases menores, además de grosularia (granate), feldespato potásico, anfíbol, micas y zircón, identificados como trazas. Por otra parte, las principales fases identificadas en la fracción argílica mediante DRX fueron esmectita, clorita y micas, con presencia menor de cuarzo y feldespato.

A continuación, se estudiaron 9 muestras recolectadas desde la superficie de Tranque 1, con QEMSCAN y luego utilizando microscopía electrónica (SEM), totalizando 100 espectros EDS. Los resultados muestran niveles de elementos contaminantes (As, Pb, Cd y Hg) bajo el límite de detección, así como también presencia de Co en zonas puntuales. No obstante, los autores recalcaron que el análisis SEM tiene menos orden de magnitud en su límite de detección que la FRX, donde sí se registraron valores para algunos de esos elementos.

3.5.3. Mineralogía de Escoria

Junto con los muestreos descritos anteriormente, se excavaron calicatas en todos los tranques para estudiar la microzonación en las capas superficiales de los relaves, que comprende bandas milimétricas a centimétricas de color y textura contrastante en cada una de ellas. El trabajo de Gutiérrez y otros (2019) contemplaba este muestreo con el fin de estudiar la distribución de metales en las distintas bandas observadas, mediante la preparación de briquetas con polvo del tranque para elaborar cortes transparentes y analizarlos con microscopio óptico, QEMSCAN y SEM. Para los fines del presente trabajo, se consideraron sólo las últimas dos técnicas utilizadas. El estudio con QEMSCAN fue utilizado para comparar la cuantificación de la mineralogía presente en Panulcillo con la de La Cocinera, mientras que la microscopía electrónica fue empleada principalmente para observar las similitudes y diferencias en lo que respecta a la formación de fases durante el proceso pirometalúrgico, y en caso de haber semejanzas, complementar la información

de la caracterización de tales minerales antropogénicos, en particular de sus espectros EDS, aspecto en vista de electrones retrodispersados (BSE) y porcentajes atómicos.

En primer lugar, se recopiló la información entregada por QEMSCAN para los cortes transparentes pertenecientes al Tranque 1, dado que también presentan un análisis SEM. La Tabla 3.4 resume las abundancias para cada mineral presente en un porcentaje mayor al 1% en área. Destacan altos porcentajes de albita, cuarzo, clorita, óxidos e hidróxidos de Fe, y también de sulfatos anhidros, hidratados y/o con hidróxidos (yeso/anhidrita, alunita/jarosita). El porcentaje de minerales no identificados es cercano al 7 u 8% en todos los cortes.

En segundo lugar, se revisaron los análisis SEM realizados en los mismos cortes, que comprendían 115 mediciones. Al clasificar los espectros EDS, se pudieron reconocer minerales ya anticipados por QEMSCAN como cuarzo, albita, feldespato potásico, óxidos e hidróxidos de Fe, sulfuros y óxidos de Cu, clorita y sulfatos de Ca. Estos últimos son los únicos minerales no metálicos que no fueron hallados en escoria de Panulcillo de esta memoria, tanto en microscopio óptico como mediante técnicas analíticas. De acuerdo al análisis QEMSCAN, pueden representar un área mineral importante de la briqueta, y en las imágenes BSE se observa que presentan hábito masivo, con textura de relleno de espacios abiertos.

Tabla 3.4: Minerales identificados con QEMSCAN en cortes transparentes del Tranque 1 en La Cocinera, con una abundancia mayor al 1%. La mineralogía está ordenada de forma decreciente en cuanto a su abundancia.

Corte	Minerales
LC1	Albita, cuarzo, alunita-jarosita, feldespato potásico, pirita, epidota, feldespato plagioclasa, óxidos-hidróxidos de Fe, muscovita, anhidrita-yeso.
LC2	Cuarzo, óxidos-hidróxidos de Fe, alunita-jarosita, anhidrita-yeso, clorita, calcopirita, albita, pirita, piroxeno-anfíbol, óxidos de Cu, calcosina-digenita-covelina, feldespato potásico, epidota.
LC3	Óxidos-hidróxidos de Fe, cuarzo, clorita, pirita, alunita-jarosita, albita, piroxeno-anfíbol, anhidrita-yeso, calcopirita, feldespato potásico, óxidos de Cu, biotita, epidota, muscovita, calcosina-digenita-covelina.
LC4	Cuarzo, óxidos-hidróxidos de Fe, calcosina-digenita-covelina, óxidos de Cu, calcopirita, pirita, alunita-jarosita, anhidrita-yeso, clorita, albita, piroxeno-anfíbol, feldespato potásico.

La textura de reemplazo es más común, de acuerdo a QEMSCAN, para el caso de los sulfatos con hidróxidos, tales como alunita o jarosita, que se emplazan en los bordes o fracturas de cristales aislados de pirita, lo que fue observado en el corte LC1.

Por otra parte, se identificaron fases clasificadas en este trabajo como escoria tipo I (cálcica) y tipo II (férrica) (Figuras 3.9a y 3.9c), cuyas proporciones atómicas resultan semejantes a las descritas en el subcapítulo anterior, pero además incluyen elementos como As, Sb, y en menor medida Co y Pb dentro de sus *peaks*. En particular, el Sb tiende a acumularse más en las partículas de escoria cálcica (Figuras 3.9b y 3.9d). En cuanto a las diferencias con el depósito de Panulcillo, considerando la mediana de los datos, en el caso de la escoria cálcica de La Cocinera se observa mayor porcentaje atómico de Ca y Mn, así como también ausencia de Mg y Ti en casi todas las muestras, mientras que en la escoria férrica de Panulcillo el contenido de Al y Fe es levemente mayor a La Cocinera, además de presentar elementos que se identifican sólo en escasas ocasiones en las muestras del tranque, como lo son el K, Ca, Na, Mg, Mn, Zn y P. Además, los *peaks* de Cu y S son más comunes que en la escoria férrica de Panulcillo. Debido a que las muestras analizadas de La Cocinera son briquetas de polvo del tranque, no se ha descrito el arreglo textural entre las partículas.

A pesar de que no se reconoció calcita en los puntos analizados con SEM, el análisis de DRX en muestras de Tranque 1 sí mostró espectros característicos de este mineral. De hecho, tal identificación fue el punto de partida para sentar la hipótesis de trabajo de esta memoria. Por otra parte, la presencia de calcita en la escoria de Panulcillo sí fue constatada con SEM rellenando espacios abiertos, pudiendo ser de formación posterior al enfriamiento del fundido metalúrgico. Por lo tanto, resultaría válido utilizar estas muestras de escoria para preparar experimentos de carbonatación, pero dadas las diferencias en mineralogía y su proporción en cada depósito, es necesario considerar de manera particular las condiciones físicas y químicas en las que se desarrollen las pruebas, en base a las proporciones químicas y mineralógicas resultantes de la caracterización anterior, lo que será desarrollado en el siguiente capítulo.

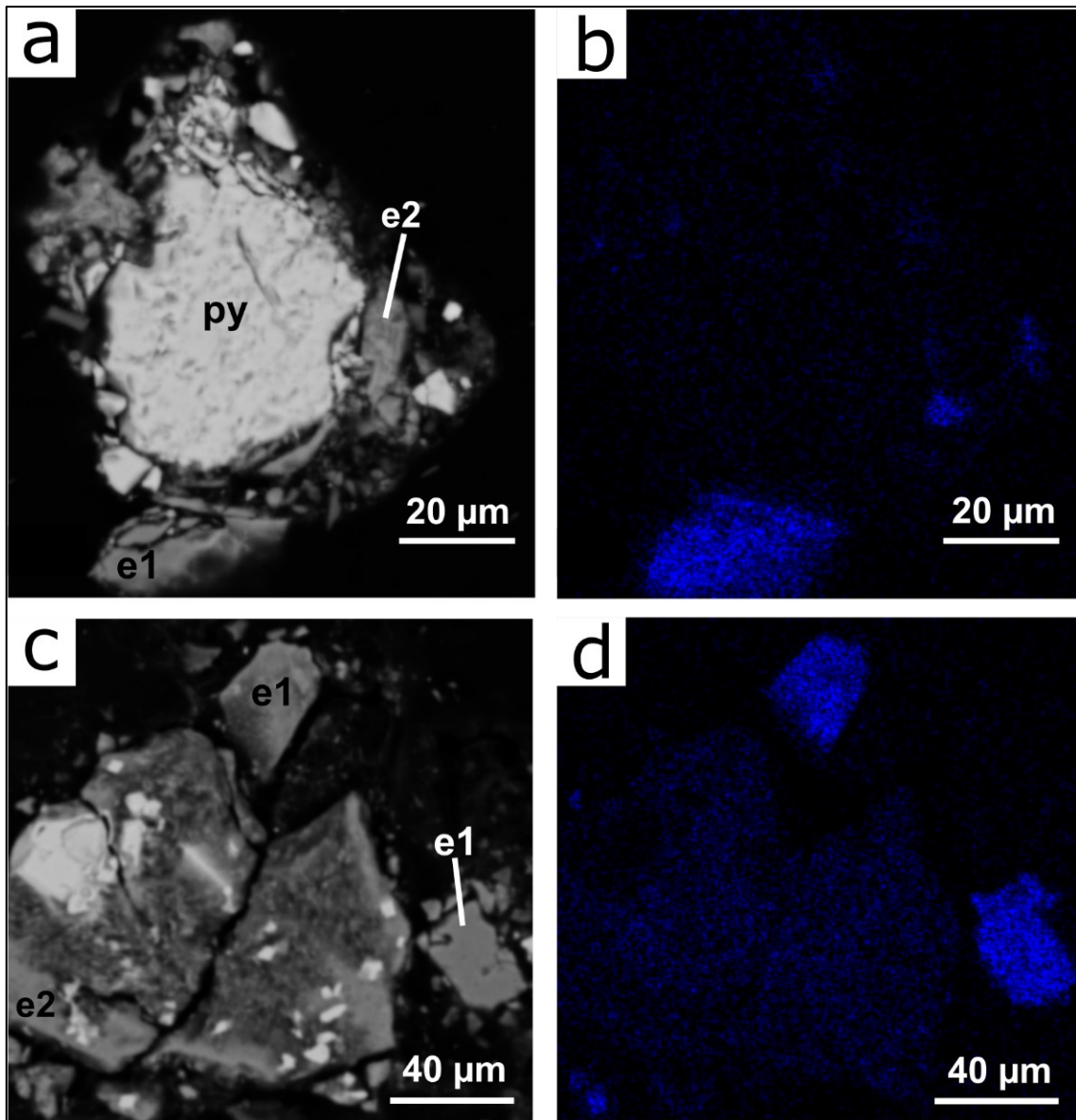


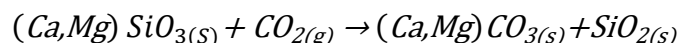
Figura 3.9: Fotomicrografías SEM de cortes transparentes del tranque La Cocinera. a) y c) son imágenes BSE de puntos en los cortes LC1 y LC2, respectivamente, destacando en el primer caso la aglomeración de fases de escoria cálcica y férrica (e1 y e2) alrededor de una partícula de pirita (py), mientras b) y d) corresponden a los mapas de distribución de Sb en tales puntos. Las zonas de color azul brillante corresponden a los sectores de mayor intensidad EDS de Sb.

4. PREPARACIÓN DE EXPERIMENTO

Una vez estudiadas las características mineralógicas y químicas del depósito de escoria en Panulcillo, se puede evaluar el comportamiento de este material como reservorio antropogénico de CO₂ atmosférico, utilizando el proceso de carbonatación como mecanismo de captura, es decir, la precipitación de minerales del grupo de los carbonatos dentro de la escoria de cobre. Para llevar a cabo lo anterior, es necesario diseñar un experimento de laboratorio que entregue resultados fiables respecto a su similitud con una reacción química en terreno y, además, que sea realizado en condiciones óptimas en cuanto a sus características físico-químicas, por lo que se detallan a continuación algunas aproximaciones para ajustar el experimento de captura de CO₂ mediante cálculos teóricos, siempre considerando los datos obtenidos en el capítulo anterior.

4.1. Saturación de Carbonatos

En primera instancia, para inducir el proceso de carbonatación es necesario que un fluido esté saturado en concentración de cationes necesarios para la formación de carbonatos, siendo los más comunes Ca²⁺ y Mg²⁺, pero también pueden entrar en este proceso el Fe³⁺ y Mn²⁺, que son los iones que se combinarán con los aniones CO₃²⁻ para formar minerales como calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), magnesita (MgCO₃), siderita (FeCO₃), entre otros. El concepto básico detrás de la carbonatación es intentar recrear la meteorización química de minerales abundantes (como los silicatos) y ricos en Ca o Mg, que durante este proceso se convierten en carbonatos del catión respectivo. Esto puede ser representado mediante la ecuación:



El límite entre la fase disuelta y sólida de un mineral puede ser representado por una línea de saturación, dentro de un gráfico cuyos ejes sean pH versus la concentración molar del catión de interés, en condiciones de temperatura y presión de gas determinadas.

En este trabajo se utilizó el software PHREEQC versión 3, que ayuda a simular reacciones químicas y procesos de transporte en aguas naturales o contaminadas, ya sea en experimentos de laboratorio, o bien en procesos industriales. Para llevar a cabo estos cálculos, el simulador utiliza principalmente dos archivos, que son la base de datos y las variables de entrada o *input*. El primer archivo (*database*) puede incluir elementos, iones y/o compuestos químicos, incluidos los minerales, que detalla fórmulas químicas y constantes termodinámicas para cada reacción. Cada

base de datos puede tener más o menos especificidad para uno u otro grupo de elementos, y puede ser más o menos efectiva en las condiciones deseadas, por lo que se debe elegir con criterio el banco de información a utilizar antes de realizar las simulaciones. Una vez definida la o las bases, se insertan los datos de entrada incluidos en un archivo de texto (*input file*), que establece los cálculos que se van a realizar, ejecutando posteriormente el modelamiento una vez ingresada la información. Como resultado, se obtienen cálculos termodinámicos estadísticos que varían de acuerdo al banco de datos utilizado.

En este estudio se utilizaron dos bases de datos principales, que corresponden a LLNL y Pitzer, pues contienen gran cantidad de información tanto en variedad química como de datos termodinámicos, y por tanto reúnen las condiciones para considerarlas confiables en la simulación de reacciones previas al experimento con la escoria de cobre. Otra razón importante para usar dos bases de datos es que LLNL, creada en base al modelo de Debye y Hückel (1923), ignora la interacción entre iones, y generalmente entrega datos de solubilidad con mayor error a medida que aumenta el valor de la fuerza iónica, por lo que, si esta excedía de 2, se decidió utilizar el archivo Pitzer.dat, basado el modelo de Pitzer (1973), que simula la interacción entre componentes de la solución. El modelo de Pitzer presenta un límite de fuerza iónica mucho mayor, y por ende sus cálculos tienen un margen de error inferior a LLNL en esas condiciones (Hörbrand y otros, 2018). En base a los valores de fuerza iónica obtenidos luego de cada simulación, el uso de banco de datos LLNL fue efectivo con pH 7 a 10, mientras que Pitzer fue necesario para el rango 4 a 6 restante.

Mediante el uso del software PHREEQC se construyeron curvas de saturación en distintas condiciones de pH, temperatura y presión de CO₂, con el fin de conocer el comportamiento teórico de los carbonatos más abundantes en la naturaleza y así determinar las condiciones más adecuadas, tanto para disolver los elementos de interés en la escoria de cobre, como también para precipitar carbonatos en un proceso posterior. Dado que se cuenta con las proporciones de fases gracias a las técnicas analíticas computarizadas, se puede cuantificar la disponibilidad de los elementos más imprescindibles en la reacción buscada.

Para construir los gráficos con líneas de saturación de minerales como calcita, magnesita y dolomita, se manipuló el contenido en partes por millón (ppm) de sus elementos constituyentes respectivos, a temperaturas fijas de 5, 25, 50 y 75°C, modificando el pH desde 4 hasta 10 en cada caso, y con una presión de CO₂ constante de 4×10^{-3} bar, obteniéndose entonces para cada mineral 4 líneas de saturación. La concentración del elemento químico que define el punto de trazado de la

línea de saturación, corresponde al momento en que el índice de saturación (IS) del carbonato de interés es igual a 0 al arrancar la simulación, es decir, que está en equilibrio con el fluido, por lo que es necesario ajustar la concentración de los elementos en el archivo de entrada hasta llegar al valor señalado. Para el caso de dolomita, se consideró una proporción 1:1 en su contenido de Ca y Mg. Los contenidos de Ca por cada rango de temperatura pueden encontrarse en la sección “Saturación de Carbonatos” del Anexo III.

Los gráficos construidos en el software SigmaPlot 10.0, en base a las simulaciones de PHREEQC para calcita, magnesita y dolomita, muestran una reducción en el contenido de Ca y Mg al aumentar el pH, con un descenso notoriamente mayor en condiciones neutras a alcalinas, específicamente en el rango 7 a 9. En ese mismo intervalo de pH, a mayor temperatura la línea de saturación se desplaza hacia la izquierda del gráfico, es decir, la saturación de carbonatos ocurre más rápido que a temperaturas bajas, aunque este cambio es poco relevante respecto al observado cuando se modifica el pH (Figura 4.1). Sin embargo, es necesario considerar la temperatura porque de acuerdo a algunos autores (Huijgen y otros, 2005; Chang y otros, 2011) la tasa de carbonatación disminuye sobre los 80°C.

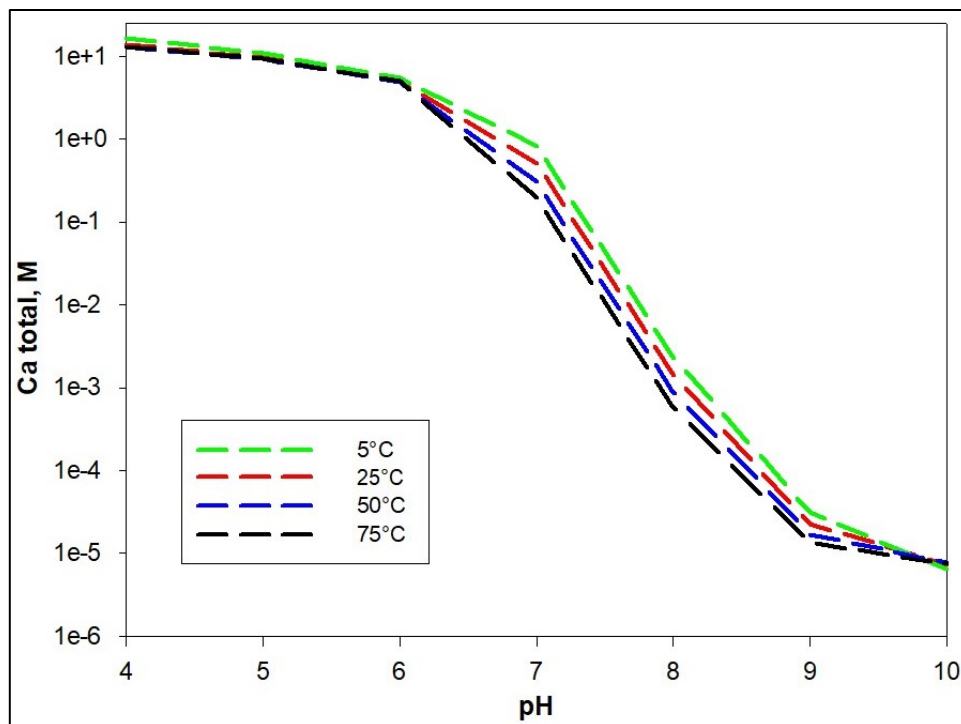


Figura 4.1: Contenido de calcio disuelto en una solución saturada por calcita (IS = 0) y CO₂ atmosférico, con temperatura variable.

A continuación, para estudiar el efecto de la saturación en CO_2 en el ambiente, se modificó de forma sistemática la concentración de este gas y se construyó un gráfico para la calcita, a una temperatura constante de 25°C en todos los casos. Se trabajó con 4 valores de CO_2 en escala logarítmica de base 10 y, al igual que en la Figura 4.1, se observó el cambio en el contenido total de Ca en función del pH. El gráfico resultante muestra que a mayor contenido de CO_2 , es decir, un valor logarítmico cada vez menos negativo, la línea de saturación se desplaza hacia la izquierda (Figura 4.2). Al igual que en el caso de variación de la temperatura, e independiente del contenido de CO_2 , en el campo de condiciones de pH neutro a alcalino se presenta un fuerte cambio en el contenido de Ca.

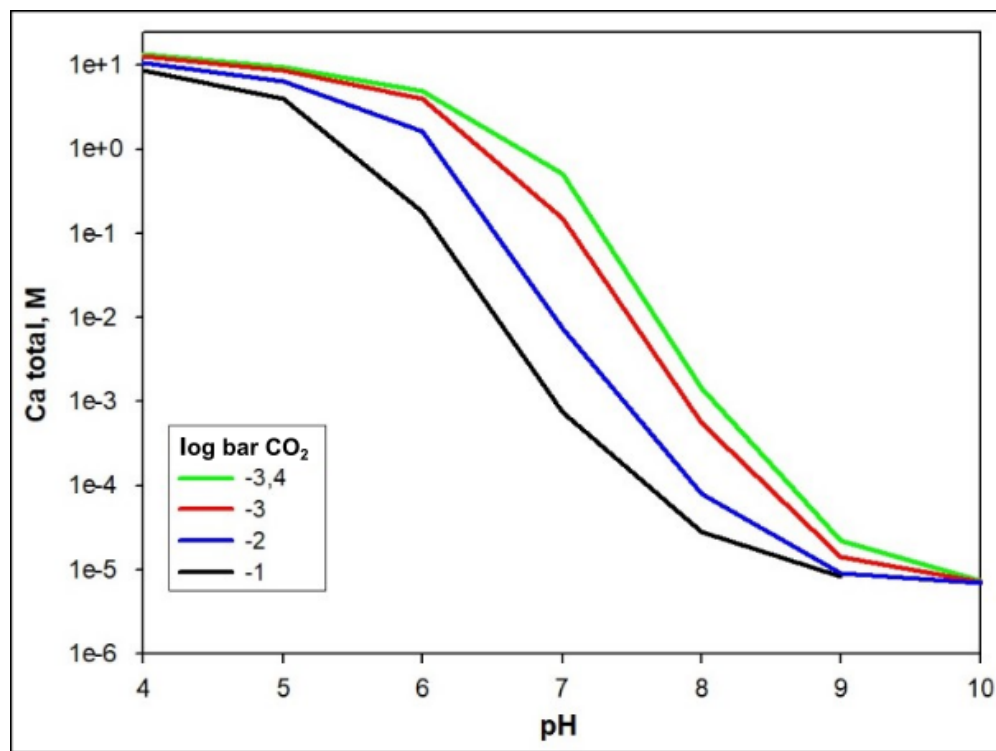


Figura 4.2: Contenido de Ca^{2+} que corresponde a la saturación de calcita ($\text{IS} = 0$) con presiones variables de CO_2 y temperatura de 25°C .

Por otra parte, se buscó estudiar el efecto de añadir Cl dentro del sistema en distintas cantidades, utilizando además Na para compensación de iones, a una temperatura constante de 25°C . Los resultados muestran un efecto despreciable en condiciones de pH ácido, mientras que en el rango 7 a 9, a mayor contenido en ppm de Cl, se requiere un mayor contenido molar de Ca total para alcanzar la saturación de calcita. El mismo efecto se pudo observar al añadir S al sistema, junto a la consideración de que el Ca puede ser capturado para la formación de sulfatos como el

yeso, pues este mineral alcanza su saturación notoriamente antes que la calcita dentro de las mismas condiciones de pH.

En conclusión, la simulación con PHREEQC sugiere que una modificación del pH del sistema es más óptima para alcanzar la saturación de los componentes que estructuran los carbonatos, en vez de realizar un manejo de la temperatura, presión de gas o adición de iones.

A pesar de que estas variables presentan un potencial efecto en la productividad de la carbonatación, en la práctica su utilización podría implicar un relativo aumento significativo de los costos operacionales.

Estos resultados son relevantes desde un punto de vista teórico para el diseño de un mecanismo de carbonatación eficiente dentro de la escoria de cobre, esto es, que se debe tener en consideración que durante la simulación se utilizan sólo una parte de todos los componentes químicos que incluye ésta, además de diferencias en homogeneidad composicional y textural dentro y fuera del sistema que pueden aumentar o disminuir la eficiencia del proceso. Por lo tanto, estos datos teóricos deben complementarse con la información que se obtiene la caracterización química y mineralógica, con el fin de ajustar el diseño del experimento de carbonatación a las condiciones más óptimas para el caso.

4.2. Estimación de Superficie Específica

La superficie específica (SE) corresponde a la relación entre el área superficial total de un sólido y su masa, medido en m^2/kg o m^2/g , o bien puede ser el volumen total respecto a su masa, cuyas unidades son m^2/m^3 o m^{-1} . Los valores obtenidos para la superficie específica dependen del método utilizado para cuantificarla, sin embargo, el procedimiento estandarizado actual se basa en la teoría BET (Brunauer-Emmet-Teller). Este fundamento plantea la medición de SE utilizando gases que no interactúan con las partículas, como puede ser el N_2 . Las moléculas de gas, entonces, serían adsorbidas al sólido analizado en capas sucesivas, que permitirían cuantificar la superficie específica.

Con el fin de simular en PHREEQC la cinética de reacción para el experimento de captura de CO_2 , se midió la superficie específica la escoria de cobre estudiada, utilizando el método BET. De acuerdo a experimentos realizados por otros autores (Huijgen y otros, 2005; Chang y otros, 2011; Tu y otros, 2015), el tamaño de partículas de escoria de hierro y acero fue determinante para la eficiencia del proceso de carbonatación. En particular, a menor tamaño la reacción ocurría con

mayor efectividad, presumiblemente por el aumento en la superficie específica. Además, el tiempo empleado para alcanzar resultados se ve visiblemente reducido al disminuir el tamaño de partícula.

Para realizar el análisis BET, se seleccionaron 4 muestras de los puntos de control (ver Tabla 3.1): 1 de Escoria#15, 1 de Escoria#17 y 2 de Escoria#16. El criterio de selección fue la similitud de las muestras con las escogidas en cada caso para los cortes pulidos caracterizados, asumiendo que representan la misma proporción mineralógica cuantificada en sus respectivas secciones. Debido a la ausencia de minerales característicos de escoria en los cortes E-01 y E-02, el material del punto Escoria#14 fue excluido del análisis BET, y por ende del experimento, mientras que se seleccionaron 2 muestras del punto Escoria#16 por el elevado contenido de la fase de escoria cálcica determinado en el corte E-05. Posteriormente, las 4 muestras de escoria fueron ubicadas en bolsas independientes, con una masa aproximada de 300 g cada una, y rotuladas en referencia a sus puntos de control (Escoria#15, #16(a), #16(b) y #17). Luego, fueron enviadas al taller del instituto GEA para ser molidas hasta un tamaño de partícula muy fino (<1 mm).

Una vez recibidas las muestras, se tomaron 20 a 30 g del material de cada bolsa y se introdujeron en recipientes de vidrio separados, abiertos al ambiente, a una estufa de temperatura constante de 40°C , por al menos 24 horas, con el fin de disminuir el porcentaje de humedad. Después, se tomó aproximadamente 3 a 4 g de polvo de cada recipiente y se colocó en tubos adecuados para el equipo utilizado (Quantachrome NOVA 2200e, Instituto GEA, Universidad de Concepción), que tiene capacidad para realizar 2 análisis BET por turno (Figura 4.3). A continuación, los 2 tubos ya preparados se introdujeron en el equipo para someterse a desgasificación por al menos 18 horas, para luego ser colocados en nitrógeno líquido como mínimo por 6 horas para la adsorción y desorción, obteniéndose así los resultados del análisis en un computador contiguo al instrumento de medición. Luego del primer turno, los tubos fueron retirados y limpiados, y el procedimiento se repitió con las 2 muestras restantes.

Finalmente, los resultados del método BET fueron copiados y tabulados, y están disponibles en la sección “Resultados Análisis BET” del Anexo III de esta memoria. Los gráficos con líneas isotérmicas de absorción/desorción para cada tubo muestran ausencia de histéresis relevante, es decir, las partículas son homogéneas en tamaño y presentan formas esféricas.



Figura 4.3: Equipo de análisis de superficie específica BET del Instituto GEA.

4.3. Simulación de Experimento en PHREEQC

4.3.1. Ajuste de Archivo de Entrada o *Input*

Para buscar el diseño óptimo del experimento con escoria, se construyó un modelo en el software PHREEQC, el que considera tres componentes principales para la simulación: el polvo de escoria, el aire y un fluido acuoso inicial, en este caso agua destilada, con las características químicas más adecuadas para propiciar la reacción de carbonatación. En primer lugar, es necesario considerar que el sitio de reacción no estará sometido a una agitación constante, por lo que la interacción entre el aire, el agua y las partículas de escoria no será homogénea en todo el volumen implicado. Entonces, en el archivo de entrada se estratificó la solución (SOLUTION) en 3 partes, que tienen en común un contenido de Na, K, Ca, Mg, Fe, Al y Si = 1 ppm, es decir, una parte mínima para solamente ser reconocidos como elementos presentes. La primera parte de la solución representa la interacción del fluido con la atmósfera, es decir, un contenido de C y O igual a la concentración promedio en el aire. La segunda parte es una transición entre la interacción del agua con la atmósfera hacia la zona superior, y con el polvo de escoria en la zona inferior, mientras que la tercera parte es la solución que interacciona de forma más directa con las partículas de escoria. En estos dos últimos casos, los contenidos de C y O se obtuvieron a partir de la simulación del fluido que sería preparado para el pH más productivo, en un ambiente de PHREEQC paralelo al de

modelamiento del periodo del experimento. Para los pH entre 4 y 5,5 se añadió HCl al archivo de entrada, mientras que entre 6 y 10 se ingresó en su reemplazo NH_3 , obteniéndose los moles de C y O, además de los de Cl o N dependiendo del caso. Finalmente, en base a la masa atómica de estos 3 elementos se calcularon las concentraciones en ppm correspondientes para cada pH.

Al archivo de entrada de la simulación del experimento se agregó, además, una sección con las fases de escoria cálcica y férrica (PHASES), con sus respectivas fórmulas químicas determinadas a partir del análisis SEM, ingresadas en la posible reacción de disolución correspondiente, y por otra parte también se incluyó una lista de fases en equilibrio con el sistema (EQUILIBRIUM_PHASES), que son las que se presume que precipitarán a partir de los elementos disponibles, incluyéndose la calcita, calcedonia (representando cuarzo), caolinita e hidróxido de Fe. Las fórmulas químicas de las escorias se determinaron por la mediana de las señales más relevantes de todos los elementos en los puntos respectivos analizados, cuya normalización se hizo en base al Si, y la neutralización de cargas catiónicas, por su parte, se realizó ajustando el anión O^{2-} . En el caso de la escoria cálcica o tipo I, la fórmula calculada es $\text{Ca}_{1,6}\text{Mg}_{0,78}\text{Fe}_{0,57}\text{Al}_{0,69}\text{Si}_2\text{O}_{7,985}$, mientras que para escoria férrica o tipo II, la expresión es $\text{K}_{0,23}\text{Ca}_{0,55}\text{Na}_{0,37}\text{Mg}_{1,55}\text{Fe}_{3,05}\text{Al}_{1,03}\text{Si}_2\text{O}_{10,995}$.

Luego, se añadieron los parámetros cinéticos de los minerales típicos de la escoria estudiada (KINETICS), con el fin de incluirlos en la fórmula que permite calcular la tasa de disolución de cada una de estas fases. Debido a que no se encuentran en literatura parámetros específicos para minerales de escoria, se utilizaron los correspondientes a minerales formados naturalmente, teniendo en consideración que sus fórmulas químicas presenten una semejanza considerable. Entonces, utilizando el criterio mencionado, así como también complementando con lo observado en microscopio óptico, se emplearon los parámetros de la augita y broncita (Palandri y Kharaka, 2004) para la escoria cálcica y férrica, respectivamente. Adicionalmente, se agregaron los moles por litro de agua de estas últimas dos fases, junto con los de anortita. Estos valores fueron obtenidos a partir de las abundancias relativas dentro de cada corte pulido estudiado con QEMSCAN, que representarían de manera fidedigna la composición de su bolsa de muestras de origen, además de asumir una razón agua/escoria (A/E) = 10, es decir, 1 g de polvo de escoria cada 10 mL de agua, y que la densidad de las escorias cálcica y férrica es la misma de los piroxenos a los que fueron asignados, ya que ese valor sí es conocido. La razón A/E fue escogida para asegurar la presencia constante de agua durante el tiempo que se realizó el experimento, además de estar dentro de los

rangos sugeridos en otros trabajos (Huijgen y otros, 2005; Said y otros, 2013), lo que es definido con mayor detalle en el siguiente subcapítulo, apoyado por las simulaciones realizadas en PHREEQC.

Posteriormente, se agregó el bloque de datos que incluye la expresión matemática de la tasa de disolución de las escorias cálcica, férrica y anortita (RATES), además del valor de superficie específica obtenido del análisis BET, convertido a m^2/L de agua. A continuación de este bloque de datos, se introdujo la sección que permite simular los procesos de transporte durante el experimento (TRANSPORT), donde fueron definidas 3 celdas en la columna de reacción, la que fue configurada para 10 periodos de difusión diarios en 6 meses, es decir, 1.800 periodos de 2,4 horas cada uno. Además, se especificaron las medidas del reactor, que en este caso corresponde a una botella plástica semitransparente de 500 mL.

4.3.2. Condiciones Óptimas para el Experimento

Luego de haber ingresado los datos anteriores en el archivo de entrada de PHREEQC, es necesario definir la temperatura y pH del sistema. Dado que el Instituto GEA cuenta con una estufa que puede mantenerse a temperatura constante de 40°C , se optó por usar ese equipo como el ambiente del experimento, por lo que se ingresó esa temperatura en PHREEQC para todos los casos. Esa temperatura se acerca a lo que podría registrar en su superficie el depósito de escoria, debido al clima de la zona, caracterizado por días de cielo despejado y altas temperaturas.

Por otra parte, se evaluó el contenido de calcita que precipitaría de acuerdo al modelo construido en PHREEQC en función de la variación de pH, que fue modificado desde 4 hasta 10, para las simulaciones con las 4 muestras de escoria. Primero, se ejecutó el modelo para todos los polvos de escoria, tabulando el contenido en moles de calcita precipitada, así como también los moles de anortita, escoria cálcica y férrica en el sistema. Luego, estos datos fueron graficados de manera separada para cada muestra, con el fin de observar el comportamiento que tendría el experimento en cada caso. De acuerdo a los resultados simulados para 6 meses, un fluido con pH levemente alcalino, esto es, entre 7,5 y 8, tendría el potencial para precipitar el mayor contenido molar de calcita que, de acuerdo a los gráficos, crece abruptamente en los primeros 3 meses, para luego estabilizarse o seguir aumentando, a una escala muy reducida respecto al primer periodo, dependiendo de cada caso particular de polvo de escoria (Figuras 4.4a, 4.4b y 4.4c).

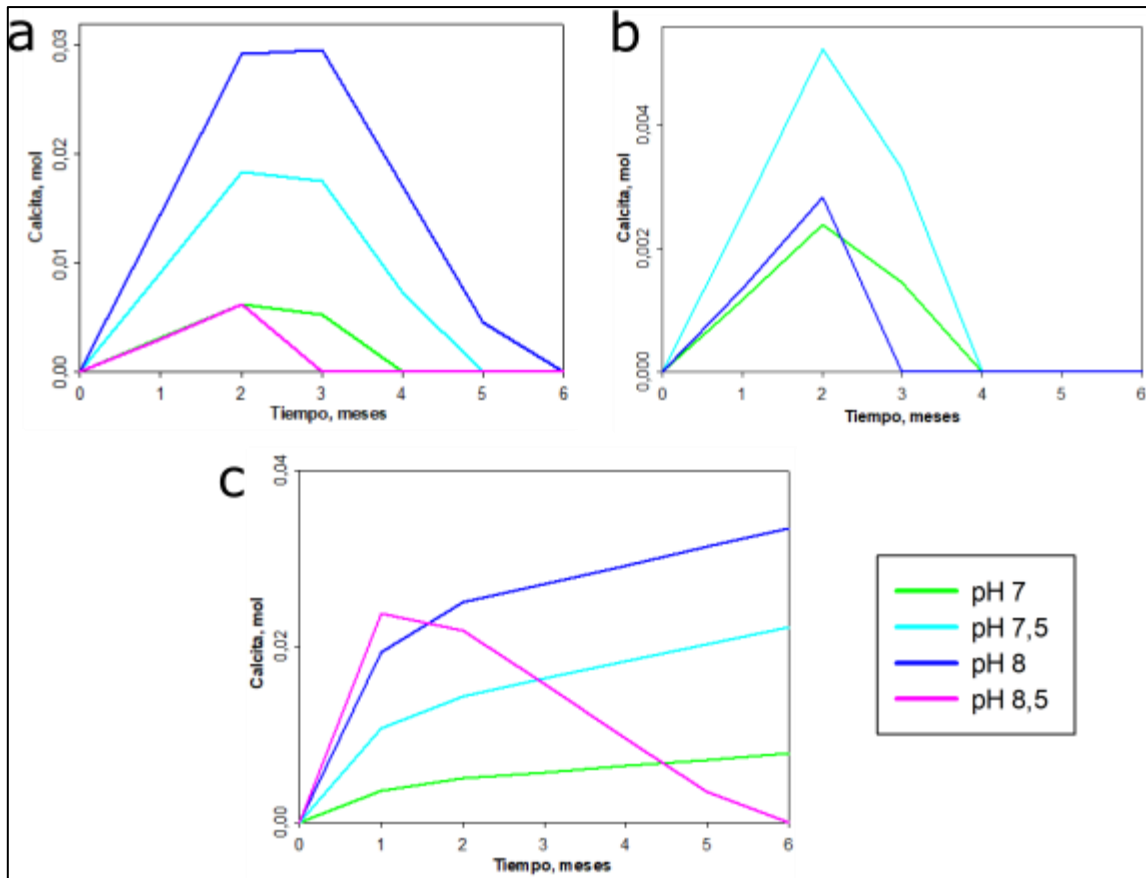


Figura 4.4: Gráficos de simulaciones del contenido molar de calcita en función del tiempo y el pH.
a) es el escenario para la muestra Escoria#15, b) para Escoria#16, y c) para el polvo de escoria #17.

Este cambio en el contenido de CaCO_3 confirma los resultados de las simulaciones en PHREEQC descritas en el subcapítulo 4.1, que muestran que la saturación de calcita es muy sensible a la variación del pH.

La simulación anterior fue realizada con una razón agua/escoria = 10, que ya había sido definida en el subcapítulo previo. No obstante, también se evaluó el comportamiento para el polvo de Escoria#15, ejecutando el modelo con razones $A/E = 5, 15$ y 20 , donde se evidencia un mayor contenido molar de calcita a menor volumen de agua (razón $A/E = 5$). Para efectos de este trabajo, sin embargo, se optó por mantener una razón $A/E = 10$, debido a que un volumen muy bajo de agua es vulnerable a ser evaporado en gran parte, afectando la eficiencia del experimento. Una razón A/E entre 5 y 10, ha sido indicada por otros investigadores (Sarperi y otros, 2014; Su y otros, 2016; Ukwattage y otros, 2017) como adecuada y operacionalmente viable para los experimentos de carbonatación en escoria, sin dejar de considerar que, para cada caso, y debido a las condiciones tanto físico-químicas escogidas, como de las partículas involucradas en la reacción, los resultados

pueden tener variaciones. Además, es necesario destacar que el comportamiento cinético y características como la densidad exacta de las fases de escoria son desconocidas, y fueron definidas solamente asumiendo su similitud con los piroxenos, por lo que es válido ajustar la razón utilizando la literatura en función de minimizar las fuentes de error.

Posteriormente, ya definida una temperatura de 40°C, pH 8 y razón A/E = 10 como condiciones adecuadas para el experimento, se simularon en PHREEQC los posibles resultados del experimento de carbonatación, para las 4 bolsas de polvo de escoria. Debido a que el pH óptimo determinado es similar al pH = 8,2 promedio del agua de mar (Nordstrom y otros, 1979), se simuló en una de las muestras del polvo de escoria #16 (Escoria#16(b)) un caso donde se utilice este fluido y sus contenidos elementales medios, mientras que en los otros 3 escenarios se procedió con agua destilada (Escoria#15, Escoria#16(a) y Escoria#17), cuyo contenido molar de C y O fue ajustado al simular la adición de un fluido con pH = 8, alcalinidad que se alcanzó al añadir N al sistema en forma de NH₃, elemento que también fue incluido en el archivo de entrada descrito en el subcapítulo anterior.

Por último, se ejecutó el simulador de PHREEQC ajustando un tiempo de experimento de 6 meses, se tabularon los resultados del contenido molar de calcita, anortita, escoria cálcica y escoria férrica por periodos, abarcando el mayor detalle posible, y finalmente se construyó un gráfico para cada bolsa de muestras utilizando estos datos, donde el eje de las abscisas incluye el tiempo del experimento, y los ejes ordenados corresponden al contenido molar de las fases de interés involucradas. Los gráficos muestran un gran crecimiento en los moles de calcita durante los primeros 60 a 75 días para los polvos de escoria #15 (Figura 4.5a) y #16(a) (Figura 4.5b), mientras que en el caso de la muestra #17, la tasa de aumento contenido molar de calcita se reduce pasados los primeros 40 días (Figura 4.5c). Luego de este periodo, los moles de CaCO₃ siguen una tendencia creciente pero a menor escala, y en el caso de la muestra #15 y #16(a), luego de alcanzar un máximo, disminuyen hasta llegar a un mínimo poco después de 4 y 5 meses, respectivamente. Los contenidos de cada fase por periodo se resumen en la sección “Tiempo Óptimo de Precipitación de Calcita” del Anexo III.

Otra observación evidente es que la cantidad de anortita disuelta es inversamente proporcional a la de calcita, y apenas los moles de plagioclasa cálcica se reducen a 0, disminuye abruptamente la tasa de aumento en el contenido de calcita, o bien como en el caso del polvo de escoria #15, comienza a detenerse la precipitación.

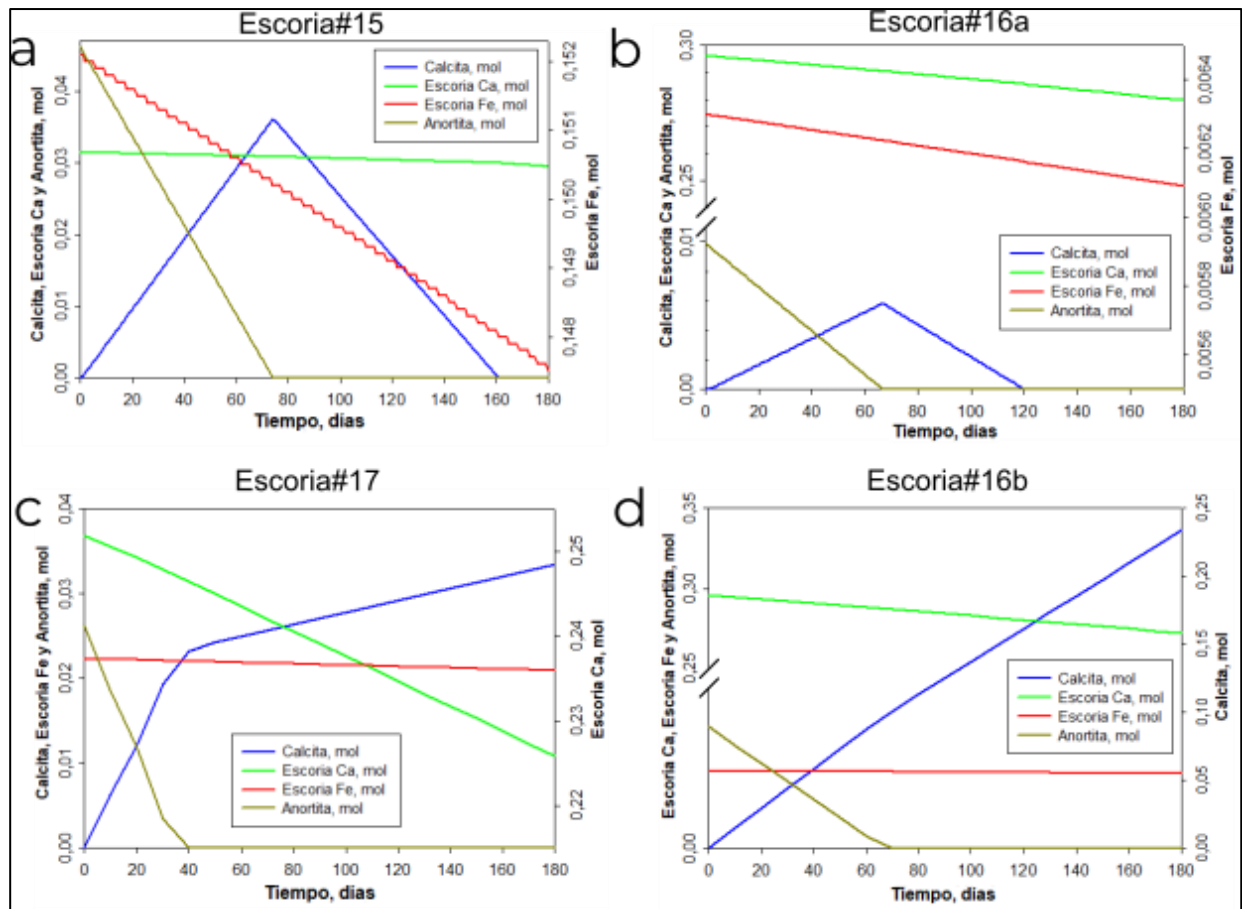


Figura 4.5: Gráficos de contenido molar calculado de calcita, escoria cálcica (Ca), escoria férrica (Fe) y anortita en las condiciones óptimas para el experimento.

Por otro lado, en la simulación realizada con los datos de la muestra escoria #16(b), utilizando las concentraciones promedio de elementos en agua de mar, se observa que el contenido de calcita aumenta a una tasa relativamente constante (Figura 4.5d), trazando una recta que cambia su pendiente levemente a los 70 días, cuando la anortita ya no está en solución.

En resumen, de acuerdo a los resultados de las simulaciones en PHREEQC para cada polvo de escoria con las condiciones óptimas determinadas, se espera que precipite calcita durante el experimento de captura de CO_2 en todos los casos, con contenidos molares relevantes dentro de los primeros 3 meses. Una observación importante es que dentro de las fases en equilibrio se incluyó caolinita y calcedonia como potenciales subproductos del experimento. Entonces, es crítico considerar que podría ocurrir una reducción en la cantidad de calcita que precipita respecto a la esperada mediante cálculos. La formación de otras fases minerales puede limitar espacialmente la ocurrencia de la reacción de carbonatación. Lo anterior se debe tener en cuenta porque, para efectos

de cálculos, se asume que todo el volumen de escoria reacciona con el agua y el CO_2 atmosférico, así como también toda la superficie de cada una de las partículas presentes.

4.4. Metodología de Experimento

Una vez determinadas las condiciones óptimas para el experimento de este trabajo, se procedió a diseñar el sitio de reacción. Para ello, se adquirieron 20 botellas PET de 500 mL con tapa rosca exterior y sello interior, distribuyéndose 5 de ellas para cada muestra involucrada en el experimento, puesto que se contempló la realización de 5 muestreos para su análisis posterior, entre los meses de febrero y julio de 2020. Luego, en cada una de las botellas se agregaron $10 \pm 0,05$ g de polvo de escoria, correspondiente a los contenidos de las bolsas de muestras #15, #16, y #17, cuya masa fue medida en una balanza electrónica Shimadzu modelo AEU210. Posteriormente, se agregaron 100 mL de agua destilada a cada recipiente utilizando una pipeta de 50 mL: para el caso de las muestras #15, #16(a) y #17, se agregó agua mezclada con 1 o 2 gotas de amoníaco (NH_3) 0,1 M, con el fin de alcanzar un $\text{pH} = 8$, comprobado con un medidor de pH o *pH meter*, e introduciendo a la solución tiras de papel indicadoras (Figura 4.6). Por su parte, a las botellas con polvo de la muestra #16(b) se les adicionó agua de mar, extraída desde la playa del sector San Pedro de la Costa, en la Región del Biobío, a inicios del mes de enero de 2020, cuyo pH medido en laboratorio fue 7,48 a $20,7^\circ\text{C}$.

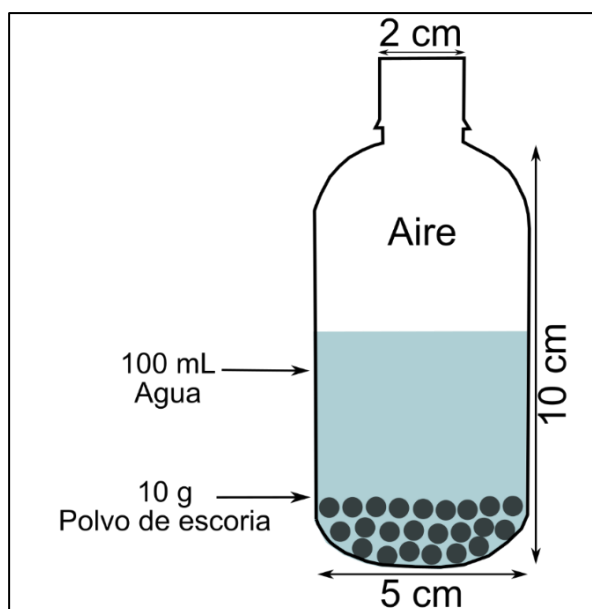


Figura 4.6: Dibujo esquemático de botella que contiene el experimento de captura de CO_2 .

A continuación, se revolvió el contenido de cada una de las botellas, para después cerrarlas y rotularlas con el nombre de la muestra de polvo que poseen en su interior, además de un número correlativo (que luego tendrá el prefijo EX) y la fecha de muestreo correspondiente (Tabla 4.1). Finalmente, los recipientes fueron introducidos en la estufa del Instituto GEA el 16 de enero de 2020, correspondiente al día 0 del experimento (Figura 4.7). Esta estufa presentaba una temperatura constante de 40°C, al menos durante el periodo en el cual se almacenaron las botellas.

Con el fin de asegurar la presencia de aire fresco dentro de las botellas por el relativo sellado total, así como también para verificar el contenido de agua y revolver la solución, los recipientes se abrieron cada 7 días por un periodo no superior a 5 minutos, repitiendo este proceso de manera regular a lo largo del periodo del experimento.

Tabla 4.1: Número de botella del experimento (con prefijo EX incluido) para cada polvo de escoria, con su día de muestreo respectivo.

Muestra \ Día	25	50	75	120	180
Escoria#15	EX1	EX2	EX3	EX4	EX5
Escoria#16(a)	EX6	EX7	EX8	EX9	EX10
Escoria#16(b)	EX11	EX12	EX13	EX14	EX15
Escoria#17	EX16	EX17	EX18	EX19	EX20



Figura 4.7: Botellas del experimento en estufa a 40°C. Se puede observar desde arriba hacia abajo en rotulado: Número correlativo de botella, muestra de polvo de escoria respectiva y fecha de muestreo.

5. RESULTADOS

5.1. Generalidades

De acuerdo al plan estipulado en la Tabla 4.1, los días 10 de febrero, 6 de marzo, 31 de marzo, 15 de mayo y 14 de julio de 2020, se extrajo desde la estufa 1 botella de cada muestra de polvo de escoria, y se utilizó papel filtro para separar el sólido del líquido dentro de ellas (Figura 5.1). Las muestras líquidas fueron enviadas para medir concentración de elementos mayores y traza, utilizando espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El polvo de escoria, por su parte, fue secado y observado preliminarmente en microscopio óptico con luz reflejada, montado en discos o *pin stubs*, para posteriormente algunos de ellos ser recubiertos en grafito, permitiendo su análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM).



Figura 5.1: Separación del contenido de botellas con experimento. El polvo de escoria queda retenido en el cono formado por el papel filtro, mientras que el líquido es retenido en el vaso de precipitado respectivo. Fotografía de última recolección de muestras realizada (14 de julio de 2020).

5.2. ICP-OES

Como se adelantó a inicios del capítulo, el líquido filtrado de cada una de las 20 botellas fue analizado con la técnica de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Este estudio se llevó a cabo en el Instituto GEA durante el mes de agosto de 2020, informándose valores de elementos mayores (Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Na, Ti, Mn) y traza (As, Ba, Co, Cr, Cu, Pb, Zn). Además, se obtuvo el valor del pH de cada muestra a

temperatura ambiente a través de un medidor de pH. Todos los valores están disponibles en las Tablas 1 y 2 del Anexo IV de este texto.

5.2.1. Elementos Mayores y Traza

En cuanto a los elementos mayores, en primer lugar, las aguas de Escoria#15 (Botellas EX1 a EX5) presentan un aumento de Ca hasta 37,28 mg/L, así también se observa un incremento de Na y en menor medida de Mg, Si y Mn, mientras que decrece el contenido de Al y Fe. Los valores de K no presentan una tendencia clara y es necesario considerar que, en las 20 botellas, este elemento se presenta en órdenes de magnitud notablemente superiores a los otros analizados (Figura 5.2). El Ti, por el contrario, se observa con valores bajo el límite de detección (0,03 mg/L) en todas las muestras del experimento.

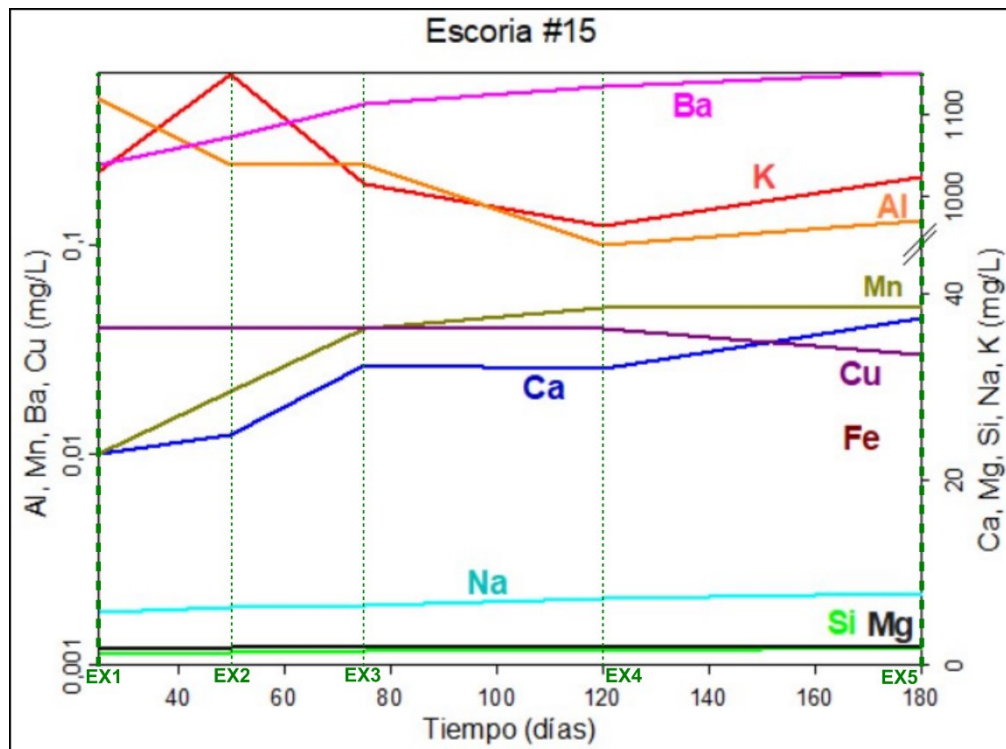


Figura 5.2: Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#15. Las líneas segmentadas de color verde representan el número de muestra utilizado para la medición.

En segundo lugar, las muestras preparadas con agua destilada de Escoria#16 (Escoria#16(a)), esto es, las botellas EX6 a EX10, describen en su conjunto patrones inversos a las otras muestras a lo largo del tiempo (Figura 5.3), notándose una disminución en la concentración de Ca, de 36,48 mg/L al primer mes a 15,68 mg/L el sexto, misma tendencia identificada en Mg,

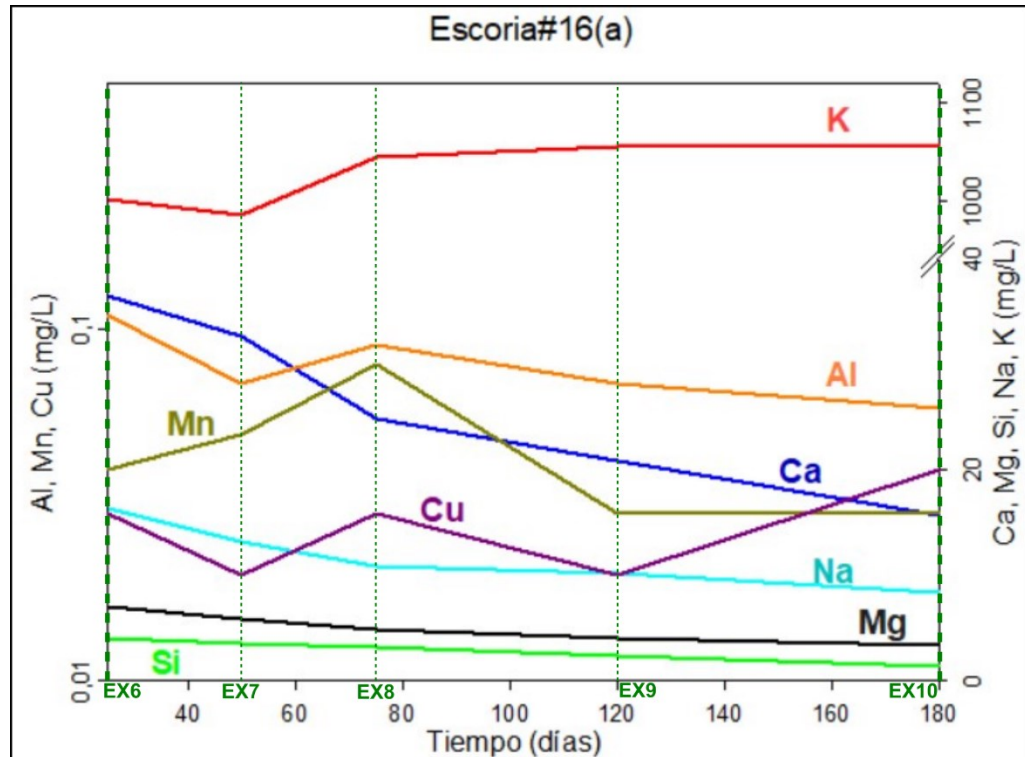


Figura 5.3: Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#16(a). Las líneas segmentadas de color verde representan el número de muestra utilizado para la medición.

Na y Si, mientras que elementos como K y Al presentan un comportamiento más errático.

En el caso de las muestras con agua de mar (Escoria#16(b), botellas EX11 a EX15), los mg/L de los elementos Ca, Na y Mg son considerablemente mayores al del resto de las botellas, observándose en el periodo del experimento un aumento en los valores del primero, y una disminución en los dos últimos, a su vez que el K oscila sin tendencia clara, en concentraciones equivalentes a poco menos de la mitad de lo cuantificado en las otras aguas (Figura 5.4).

Las muestras de Escoria#17 (Botellas EX16 a EX20), por su parte, presentan un aumento en la concentración de Ca, Mg, K y Si, mientras que elementos como Na, Mn y Al no componen una tendencia clara (Figura 5.5).

Por otro lado, en cuanto a los elementos traza, se presentan valores de As bajo el límite de detección (0,03 mg/L) en aguas de Escoria#15 y Escoria#16(b), pero en Escoria#16(a) es identificada con un patrón decreciente, y en Escoria#17 existe una tendencia al alza, alcanzando hasta 0,15 mg/L en la muestra EX20. Asimismo, no se detectó Ba en muestras de Escoria#16(a), pero en Escoria#15 su valor casi se triplica a lo largo del periodo del experimento, alcanzando hasta 0,65 mg/L, aumento que también se observa en Escoria#16(b) a una escala mucho más acotada. El

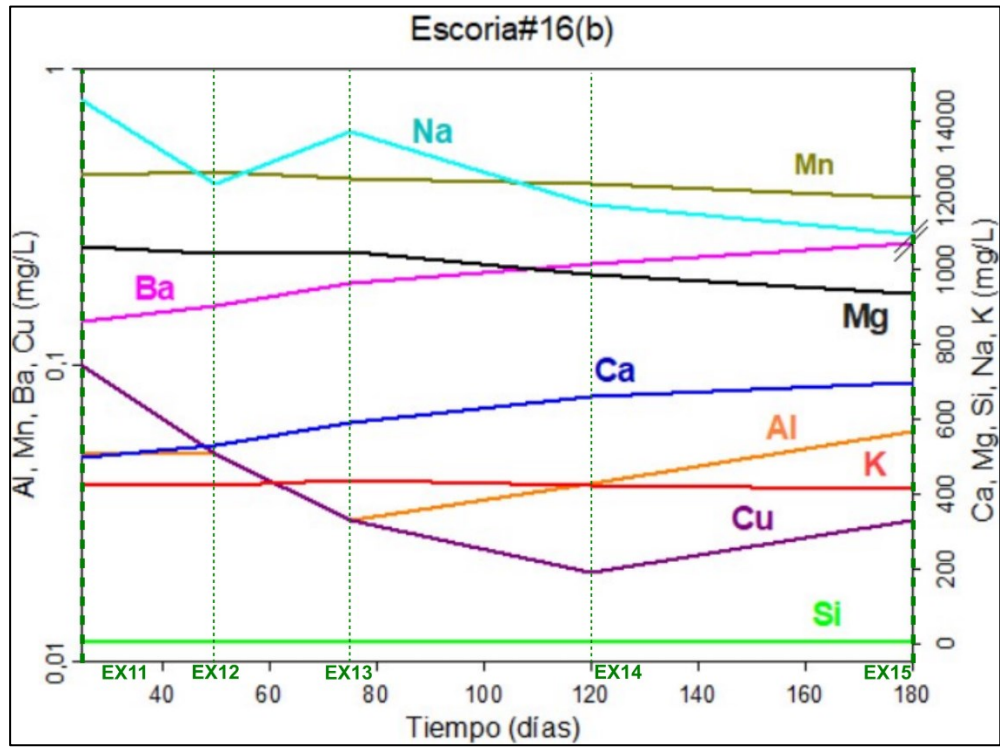


Figura 5.4: Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#16(b). Las líneas segmentadas de color verde representan el número de muestra utilizado para la medición.

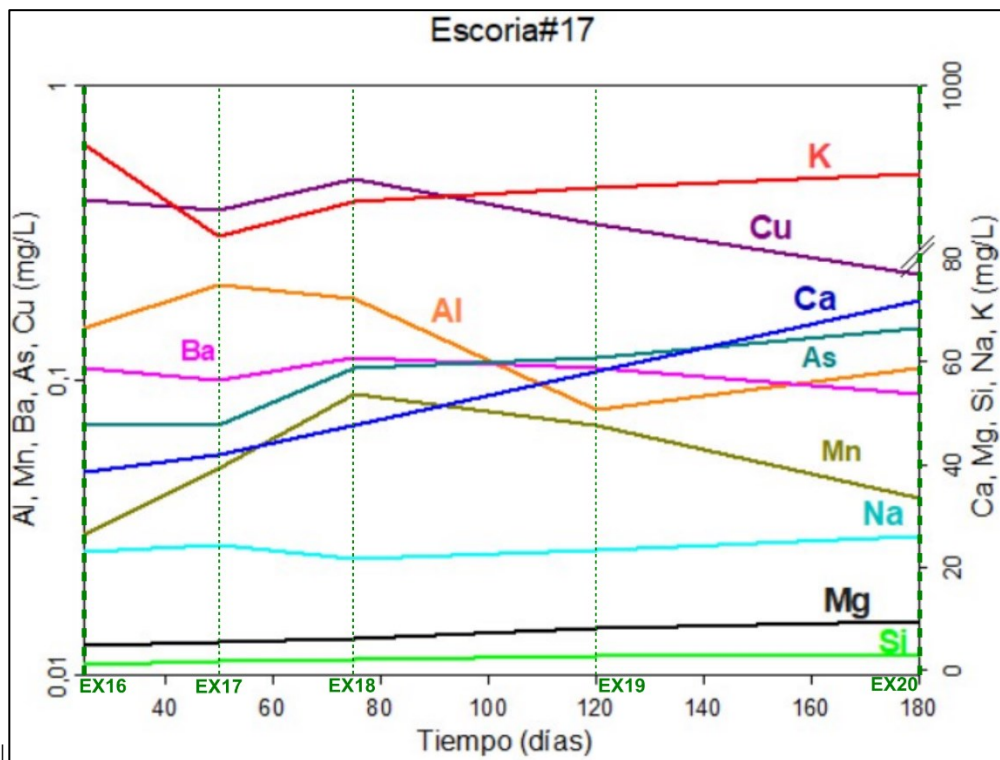


Figura 5.5: Gráfico de tiempo de experimento versus concentraciones de elementos (en mg/L) en aguas de Escoria#17. Las líneas segmentadas de color verde representan el número de muestra utilizado para la medición.

Cu presenta valores inferiores a 0,1 mg/L, salvo en las muestras de Escoria#17, donde en el tercer filtrado se alcanza un máximo de 0,48 mg/L para luego disminuir a la mitad en la muestra EX20.

Finalmente, todos los valores de Co y Cr en las aguas son menores a 0,01 mg/L, y los de Zn y Pb, por su parte, más reducidos que 0,02 mg/L, es decir, estos 4 elementos presentan concentraciones bajo sus límites de detección respectivos. Lo anterior muestra que la disolución en escoria no implica necesariamente el movimiento de iones metálicos considerados como tóxicos, aunque es necesario considerar una leve tendencia al alza de As en las aguas de algunas muestras, a medida que transcurren los 6 meses del experimento, particularmente en Escoria#17, donde a los 180 días llega a una concentración de 0,15 mg/L, mientras que en Escoria#16(a) se observa un máximo de 0,08 mg/L en la primera filtración, disminuyendo progresivamente hasta alcanzar un valor bajo el límite de detección (0,03 mg/L) en la última.

5.2.2. pH

Por otro lado, los valores de pH medidos (Tabla 3, Anexo IV) muestran un rango de valores de neutro a levemente ácido, predominando el último mencionado, y a temperaturas de medición que oscilan de 13,7 a 14,7°C. En el caso de Escoria#15, hasta la muestra EX3 (75 días) se observa una disminución de pH hasta un mínimo de 5,88, luego a los 180 días el valor es menos ácido (6,14). Las aguas de Escoria#16(a), por su parte, muestran una tendencia de pH creciente, de 6,12 a 6,44, mientras que en Escoria#16(b) se observa un también patrón ascendente de pH pero sólo hasta los 120 días, alcanzando un máximo de 6,92 que luego disminuye a 6,02 a los 180 días. Por último, en Escoria#17 el pH llega a un máximo de 7,01 a los 2 meses, y luego disminuye durante el desarrollo del experimento hasta un mínimo de 6,81.

5.2.3. Concentraciones Teóricas y Reales

A continuación, se hizo la comparación de los resultados del análisis ICP-OES con las concentraciones calculadas para algunos de los elementos mayores en PHREEQC, en función del modelamiento del experimento realizado previamente. La concentración de los elementos es informada por este software en mol/kg de agua, por lo que se hizo la conversión a mg/L utilizando la masa atómica pertinente y una densidad de 1 g/cm³. Los resultados tabulados del modelamiento

en PHREEQC están disponibles en la sección “Concentraciones Esperadas en Aguas”, ubicada en el Anexo III este trabajo.

En el caso de Escoria#15 (Tabla 5.1), los cálculos de PHREEQC muestran resultados de Al casi 1,5 veces mayores que los de ICP-OES durante los primeros 2 meses, luego hacia los últimos meses hay menos diferencia.

Tabla 5.1: Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#15 (Botellas EX1 a EX5).

Días	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
25	0,6	2,8	0,013	812	0,6	4,3	1,7
50	0,3	3,0	0,005	905	0,7	4,8	1,8
75	0,8	2,3	0,011	784	0,7	4,8	10,1
120	0,3	1,5	0,0	802	0,72	5,7	27,4
180	5,2	7,8	0,002	730	0,5	5,4	37,1

Los valores de Ca, por su parte, en espectrometría son casi 3 veces mayores a los de PHREEQC los primeros 2 meses, luego la diferencia se estrecha hasta los 5 meses, pero las concentraciones de las aguas del experimento siguen siendo más elevadas. Los valores esperados para Si, por su parte, se acercan a los de las aguas del experimento durante los primeros 3 meses, para luego reducirse drásticamente en el cálculo teórico. En los resultados experimentales de Mg, asimismo, se observan concentraciones similares y levemente inferiores a los teóricos. Por último, el Na es 3 a 4 veces más abundante en ICP-OES, siendo más abruptas las diferencias de K, presente 900 veces más, y Fe, 100 veces menos que en PHREEQC. Esta tendencia en los dos últimos elementos mencionados también se observa en Escoria#16(a) y Escoria#17.

En relación con Escoria#16(a) (Tabla 5.2), los valores experimentales de Al son levemente mayores a los teóricos los primeros dos meses, y luego son 10 veces superiores. El Ca esperado, por otro lado, es cerca de 3 veces menor que lo informado por ICP-OES durante los primeros 2 meses, luego ambas concentraciones disminuyen y la diferencia entre ellos es más estrecha. En cambio, la cantidad de Mg, Si y Na disueltos en las aguas de las botellas es decreciente, contrario a la forma ascendente del cálculo teórico, y con valores casi 2, 3 y hasta 14 veces superiores, respectivamente, durante el primer mes.

Para los resultados de Escoria#16(b) (Tabla 5.3), la abundancia de Al disuelto en aguas del experimento es al menos 10 veces mayor que lo esperado. La concentración de Ca calculada con PHREEQC, por su parte, es de 388 mg/L los primeros 2 meses y 392 mg/L los últimos 4, mientras que en 180 días las botellas del experimento muestran un aumento sostenido de 496 a 696 mg/L,

Tabla 5.2: Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#16(a) (Botellas EX6 a EX10).

Días	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
25	2,7	2,8	0,000	854	1,9	13,9	2,9
50	1,7	2,5	0,000	841	1,6	11,3	2,5
75	4,3	1,5	0,023	915	1,3	9,6	2,1
120	11,5	2,0	0,000	883	0,9	8,5	1,2
180	9,9	1,5	0,002	884	0,7	7,0	0,6

Tabla 5.3: Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#16(b) (Botellas EX11 a EX15).

Días	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
25	14,7	1,3	0,000	1,0	0,8	1,3	0,8
50	14,7	1,4	0,000	1,0	0,8	1,1	1,0
75	11,2	1,5	0,000	1,1	0,8	1,2	1,0
120	15,0	1,7	0,000	1,0	0,7	1,1	1,1
180	22,5	1,8	0,000	1,0	0,7	1,0	1,1

superándose considerablemente los valores calculados. Las cantidades de Mg y Na teórico, por su parte, presentan un rango relativamente estable, mientras que en ICP-OES muestran una tendencia a la disminución. En contraste, las concentraciones de K y Si en el experimento son similares a las calculadas con PHREEQC, además de presentarse valores de Fe bajo los límites de detección, coincidentes con las concentraciones muy bajas calculadas previamente.

Por último, en Escoria#17 (Tabla 5.4), los valores experimentales de Al son hasta 6 veces mayores que los estimados por PHREEQC. En paralelo, la concentración de Ca es hasta 8 veces superior en aguas del experimento. Los valores de Mg y Na, por su parte, muestran un estancamiento desde los 2 meses en el cálculo teórico, pero en ICP-OES se observa que estos valores aumentan con el tiempo, superando por casi 2 y 24 veces a lo esperado, respectivamente. El valor de Si, en cambio, aumenta hasta 3,01 mg/L a los 6 meses, coincidiendo en el valor teórico calculado, aunque este último permanecía estancado desde los 2 meses.

Tabla 5.4: Razones entre concentraciones obtenidas por ICP-OES y cálculos de PHREEQC (ICP-OES/PHREEQC), en aguas de Escoria#17 (Botellas EX16 a EX20).

Días	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
25	0,1	3,1	0,01	80	1,2	23,5	0,3
50	6,4	4,7	0,08	801	1,0	20,5	0,6
75	5,8	5,4	0,04	812	1,2	18,1	0,7
120	2,4	6,6	0,00	817	1,5	19,6	0,9
180	3,3	8,1	0,00	819	1,8	21,9	1,0

5.3. Análisis Microscópico

5.3.1. SEM

Ya dispuestos los polvos de escoria en su respectivo *pin* (Figura 5.6), se seleccionaron las muestras EX1, EX2, EX3, EX4, EX11, EX19 y EX20 para su análisis (Anexo VI), utilizando microscopía electrónica de barrido o SEM, por lo que fueron recubiertos con grafito para mejorar la conductividad. Para llevar a cabo este proceso, se utilizó el microscopio QEMSCAN 650, ajustado con 25 kV. Una vez montados en el equipo los *pins* escogidos, se determinaron puntos de análisis, desde donde se obtuvieron espectros de elementos químicos al emplear la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).

Los *spots* analizados en primer lugar, muestran un claro espectro EDS con alta señal de Si, Fe y O, y en menor medida Ca, Al y Mg, en una proporción similar a la definida para partículas de escoria en el capítulo de caracterización mineralógica, por lo que se interpretan esos puntos como tales fases. En estos granos, el tamaño es heterogéneo, oscilando entre 25 y 100 μm , y presentan un color grisáceo. Además, es posible observar relictos de las formas redondeadas ricas en Cu, descritas en el mismo capítulo.

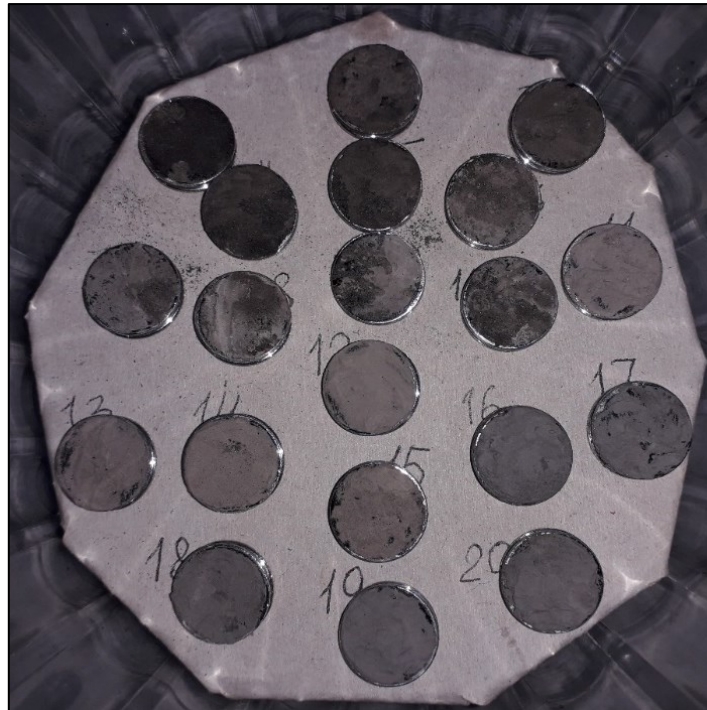


Figura 5.6: Pins con polvo de escoria. Los números indican el correlativo de la botella de la cual fue extraído cada material.

Para caracterizar la posible mineralogía precipitada durante el experimento, en segundo lugar, e independientemente de su composición, se priorizó la ubicación de puntos o *spots* en los bordes de los granos de escoria, o bien en el espacio entre ellos, teniendo en cuenta como criterio la diferencia de brillo en la vista con electrones retrodispersados (BSE), que indicaría contrastes en la proporción de elementos químicos en términos de la señal observada.

Las zonas de mineralogía secundaria analizadas presentan en general un tono gris claro a blanquecino brillante, contrastante con las partículas de escoria, y tienen un espesor muy reducido, de 1 a 3 μm . Las señales de Si, Al y Mg son menores respecto a lo que se ha definido como escoria, por lo que se trataría de una fase diferente. La señal de Ca, por su parte, es mucho más elevada, y Fe puede estar en una proporción similar o mayor a este, interpretándose como posibles carbonatos secundarios, aunque no fue posible observar cristales de hábito romboédrico característicos, ni tampoco una señal estrictamente pura de Ca o Fe para hablar de calcita o siderita, respectivamente, además de que la señal de O es bastante reducida, contrastante con los carbonatos mencionados, donde la proporción entre el catión y O es 3:1 (Figura 5.7). Las señales de Si y Al son moderadas y no indican de forma concluyente que los puntos analizados correspondan a arcillas de los grupos de la caolinita, illita y/o esmectita. No se puede descartar, sin embargo, que estos filosilicatos hayan precipitado durante el experimento en otras muestras, o bien dentro del mismo polvo analizado, o que no estén dentro del spot analizado representadas, por ejemplo, por la señal de K.

5.3.2. Evaluación de la Presencia de Carbonatos

Debido a un posible traslape con la información de los minerales artificiales de escoria en SEM, se buscaron alternativas complementarias a esta técnica. De todas las posibilidades analizadas, se optó por realizar una titulación ácido-base sobre las muestras de polvo de escoria, que incluyeron tanto los filtrados de cada una de las botellas del experimento, como también material de rechazo de cada escoria que no se utilizó en tal proceso. Además, se utilizaron como muestras blanco, cuarzo puro (SiO_2) y calcita (CaCO_3) de una concha de gastrópodo, representando los extremos con presencia nula y absoluta de carbonatos, respectivamente. El resultado de la titulación fue evaluado cualitativamente utilizando fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), un indicador de condiciones ácido-base muy utilizado en laboratorios, pues en condiciones ácidas se presenta incoloro, pero en condiciones de pH sobre 8,3, es decir, con pH básico, adquiere un color rosado característico.

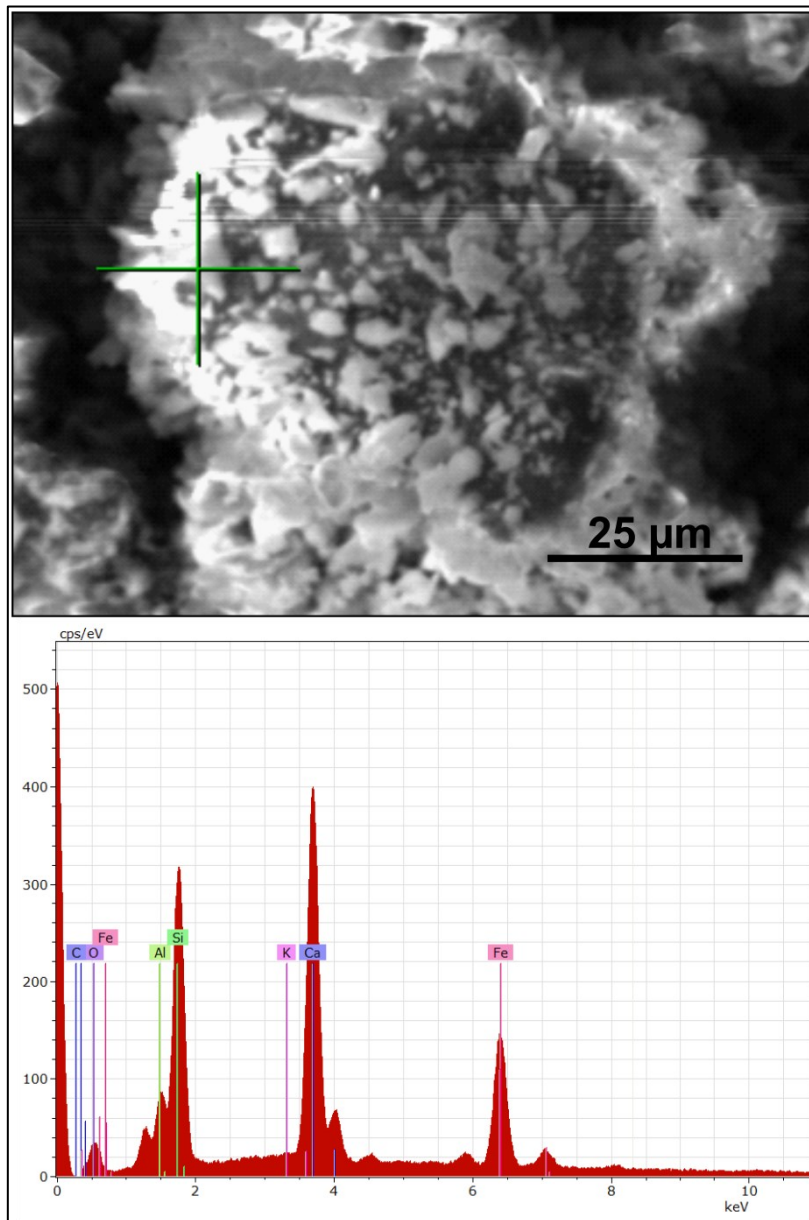


Figura 5.7: Fotomicrografía SEM de polvo de muestra EX20. Magnificación 1.000x. Arriba, se observa una partícula de fase de escoria (tono gris oscuro), recubierta con posible precipitación de minerales secundarios. La cruz de color verde indica el punto del espectro EDS, ubicado abajo de la imagen.

Para comenzar, se montaron aproximadamente 3 g de cuarzo y calcita, separados entre sí en un portaobjetos de microscopio. A continuación, se agregaron 3 gotas de ácido clorhídrico (HCl) al 10%, y luego se adicionaron 3 gotas de hidróxido de sodio (NaOH) 2M, mezclando suavemente en ambos casos.

Finalmente, se dispuso sobre cada material 1 gota de fenolftaleína. Se observó que la muestra de calcita adquirió una tonalidad rosada, mientras que en el caso del cuarzo la solución sobre el material era incolora (Figura 5.8). Por lo tanto, se interpreta que la técnica es adecuada para discriminar la presencia o ausencia de carbonatos.

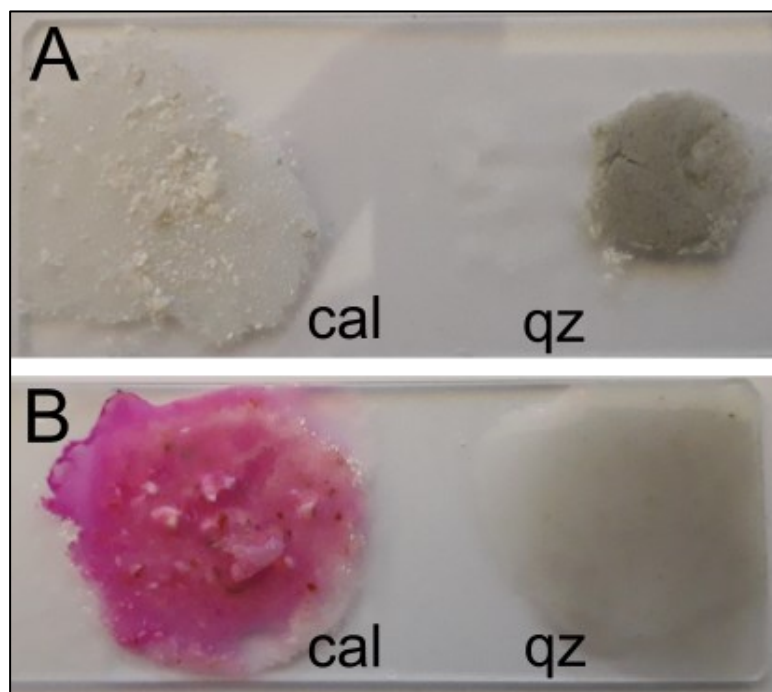


Figura 5.8: Titulación ácido-base en muestras de calcita (cal) y cuarzo (qz) puros. (A) y (B) corresponden a fotografías de ambos materiales en un portaobjetos, antes y después de la adición de fenolftaleína, respectivamente.

Una vez validada la metodología de la titulación, el procedimiento descrito en el párrafo anterior para la reacción fue repetido para una muestra de 3 g de cada polvo de escoria (Escoria#15, #16(a), #16(b) y #17), así como para cada uno de los sólidos filtrados desde las 20 botellas del experimento. A escala macroscópica, no se observa con claridad la reacción por la tonalidad oscura característica del polvo de escoria húmedo, por lo que se colocaron las placas portaobjetos en un microscopio óptico marca Zeiss modelo Axio Image.A2m, y se visualizaron mediante luz reflejada. Luego, buscando un sector representativo, se tomó una captura de pantalla de cada muestra, incluyendo una de calcita y cuarzo, con el fin de contrastar las tonalidades de color obtenidas por la reacción de titulación. Las muestras presentan en algunos casos cierta intensidad del color rosa, indicando cierto grado de basicidad, pero el cambio entre ellas es muy sutil, y por ende dificulta el establecimiento de un orden relativo usando sólo la percepción del observador.

Con el fin de caracterizar la intensidad de la neutralización ácida en cada muestra, y así plantear la presencia de carbonatos, se clasificaron las capturas de pantalla del microscopio óptico mediante procesamiento computacional. Para ello, se trabajó con el software Visual Studio Code 1.54.1, utilizando Python como lenguaje de programación, y la librería OpenCV como complemento. Los archivos de imagen de cada una de las capturas de pantalla fueron cargados, y sus píxeles fueron leídos por el ordenador de acuerdo al modelo de colores del rojo, verde y azul, conocido por su sigla en inglés RGB (*Red, Green, Blue*). Después, se promediaron todos los píxeles de la imagen, y a partir de ellos se obtuvo el color más representativo de cada imagen en formato RGB.

Posteriormente, y con los códigos RGB representativos de todas las imágenes ya tabulados, se calculó el porcentaje medio de rojo (% R_m), es decir, del parámetro R, de acuerdo a la fórmula:

$$\%R_m = \frac{R_m}{R_m + G_m + B_m}$$

Donde % R_m es el porcentaje medio de rojo y R_m , G_m y B_m son los valores medios de rojo, verde y azul, respectivamente, en cada imagen procesada.

Los cálculos muestran que, de todo el universo de muestras, el cuarzo y la calcita corresponden a los extremos de menor y mayor porcentaje medio de rojo, respectivamente. Las muestras de escoria, por su parte, se ubican dentro del rango comprendido entre ambos extremos. Los resultados para cada grupo de los desechos de fundición se resumen en la Figura 5.9, donde el eje horizontal presenta el siguiente orden de izquierda a derecha: cuarzo, muestra de escoria pura (sin participación en el experimento), sólidos filtrados desde las 5 botellas respectivas del experimento ordenadas cronológicamente, y finalmente calcita. En el caso de Escoria#15, desde su muestra original, esto es, tomada directamente de la bolsa con material fino de Escoria#15, hasta la última botella del experimento (EX5), se observa una tendencia creciente. En el gráfico de Escoria#16(b) también se observa un aumento del porcentaje medio de rojo. En contraste, las muestras de Escoria#16(a) presentan un comportamiento más errático, con un aumento inicial pero luego una tendencia decreciente, al igual que lo observado en el gráfico de Escoria#17, pero en este último caso, el sólido de la última botella presenta un porcentaje medio de rojo levemente mayor al polvo de escoria puro.

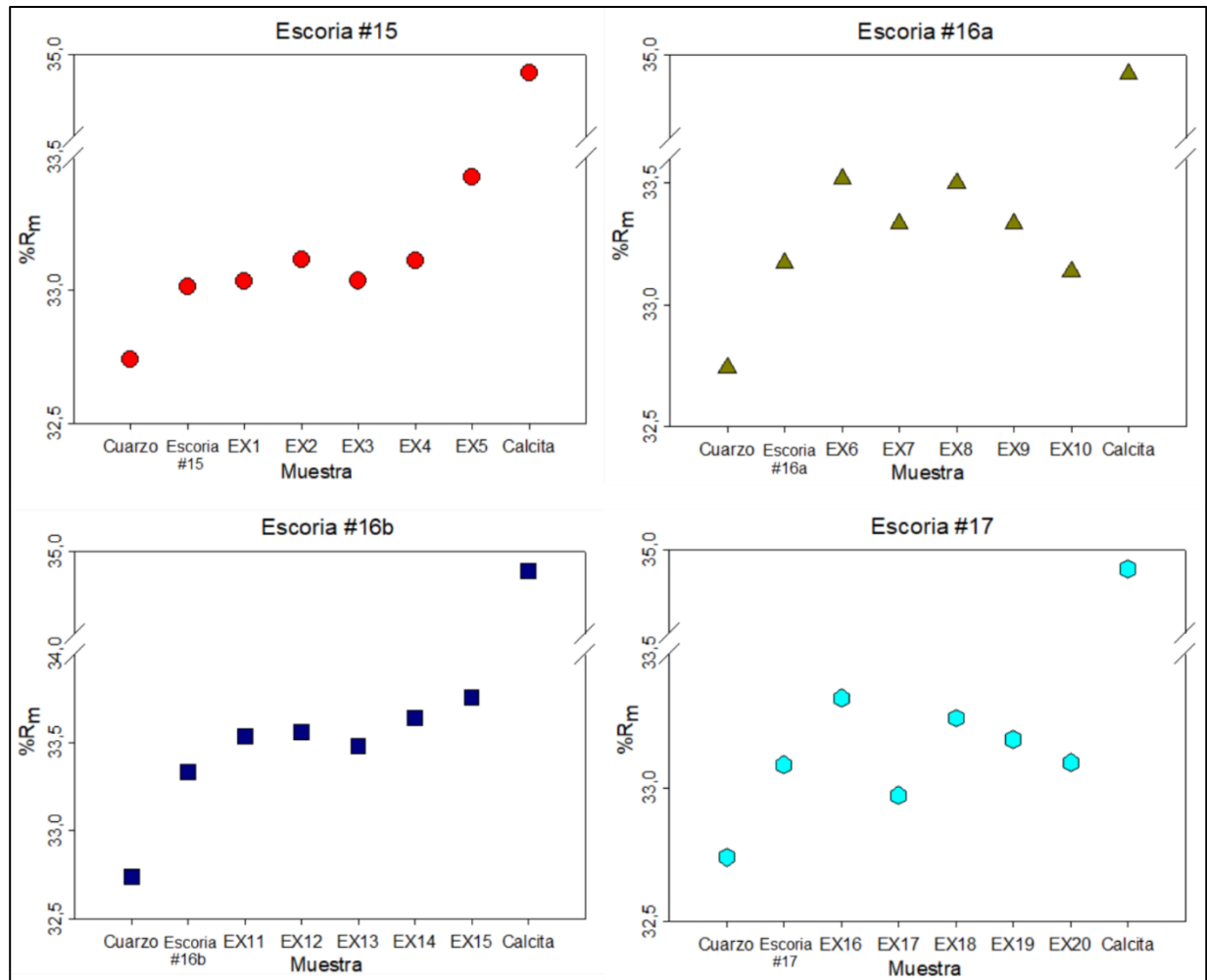


Figura 5.9: Gráfico de porcentaje medio de rojo (%R_m) para cada muestra de escoria. Las formas de colores representan el valor para cada muestra, rotulada en el eje horizontal.

6. DISCUSIÓN

6.1. Mineralogía de la Escoria de Panulcillo y su Reutilización

Los cristales de silicatos observados en los cortes E-01, E-02 y en la mitad inferior de E-07 corresponderían principalmente a rocas ígneas, evidenciado en fenocristales de plagioclasa, además del desarrollo cristalino euhedral y tamaño equigranular en cuarzo, plagioclasa y piroxeno de grano fino a medio, representando en este último caso posibles dioritas y tonalitas, además de feldespato potásico, en menor medida, que correspondería a rocas de composición ácida como granodiorita o granito. Asimismo, los cristales euhedrales de magnetita, mineral accesorio diagnóstico de rocas plutónicas, refuerzan esta interpretación. Además, se podría asociar una proporción de esta mineralogía a alteración hidrotermal, como sería el caso del cuarzo recrystalizado, clorita y epidota, distribuidos de forma más homogénea en el corte y con cristales subhedrales a anhedrales, que habrían estado en paragénesis con los sulfuros de Cu identificados como bornita, calcopirita y covelina.

A diferencia de lo observado en La Cocinera, no se observa pirita en la escoria de Panulcillo. Esto podría explicarse por haberse consumido en su totalidad durante el proceso metalúrgico (González, 1954), pues de acuerdo al autor era aprovechada en los hornos por sus propiedades como fundente, o bien el material de entrada a los hornos era pobre en pirita y de una fuente distinta al de La Cocinera. Por otra parte, la abundante presencia de hidróxidos de Fe y arcillas en la escoria de Panulcillo podría estar indicando efectos de meteorización química posterior al proceso de fundición. Debido a que las unidades litológicas involucradas han sido estudiadas previamente a nivel local y regional, la datación de cristales de plagioclasa con zonación mediante isótopos radiactivos, así como también el uso de piroxenos o feldespatos bien conservados y sin alteración como geotermómetros, permitirían precisar con mayor detalle el rango temporal de formación de los minerales en el primer caso, y en el segundo se podría ajustar con mayor exactitud el origen magmático, hidrotermal o de baja temperatura de los cristales presentes en la escoria.

Los sulfuros de Cu relleno de la matriz en los cortes E-01 y E-02 en un alto porcentaje y con gran tamaño, junto con otros minerales silicatados, muestran una mala calidad del proceso de recuperación de los metales en este caso particular, dado que ni siquiera se muestran evidencias de un proceso más eficiente de extracción de Cu como en otros cortes, donde la pérdida es menor y se demuestra por gotas con sulfuros de mucho menor tamaño y abundancia, posiblemente

arrastrados durante la fundición del eje o mata (*matte*) (Schlesinger y otros, 2011). Es posible que este problema haya sido causado por diferencias en el estilo de mineralización en la roca caja, donde una ocurrencia de forma diseminada, con texturas de intercrecimiento y/o reemplazo con minerales de ganga podrían haber dificultado a la tecnología de la época, cuando predominaba la explotación más bien superficial y con mineralización en mantos o vetas (González, 1954), así como también pueden haber influencias de la eficiencia de los procesos metalúrgicos extractivos de la época, que en ese entonces no tenían un desarrollo óptimo como el observado en la actualidad.

La presencia de covelina, calcosina y óxidos de Cu indicaría la influencia de procesos supérgenos en el yacimiento desde donde proviene tal material, asociado a la exposición en superficie de parte del cuerpo mineralizado. La paragénesis anterior en su conjunto, de acuerdo al modelo de Barton y Johnson (2004), sumada a los rasgos estructurales descritos en el capítulo de marco teórico, permitirían asociar los minerales encontrados en la escoria a yacimientos IOCG (*Iron Oxide Copper Gold Deposits*) cercanos al área de estudio, en especial mina Panulcillo, donde se ha reportado esa asociación mineralógica y un control estructural en la mineralización (González, 1954; Castellón, 2017). Esta interpretación, sin embargo, debe ser tomada con resguardo, debido a que no se conoce con exactitud el origen del material de entrada a la fundición, pero se consideran fiables los datos históricos.

Los cristales de escoria no identificados en los cortes restantes, tanto en microscopio óptico como en QEMSCAN-SEM, muestran características ópticas y químicas compatibles con los silicatos originados en procesos geológicos naturales. Sin embargo, se presume que su origen estaría asociado al proceso de fundición y posterior enfriamiento de los desechos asociados, es decir, que su origen sería antropogénico, y por lo tanto no reunirían los requisitos para ser denominados como mineral (Nickel, 1995), pero para el caso de este trabajo se decidió denominarlos como minerales de escoria por simplicidad en el manejo de la información. Pese a que el hábito mineral de estas fases de escoria es poco característico, los rasgos ópticos como pleocroísmo, relieve, color de birrefringencia y extinción, llevan a plantear que estos minerales artificiales tendrían semejanza con el grupo de los inosilicatos, específicamente piroxenos, y de acuerdo al análisis de QEMSCAN y procesamiento estadístico, las escorias podrían subdividirse en 2 tipos: cálcica y férrica. Esta última aseveración es reforzada con la técnica SEM, que permite distinguir un hábito, vista en BSE, y espectro EDS característicos para cada fase, y dado que la escoria cálcica se observa con mayor cristalinidad, se habría formado a partir del fundido antes que

la escoria férrica, cuya textura de relleno de espacios permite interpretar que se formaría en una etapa posterior del enfriamiento.

Tal como se adelantó en el capítulo de marco teórico, diversos estudios sobre escoria caracterizan dentro de sus fases principales minerales como fayalita (Fe_2SiO_4) y otros del grupo del olivino, describiéndose hábitos principalmente esqueléticos y también plumosos (Parsons y otros, 2001; Devič y Marčeta, 2007; Mihailova y Mehandjiev, 2010; Kierczak y Pietranik, 2011), utilizando técnicas como SEM y difracción de rayos X para argumentar la interpretación, atribuyendo estos cristales a un origen industrial y no a procesos geológicos naturales.

Para el caso de las escorias estudiadas en Panulcillo, las clasificadas como tipo férrica podrían tener similitudes con las descripciones de estos autores, pues presentan una textura esquelética o tipo helecho y una señal EDS considerable de Fe, Si y O. Mientras que, para el caso de la escoria cálcica, se podría realizar una analogía con lo que algunos autores han clasificado principalmente como piroxenos, tales como hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) (Manasse y Mellini, 2002; Piatak y Seal, 2010), diópsido (CaMgSiO_3) y en menor medida clinoferrosilita (FeSiO_3) (Nazer y otros, 2016a; Piatak y otros, 2015), observándose formas tabulares como las descritas por los autores, y espectros EDS que se asemejan a los piroxenos mencionados, con altas intensidades de Ca, Fe, Si y O, además de propiedades ópticas en microscopio. Sin embargo, las fórmulas empíricas para las escorias cálcica y férrica de este trabajo indican la presencia de otros elementos adicionales a los minerales descritos en bibliografía, por lo que no se consideró correcto clasificarlos dentro de ellos, pues se trata de fases formadas artificialmente. Cabe destacar que estas similitudes y diferencias de las escorias de Panulcillo con caracterizaciones de trabajos anteriores fueron comparadas no solamente con desechos de fundición del Cu, sino también de otros metales, y en cada una de estas investigaciones la variación en las proporciones químicas tanto en roca total como en las fases minerales puede ser considerable, por lo que es imprescindible un estudio del depósito de escoria en específico si se desea utilizar para una aplicación de cualquier tipo, para conocer las propiedades físicas y químicas que se deben considerar, o bien si se desea diseñar un proceso de recuperación metálica con interés económico, para implementar un desarrollo metalúrgico eficiente, y sin pérdidas o estancamientos que aumenten los costos y/o disminuyan las ganancias.

Las diferencias en el hábito y crecimiento cristalino pueden estar dadas por variaciones dentro del horno de fundición, como lo son la disponibilidad de elementos, la tasa de enfriamiento

(Kierczak y Pietranik, 2011), así como también la presencia de masas de sílice masiva, agua o aire con la subsecuente formación de vesículas, que limitan el espacio disponible para la nucleación, además del agotamiento progresivo de los cationes disponibles en el fundido. De acuerdo a lo observado por Piatak y otros (2004), el desarrollo cristalino observado en las escorias de Panulcillo indicaría que la escoria se enfriaba paulatinamente con el aire, a diferencia de lo señalado por los autores para hornos de fundición con enfriamiento de agua, donde se observan texturas masivas asociado a un descenso más abrupto de la temperatura.

Además, dentro de los cortes con minerales de escoria en abundancia, se observan cúmulos de cristales de cuarzo muy quebrados y amalgamados dentro de vesículas que varían su diámetro y forma. El análisis SEM permitió distinguir, por una parte, que el cuarzo está unido con otros por sílice masiva con impurezas de Ca, Fe, y Mg, principalmente, por lo que podría tratarse de una contaminación con una mezcla antropogénica (cal, cemento, entre otros materiales), y por otra parte es posible interpretar esos *peaks* de elementos como la formación de vidrio de escoria con impurezas metálicas, producida por el enfriamiento del fundido silicatado restante, luego de haber cristalizado las partículas de escoria cálcica y férrica. Así, la sílice residual se habría acumulado en espacios que podrían haber sido generados por la presencia de burbujas de aire, lo cual se interpreta a partir de las formas redondeadas remanentes que se observan tanto en muestras de mano como en cortes pulidos.

Por otra parte, en el corte E-08 se constató la presencia de calcita relleno de espacios abiertos, como fracturas y vesículas, por lo que se podría atribuir su origen a un proceso secundario, posterior al proceso metalúrgico de fundición, por lixiviación de Ca desde la mineralogía disponible, principalmente desde la fase de escoria y plagioclasa cálcica, precipitando calcita posteriormente en intersticios por saturación de esta en un fluido. Trabajos en escorias del hierro y acero (Kasina y otros, 2015; Piatak y otros, 2019) reconocen la presencia de calcita secundaria, es decir, que habría precipitado posteriormente a la deposición de escoria, y que fue identificada por análisis de difracción de rayos X y SEM, aunque no describen ninguna textura asociada. Lo anterior es importante para la evaluación de este material como potencial para los experimentos de carbonatación, puesto que indica un cierto grado de reactividad de la escoria en condiciones ambientales. Yin (2015) también describe mineralogía asociada a meteorización de un depósito de escoria de Pb y Zn, reconociendo óxidos y carbonatos de Fe, Zn, Ca y Pb, lo que refuerza la idea

de siempre considerar las condiciones físicas y químicas a las que podrían estar sometiéndose los desechos de fundición.

Asimismo, las escorias con un contenido considerable de Ca, es decir, con más del 50% de minerales ricos en Ca o más del 20% en peso medido de este elemento, han sido utilizadas con éxito para experimentos de captura de CO₂ y precipitación de carbonatos (Huijgen y otros, 2005; Eloneva y otros, 2008; Said y otros, 2013; Lee y otros, 2016). Por lo tanto, en base al contenido de minerales de Ca, como escoria cálcica y plagioclasa, además de calcita secundaria, se determinó que la escoria de Panulcillo es útil como material para el experimento de captura de CO₂ atmosférico. Por otro lado, lo que también debe ser objeto de estudio es la liberación de otros elementos que pueden tener repercusiones medioambientales (As, Sb, Pb, Hg, V, Cr, entre otros), así como también el rol que podría tener la precipitación de minerales secundarios en la inmovilización de elementos nocivos para el entorno.

De acuerdo a lo observado en las escorias de este trabajo, además, se podría señalar que el material desde donde se realizaron los cortes E-01 y E-02, es decir, desde donde fue extraída la muestra Escoria#14, presentaría un potencial de recuperación de Cu, debido a la presencia de sulfuros con ese metal en una proporción considerable. No obstante, el aspecto observado en terreno del material desde fueron extraídos estos cortes es distinto a escala del depósito, representado por los cortes con fases de escoria. En efecto, para el caso de las otras muestras (Escoria#15, #16 y #17), si bien se observan gotas de Cu a escala de micrones, estas siempre son rodeadas por el material silicatado fundido, por lo que es muy probable que el proceso de recuperación tenga costos operacionales muy elevados. Estas gotas han sido identificadas por otros autores (Wang y otros, 2013; Addis y otros, 2015), y se interpretan como residuos del eje o mata en la escoria, con composiciones similares a sulfuros como bornita y calcopirita, lo que coincide en esta memoria con lo medido en cortes de Panulcillo mediante SEM-EDS.

En cuanto a la mineralogía observada en La Cocinera, una de las grandes diferencias con Panulcillo, salvo lo observado localmente en el corte E-02, es la presencia de pirita, además de yeso como fase secundaria. Al igual que en la zona de estudio de este trabajo, una parte del Ca podría provenir desde la fase de escoria rica en Ca, pero también es necesario considerar la mineralogía de skarn en Tranque 2 y Tranque 3, que podría sufrir lixiviación de iones Ca²⁺ por la acción de aguas meteóricas, dando como resultado un fluido saturado que migra hacia las zonas porosas y permeables del depósito, precipitando sulfatos cálcicos como el yeso y, probablemente

en una proporción menor, carbonatos. Además, en el análisis QEMSCAN de La Cocinera se observaron partículas aisladas de pirita con bordes alterados a sulfatos como alunita o jarosita, lo que indicaría que una parte del S de su estructura se consumió en la formación de estas fases secundarias, pero también otra parte pudo haber sido lixiviada por aguas meteóricas. La descomposición de pirita también habría acidificado este fluido por la formación de H_2SO_4 , y si la neutralización del fluido cuando éste circula es lenta, podría haberse visto favorecida la precipitación de yeso por sobre calcita al haber abundancia de iones sulfato.

Kasina y otros (2015) identifican yeso en escorias de hierro y acero recubriendo en finas capas a las partículas, lo que coincide con una menor eficiencia de la carbonatación relativo a las muestras sin yeso observado, y por tanto un posible efecto negativo sobre la captura de CO_2 atmosférico. No obstante, si la precipitación de sulfatos ocurrió efectivamente dentro del tranque, la escoria del procesamiento de Cu tendría características aptas para remediar el pH de aguas ácidas, lo que podría tener altos beneficios, tanto económicos como ambientales, en el manejo de residuos de tales características de algunas industrias o plantas de procesamiento mineral. Asimismo, se necesita conocer el grado de interacción de los depósitos de relaves con los de escoria, que podrían afectar positiva o negativamente a la aplicación de los desechos de fundición con fines de remediación ambiental, dependiendo de los elementos que pudiese aportar el tranque durante los procesos exógenos.

Debido a que en este caso los pulidos transparentes fueron realizados a partir de briquetas del polvo del tranque, y no de muestras de escoria, no es preciso interpretar el arreglo textural o el relleno de espacios dentro de cada muestra. Sin embargo, de acuerdo a la mineralogía y su ocurrencia observada en La Cocinera y Panulcillo, incluyendo carbonatos y óxidos secundarios, es suficiente para afirmar que ocurre alteración en los depósitos de escoria posterior al enfriamiento del fundido metalúrgico, y es probable que las fases presentes en el depósito y su proporción tengan un rol condicionante para los minerales de alteración que se forman durante la interacción de la escoria con el ambiente. Adicionalmente, el tiempo de establecimiento del depósito de escoria podría incrementar la proporción de la mineralogía de alteración, considerando que para el caso de Panulcillo el periodo de exposición del material al intemperismo es de al menos 100 años (Gandarillas, 1915).

6.2. Reclasificación de Análisis QEMSCAN

La descripción, clasificación y cuantificación más detallada de la mineralogía de escoria en este trabajo, fue posible utilizando el análisis QEMSCAN como complemento a la observación en microscopio óptico. No obstante, en un principio la base de datos mineralógica debió ser modificada debido a su incapacidad de clasificar las fases de escoria, lo que ha sido abordado con diferentes metodologías en trabajos anteriores. Williamson y otros (2013) editaron el protocolo de identificación de especies o SIP original, para caracterizar muestras de material particulado PM10, complementando un solo archivo con las distintas bases de datos que ofrece QEMSCAN, mientras que Santoro y otros (2014) modificaron el archivo SIP para describir y cuantificar la mineralogía de sondajes, mediante el ingreso de minerales de interés en su estudio que no estaban incluidos, cuyas composiciones químicas fueron copiadas desde una base de datos mineralógica en línea.

En el caso de esta memoria, la jerarquización estadística de los datos de cada pixel, de acuerdo a los resultados de este trabajo, parecería ser una solución confiable para reducir al mínimo el error de identificación del equipo QEMSCAN, y al mismo tiempo permite una clasificación de las fases inicialmente no reconocidas. Si bien se proponen semejanzas de las fases de escoria con minerales primarios, la génesis de las primeras implica la incorporación en mayor o menor medida, dentro de sus fórmulas químicas, de los elementos disponibles en el fundido antropogénico, por lo que sus *peak* de intensidad pueden estar fuera de los rangos de valores establecidos originalmente dentro del archivo SIP para los minerales formados naturalmente.

A pesar de que la separación del *cluster* CL14 en escoria cálcica y férrica, apoyada por el análisis SEM, implicó la cuantificación de ambas fases, se debe precisar que el límite de Ca y Fe para cada caso fue designado de forma arbitraria, procurando representar rangos de intensidades claramente definidos, por lo que podría ser una de las fuentes de error a la hora de introducir en un modelamiento las proporciones obtenidas para cada fase de escoria. Además, se incluyen dentro de estos *clusters* otros minerales silicatados de composición muy similar pero que abarcaban poca superficie dentro del corte, como lo son las micas (biotita, muscovita), epidota, clorita y anfíboles, que aunque intentaron ser aislados de la fase de escoria en QEMSCAN, aparentemente fueron clasificados de manera conjunta en el análisis estadístico con lenguaje R, por sus similitudes en proporciones atómicas, pero se conoce la presencia efectiva de algunos de ellos por separado gracias a la descripción realizada en microscopio óptico (ver Anexo I). La elaboración de esta técnica aplicada para la caracterización de escoria es también un resultado novedoso presentado en

esta memoria, y puede ser aplicada para otros materiales con mineralogía obtenida por procesos antrópicos, en el caso de que existan dificultades en su identificación. En el caso específico de este trabajo, la reclasificación fue de utilidad para reconocer que existe una alta cantidad de fases de escoria rica en Ca, y también para realizar el modelamiento en PHREEQC del experimento de captura de CO₂, pues los parámetros de cinética y superficie específica fueron calculados utilizando como base, la proporción mineralógica de los cortes entregada por QEMSCAN, cuyo archivo de identificación fue modificado de acuerdo a los resultados de la reclasificación en RStudio.

6.3. Resultados de Experimento

De acuerdo al análisis ICP-OES, detallado en el capítulo anterior, las aguas de las botellas del experimento filtradas en la fecha respectiva, presentan una tendencia creciente en las concentraciones de Ca, salvo en los casos de Escoria#16(a), donde el patrón es inverso. Esto muestra una disolución efectiva de este catión en las condiciones establecidas preliminarmente, y la tendencia opuesta observada puede deberse a la precipitación temprana de una fase mineral con tal elemento. Para las muestras con agua de mar, los elementos analizados y las concentraciones respectivas de estas en cuanto a promedios y máximos fueron comparados con la composición promedio del agua de mar descrita por Nordstrom y otros (1979), resumiéndose este paso en la Tabla 6.1 con los elementos que muestran una variación considerable a lo largo del experimento. En cuanto al Ca, los valores obtenidos en el experimento de preparaciones con agua de mar alcanzaron un valor máximo de 695,95 mg/L, cerca de un 70% más que el contenido de Ca promedio en ese ambiente, de 412,3 mg/L (Nordstrom y otros, 1979), mientras que en el agua destilada, que comienza con una concentración de Ca nula, este alcanza un umbral de 71,73 mg/L, por lo que preliminarmente se cumpliría el objetivo de incorporar en solución a este elemento, representando el caso con agua de mar una alternativa más efectiva, económica y sustentable para ajustar experimentos que pudiesen realizarse a futuro. Entonces, la diferencia de extracción de Ca entre grupos de muestras tendría múltiples causas, incluyéndose el grado de cristalinidad de la escoria (Lee y otros, 2016), que en el caso de este experimento podría haber dificultado su disolución, pues en microscopio óptico se constató una alta proporción cristalina, evidenciada en hábitos definidos y propiedades ópticas como pleocroísmo y extinción, lo que podría limitar la disponibilidad y reactividad de las partículas y/o minerales que contienen Ca.

Tabla 6.1: Comparación de concentraciones máximas (mg/L) en botellas con agua de mar del experimento con promedios de Nordstrom y otros (1979), además de las concentraciones máximas en agua destilada.

mg/L	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	As	Cu	Ba
Máximo agua de mar experimento	695,95	434,48	1.046,37	14.563,28	4,75	0,06	inf 0,03	0,1	0,26
Promedio agua de mar (Nordstrom y otros, 1979)	412,3	399,1	1.291,8	10.768	4,28	0,002	0,004	0,0007	0,02
Diferencia experimento respecto a promedio	283,65	35,7	-245,43	3.795,28	0,47	0,058	inf 0,03	0,0993	0,24
Máximo agua destilada experimento	71,73	1.148,36	9,41	26,11	4,02	0,49	0,15	0,48	0,65

Además, si durante el experimento ocurre la precipitación de fases secundarias, y estas precipitan recubriendo los granos de escoria, la tasa de disolución disminuirá considerablemente al reducirse la superficie reactiva (Huijgen y otros, 2005). De todos modos, la disponibilidad de Ca en la escoria de Panulcillo podría representar un punto de interés para aplicaciones en la fabricación de materiales como el hormigón y mortero de cemento, pues numerosos trabajos han demostrado mejoras en las propiedades de estos materiales al reemplazar parcialmente la mezcla con escoria de Cu, con resultados positivos incluso en estudios realizados en desechos de fundición de Chile (Oyarzún, 2013; Nazer y otros, 2016b; Pavez y otros, 2019). Asimismo, podría probarse su efecto en el reemplazo por cal en la agricultura, con el fin de mejorar los suelos que lo requieran, considerando que la mayoría de los elementos tóxicos están ausentes o en concentraciones muy por debajo de las normas establecidas, salvo el As por una leve diferencia, que podría ser inocuo también si se consigue su inmovilización.

La concentración máxima de K que se observa en la Tabla 6.1, por su parte, es casi 3 veces mayor a la del promedio en agua de mar, y este enriquecimiento podría estar asociado a la lixiviación desde las partículas de escoria, puesto que no se observó durante la caracterización en microscopio y técnicas computarizadas, algún mineral adicional cuya proporción en el material y composición química pudiesen aportar las altas concentraciones reconocidas. En efecto, la escoria férrea de Panulcillo presenta una señal de K importante y claramente identificada en SEM. Otros elementos mayores que presentan un alza, como el Na, Si y Al, pueden estar asociados también a la disolución de fases de escoria, pero además de plagioclasa. Asimismo, un elemento traza como

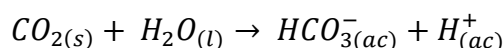
el Cu presenta un valor máximo que es muy superior a lo informado para el agua de mar por Nordstrom y otros (1979), cuyas fuentes podrían ser la lixiviación de gotas de eje o mata. Por otra parte, se puede notar en la Tabla 6.1 que el Mg es el único elemento cuyo valor máximo es un 19% inferior al promedio en agua de mar, por lo que este elemento podría estar incluyéndose en la estructura de alguna fase secundaria que precipita durante el experimento. En cuanto a los patrones decrecientes de Ca, Mg, Na, Si y Al observados en las aguas de botellas de Escoria#16(a), contrarios a la tendencia ascendente de las otras 15 muestras, podría explicarse por la precipitación de esmectitas que hayan incorporado los cationes mencionados en su estructura.

Por otro lado, las concentraciones bajo el límite de detección de Ti, Zn, Pb, Cr y Co indicarían escasa lixiviación de metales considerados como peligrosos al estar expuestos a una meteorización química contemporánea, lo que permitiría el uso seguro de esta escoria de Cu, a diferencia de escorias en otros contextos geológicos que representan un mayor riesgo ambiental (Kierczak y otros, 2013). Esto es consistente con los estudios previos en desechos de fundición de Fe y acero, donde se indica que en presencia de escoria los metales tóxicos podrían ser incluso estabilizados mediante procesos como la carbonatación hasta cierto punto (Branca y Colla, 2012; Choi y Shin, 2019).

En cuanto a la presencia de As en Escoria#15 y Escoria#17, la concentración máxima es sólo 0,05 mg/L superior al límite establecido para las aguas de riego en la Norma chilena oficial NCh1333, y su origen estaría ligado a la lixiviación de este elemento de minerales que podrían estar presentes como enargita (Cu_3AsS_4) o tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Sin embargo, si el As no presenta precipitación en fases secundarias, existe evidencia de leve movilidad de algunos metales pesados desde las escorias (Parsons y otros, 2001; Lottermoser, 2002), y por lo tanto se necesita mayor investigación para determinar las condiciones en las que el As puede ser inmovilizado, en el caso de existir compromiso con cursos de agua y/o terrenos agrícolas cercanos, una situación común en depósitos históricos de escoria o relaves de las zonas central y norte de Chile. Tangviroon y otros (2020), utilizando cemento de escoria, es decir, una mezcla de cemento Portland y escoria de acero, afirman a partir de sus resultados experimentales que el As reduce su concentración en lixiviados de suelo limoso, atribuyéndolo al aumento significativo de los iones Ca^{2+} en solución, interpretando dos mecanismos principales de inmovilización. El primero corresponde a la adsorción del As en hidróxidos de Fe y Al, y el segundo mediante la precipitación conjunta con calcita (CaCO_3), ambos métodos en condiciones de pH cercano a 10.

En cuanto a las mediciones de pH, éstas muestran una tendencia hacia un pH menos ácido los primeros 50 días, a excepción de las aguas de Escoria#15, que alcanza este efecto recién en la medición al día 75 (muestra EX3). Si bien se disminuye la concentración de protones, el rango sigue siendo de forma predominante el levemente ácido, lo que representa condiciones poco favorables para la precipitación de calcita, sin embargo, la acidificación durante la extracción de Ca en escoria es un efecto ya observado en trabajos anteriores (Crouzet y otros, 2017), y no implica que no haya precipitado ningún carbonato.

Fritz y otros (2013) utilizan hidróxido de Ca en solución como reactivo de su experimento de carbonatación, y señalan que la caída de pH ocurre rápidamente luego de disminuir la disolución de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que libera iones OH^- que compensan inicialmente la caída del pH, pero luego continúa la liberación de H^+ por la disolución de CO_2 presente en el reactor, ocurriendo inclusive fracturas en la calcita ya precipitada debido a la acidificación, pero serían a escala muy reducida. En consecuencia, si la escoria de Panulcillo aporta Ca a una tasa menor de la que ocurre la precipitación de calcita u otra fase mineral, entonces la carbonatación se vería afectada por una caída en el pH, al seguir disolviéndose el CO_2 y liberándose protones en la reacción:



Entonces, debido a que la primera muestra de agua medida desde cada botella corresponde al resultado de los primeros 25 días del experimento, es posible que esta acidificación de base observada haya ocurrido en una etapa más temprana, y por lo tanto se debe estudiar más en profundidad el comportamiento de la escoria y el fluido durante los primeros días del experimento, con el fin de ajustar los modelamientos y definir una solución lo más eficiente y económica posible para solucionar la caída del pH. Otra razón no descartable podría corresponder a un error de calibración del *pH meter*, lo que podría estar sobrevalorando el valor ácido, pero aun así es evidente que no se conserva un ambiente alcalino propicio para la saturación del fluido y la consiguiente precipitación de carbonatos.

Los resultados de ICP-OES se asemejan a los calculados con PHREEQC sólo en algunos periodos acotados del experimento, y en otros casos las diferencias en concentraciones representan varios órdenes de magnitud. Esto se puede deber a las diversas fuentes de error que comprendió el modelamiento de las condiciones más óptimas para el experimento, y por ende que pueden influir en las cantidades esperadas para cada elemento. En cuanto al archivo de entrada, se asume que el fluido mantiene su pH constante, y se divide en 3 ambientes de reacción. Se insertaron, por otra

parte, fórmulas para las escorias definidas en este trabajo, tipo I y II (cálcica y férrica, respectivamente), tomando como base la mediana estadística de los elementos detectados con SEM-EDS, que, si bien identifica los elementos presentes, no es el método más exacto para cuantificarlos. Además, por la inexistencia de parámetros cinéticos de las escorias, se utilizaron en su reemplazo los del diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), por la similitud en sus propiedades ópticas y fórmula empírica.

Asimismo, el cálculo de superficie específica mediante análisis BET fue realizado utilizando masa y volumen de 1 mol del piroxeno mencionado, es decir, se considera que escoria y diópsido presentan la misma densidad. También se asumió que tanto el volumen del polvo de escoria, como la superficie de cada partícula dentro de este, reaccionan en su totalidad con el agua.

La obtención de valores de densidad, constantes de equilibrio y parámetros de cinética de las fases de escoria permitirán conocer con mayor seguridad el comportamiento de este material en las condiciones determinadas, además de permitir un ajuste con mayor precisión de las condiciones óptimas para diseñar un experimento de precipitación de carbonatos. Además, es necesario realizar mediciones con otras técnicas para cuantificar con mayor exactitud la fórmula química más representativa de las escorias, esperando que, de este modo, los valores esperados y los obtenidos luego de un experimento tengan aún más precisión.

Como se mencionó en la sección anterior, los puntos medidos con SEM-EDS del polvo de escoria residual en cada botella, representan en su mayoría una señal con gran influencia de las escorias estudiadas, además de relictos de óxidos e hidróxidos de Fe, y en menor medida gotas ricas en Cu. Por otra parte, en cuanto a las fases posiblemente precipitadas durante el experimento, se observaron *spots* con una proporción atómica mayor de Ca y Fe, localizados en los bordes de las partículas formando capas muy finas, pero sin un hábito cristalino definido. También se identifica en esos puntos una señal reducida de Si y Al, por lo que podría haber fases distintas implicadas, incluyendo las de escoria, de acuerdo a la extensión superficial sobre la cual incide la diferencia de potencial, entre las que pueden destacar carbonatos como calcita, siderita o dolomita, óxidos y/o hidróxidos de Fe-Mn, o bien sílice masiva. En ese sentido, existen versiones contrastantes en trabajos anteriores sobre el avance de la carbonatación. Huijgen y otros (2005) señalan en sus resultados que ocurre una precipitación de carbonatos sólo en los bordes de las partículas de escoria y no en la matriz, con capas de sílice en los granos residuales sin carbonatación, mientras que Pan y otros (2013) reportan sólo precipitación de calcita en bordes de

partículas de escoria. Por el contrario, Ragipani y otros (2019) observan en su experimento que la precipitación ocurre principalmente en la matriz de la escoria, y corresponde a un aglomerado de sílice y calcita más que a capas independientes de cada fase.

De acuerdo a lo recabado en el presente trabajo, tomando como base al análisis SEM, si las zonas más brillantes que se observan en los bordes de granos de escoria corresponden efectivamente a carbonatos y/o silicatos, el resultado del experimento se interpreta como un complemento de los trabajos mencionados, pues se encontrarían minerales precipitados en bordes de las partículas de escoria y, adicionalmente, de forma previa en el capítulo 3 se identificó calcita rellenando espacios. Además, las señales EDS de Si, Al e incluso de Fe podrían corresponder a silicatos que precipitan en conjunto con, posiblemente, calcita y/o algún carbonato con impurezas de Fe y Si, o bien la superficie del punto medido abarca parte de escoria cálcica o férrica, dependiendo del caso, ya sea adyacente o debajo del precipitado, considerando que la diferencia de potencial incide sobre una muestra de polvo de escoria que no está pulida.

Adicionalmente, se realizó una titulación ácido-base sobre muestras puras de calcita y cuarzo, con el fin de evaluar este método como indicador de la presencia de carbonatos, pues si la neutralización no ocurre, es probable que tenga como motivo la existencia de fases que lo impidan. Al agregar el ácido y base fuertes sobre las muestras y luego el indicador de fenolftaleína, la solución en la calcita pura adquirió una fuerte tonalidad rosada, mientras que en el cuarzo es incolora, interpretándose que en el primer caso la neutralización no ocurrió. Entonces, como la muestra corresponde a calcita en su totalidad, este mineral sería el responsable de la persistencia de un pH básico, demostrándose así la fiabilidad de este método para detectar la presencia de carbonatos. Luego, el mismo procedimiento fue aplicado a los sólidos filtrados de escoria en las botellas del experimento.

Debido a la dificultad de ordenar la intensidad de la tonalidad rosada en las distintas muestras utilizando sólo la percepción visual, se observaron las muestras con microscopio óptico, y se tomaron capturas de pantalla de cada una de ellas. Kim y otros (2015) demuestran una buena correlación entre indicadores de pH y la composición de colores promedio en el modelo RGB, en particular, la fenolftaleína en su rango de pH (8,3-11) se desplaza por el campo del rojo. Asimismo, Beycioğlu y otros (2017) concluyen que, a partir del porcentaje de rojo en la composición promedio RGB de una imagen, el aumento de este valor coincide con un aumento de pH cuando se utiliza fenolftaleína como indicador en titulaciones ácido-base.

A partir de lo anterior, se procesaron las imágenes del microscopio óptico con el objetivo de obtener un valor del modelo RGB representativo de cada muestra, para calcular así el porcentaje medio de rojo (%R_m). Al graficar la intensidad de rojo promedio respectiva para cada grupo de escorias, se observa en la gran mayoría de los casos que los sólidos del experimento presentan un porcentaje mayor de rojo al del polvo de escoria no utilizado en este. Por lo tanto, y tomando en consideración el significado del aumento de la coloración rojiza, se interpreta desde este método que en la mayoría de las muestras del experimento existe una fase precipitada durante su duración, y que contribuiría a revertir la neutralización hacia condiciones más básicas, específicamente la formación de carbonatos como la calcita.

Si se considera el porcentaje de rojo medio de la calcita pura como una abundancia de 100% de carbonatos, las muestras de polvo de escoria que no pasaron por el experimento presentarían entre un 12 a 27% de estos minerales, muy por sobre el 0,05% máximo de calcita analizado en QEMSCAN, por lo que podría haber una subestimación de la cantidad de carbonato. Una razón para lo anterior podría ser por el muy reducido tamaño del precipitado y la resolución de QEMSCAN, que tendría una superficie por pixel muy grande para la correcta cuantificación.

En el caso de La Cocinera, la presencia de sulfatos de Ca rellenando espacios podría explicarse por la interacción de este catión al ser lixiviado desde la escoria, y los iones sulfato podrían originarse por la presencia de ácido sulfúrico asociado a la meteorización química de piritita, mineral que sí fue reconocido en este sector mediante SEM, y que aportaría a la acidez característica del tranque. Adicionalmente, la escoria de La Cocinera está rodeada por relaves sin ninguna barrera impermeable que los separe, por lo que la circulación de fluidos podría condicionar la situación física y química inicial, sobre todo por el posible aporte de cationes y aniones desde los relaves, que den lugar en la escoria a fases no presentes en Panulcillo, como podría ser el caso del yeso, por lo que un modelamiento de los procesos físicos y químicos que ocurren dentro del tranque de relaves contribuiría a la comprensión de estas diferencias. Del mismo modo, las potenciales aplicaciones que puede tener la escoria de La Cocinera deben ser evaluadas considerando las limitaciones o mejoras que implicarían la adición o lixiviación de ciertos elementos, que pueden modificar las propiedades físicas y químicas de los desechos de fundición.

En cuanto a un experimento de captura de CO₂ atmosférico con la escoria del tranque, la condición de acidez aportada por el relave es algo que no se observa en Panulcillo, por lo que una remediación del drenaje ácido minero asociado a La Cocinera, utilizando las escorias del sector,

podría ser una potencial aplicación de tipo ambiental más adecuada para el caso. De acuerdo al trabajo de Klinck y otros (2002), las aguas de La Cocinera presentan un pH entre 3 y 4 en canales de drenaje, por lo tanto, si se presenta escoria con un contenido considerable de Ca dentro del tranque, se podría inducir la liberación de este elemento a una solución, para contribuir a la remediación del drenaje ácido mediante su alcalinización, ya sea por la precipitación de carbonatos o por la formación de Ca(OH)_2 . Name y Sheridan (2014) determinaron que la escoria del acero, con proporciones similares a la escoria de Cu, puede contribuir a aumentar el pH del drenaje minero, además de inducir la reducción de hierro y sulfatos en solución mediante la precipitación de fases secundarias. Con los antecedentes anteriores, es necesario estudiar si es posible realizar esta aplicación en el caso de una escoria de Cu como la de La Cocinera.

En resumen, en este trabajo se ha demostrado que la escoria de Panulcillo presenta potencial para su uso como reservorio de CO_2 atmosférico, mediante la precipitación de carbonatos con un método desarrollado en base a la caracterización química y mineralógica de la escoria, junto con el ajuste de un fluido en condiciones físicas y químicas específicas que interacciona con el material. Además, el uso de agua de mar estaría disminuyendo los costos del uso de reactivos y de la extracción desde zonas con prolongadas sequías. Sin embargo, estos resultados se han obtenido a nivel del laboratorio, y para extrapolarlo a una escala de planta piloto, es necesario optimizar los pasos desde la caracterización de la escoria, además del aumento del volumen de reactores hasta 50 L y la optimización de los gastos de energía. Los mayores desafíos del traspaso al próximo nivel de desenvolvimiento tecnológico son evitar el significativo molido mecánico de la escoria y la ejecución del ciclo tecnológico sin calentamiento adicional. El no cumplimiento de ambos requisitos puede ralentizar significativamente la duración de las reacciones de disolución, pero por otro lado estos procesos aumentan los costos por su gasto energético. Otro problema que debe resolverse es la determinación de los campos de estabilidad de los minerales arcillosos y los carbonatos en función del pH. La Tabla 6.2 resume las consideraciones que deberían tomarse para potenciar el desarrollo de una tecnología de captura de CO_2 atmosférico utilizando la escoria de Panulcillo y también de otros depósitos de desechos metalúrgicos similares.

Tabla 6.2: Consideraciones para futuros estudios de aplicación de escorias como reservorio de CO₂ atmosférico.

Temática	Consideraciones
Caracterización Químico-Mineralógica	-Analizar escorias utilizando técnicas como difracción y/o fluorescencia de rayos X, o microsonda (EPMA), para mejorar la precisión de las fórmulas empíricas y la cuantificación de cada fase. -Aumentar la masa de escoria procesada en cada reactor hasta al menos 2 kg para aplicar los métodos analíticos cuantitativos. -Aplicar métodos para la cuantificación específica de carbonatos, como el de carbono total con el analizador LECO.
Modelamiento de captura de CO₂ atmosférico	-Determinar constantes químicas y densidad de los minerales artificiales. -Ajustar con mayor exactitud los parámetros más críticos para la precipitación de carbonatos de acuerdo a este trabajo y los anteriores: temperatura, tamaño y área reactiva de partículas, pH, tiempo de reacción y razón líquido/sólido. -Diseñar metodologías para inhibir o limitar la precipitación de fases secundarias que pueden disminuir la eficiencia de carbonatación, previa identificación en la caracterización de la escoria.
Pre-tratamiento de escoria producida actualmente	-Propiciar la reducción de tamaño de las partículas de escoria, utilizando procesos eficaces y económicos de molienda. -Estudiar cómo la ausencia de la molienda y el calentamiento adicional pueden afectar el tiempo de disolución óptima. -Separar los carbonatos puros de la escoria, e incluir una posible modificación de la tecnología para la obtención de cal. -Trabajar la inclusión del proceso tecnológico desarrollado en los ciclos de operación de una planta metalúrgica, con el fin de contribuir a una producción libre de residuos.

7. CONCLUSIÓN

El principal objetivo para este trabajo fue evaluar el potencial de las escorias de cobre del sector Panulcillo para la captura de CO₂ atmosférico, mediante la precipitación de carbonatos, para lo cual primero se caracterizaron las muestras recolectadas en terreno. De acuerdo a lo observado en microscopio óptico, integrado con los análisis QEMSCAN y SEM, se pudo constatar la predominancia de fases sintéticas de escoria, es decir, que se formaron durante el enfriamiento luego de haber sido fundida la roca y extraída la mena, y su composición puede dividirse en 2 tipos principales: cálcica y férrica. Además, la presencia de calcita en espacios entre las fases de escoria permitió interpretar una posible precipitación post-enfriamiento del fundido, por lo que se llevó a cabo el cálculo de los valores óptimos para un experimento de captura de CO₂ atmosférico mediante el modelamiento geoquímico en PHREEQC, siendo las condiciones más adecuadas y viables un pH = 8, temperatura de 40°C, razón escoria/agua = 10, y 20 a 40 días de tiempo de reacción. Posteriormente, se procedió a ejecutar el experimento en 6 meses bajo los parámetros físico-químicos establecidos, dentro de los que se realizaron 5 filtraciones de muestras.

El análisis ICP-OES en aguas filtradas del experimento, en la mayoría de los casos muestra un aumento en las concentraciones de Ca a medida que transcurre el tiempo del experimento, elemento de interés para la precipitación de carbonatos, además de una gran abundancia de K en solución, por lo que se interpreta que la escoria sería fuente de Ca y K para el fluido en la medida que su superficie reactiva permanezca activa, y por tanto la calcita encontrada previamente podría ser resultado de disolución y precipitación *in situ*. El análisis SEM-EDS, por su parte, muestra algunos bordes de partículas de escoria con una señal y tonos de gris diferentes a los definidos para los desechos de fundición, por lo que complementado con ICP-OES, podrían atribuirse a minerales secundarios como carbonatos o arcillas, cuya identificación se ve limitada por el aspecto masivo y tamaño micrométrico. No obstante, la prueba de titulación ácido-base realizada a los sólidos filtrados del experimento evidenció la potencial precipitación de carbonatos durante sus 6 meses de ocurrencia, al mantenerse en un grado mayor la coloración del indicador de pH básico, respecto al polvo de escoria no sometido al experimento, sobre todo en las botellas donde se utilizó agua de mar. En ese sentido, es necesario un análisis con microscopía de mayor resolución, en busca de hábitos cristalinos característicos, o bien otra técnica como la difracción o fluorescencia de rayos X para diferenciar las fases presentes con más precisión. Otra alternativa para medir los carbonatos

presentes puede ser con el método de combustión seca para medir carbono, como el utilizado por el analizador LECO.

De acuerdo a las investigaciones de las últimas décadas, se ha demostrado que las escorias, ya sean de Fe, Cu u otro elemento de interés, pueden tener aplicaciones que resultan un beneficio en cuanto al empleo de este material, contribuyendo a la economía circular. En Chile, pese a ser un país minero, y por ende con numerosos y grandes depósitos de escoria, el estudio de estos se ha incrementado sólo en la última década. Los resultados obtenidos en este trabajo, respecto a la captura de CO₂ atmosférico, tienen algunas similitudes con el modelamiento geoquímico previo y, considerando las posibles fuentes de error descritas en el capítulo anterior, en la medida que las escorias sean estudiadas con más detalle, se podrán ajustar los parámetros de entrada hacia condiciones mucho más adecuadas para que futuros experimentos tengan una productividad mucho más alta.

La minimización de fuentes de error mediante la determinación de ajuste de formula empírica, constantes de equilibrio, densidades y parámetros cinéticos de las fases de escoria permitirán una mayor precisión en las concentraciones esperadas. No obstante, se ha demostrado que la escoria de Panulcillo tiene capacidad de liberar Ca desde su estructura en condiciones atmosféricas levemente modificadas, por lo que se recomienda estudiar la efectividad de sus aplicaciones en diversos rubros, ya sea para mejorar la calidad de materiales de construcción, contribuir a la recuperación y mejoramiento de suelos en la agricultura, o bien para disminuir el impacto de los procesos industriales, sean mineros o no, que liberan elementos nocivos para el medioambiente. Asimismo, el agua de mar se presenta como una alternativa más sustentable y económica para llevar a cabo experimentos de carbonatación, observándose tendencias positivas similares o mejores a las preparaciones con agua destilada y pH modificado, en lo que respecta a elementos como el Ca.

Es importante, sin embargo, aumentar la base de datos con características de diversos depósitos previo a diseñar una metodología a escala piloto, para cualquier tipo de aplicación que se desee realizar, así como también evaluar los costos involucrados que tendría la implementación de tal propuesta, debido a que cada yacimiento presenta unidades litológicas, alteraciones y mineralización que pueden llegar a ser contrastantes, y dependiendo de las características físicas y químicas de las escorias resultantes del proceso pirometalúrgico, se deben evaluar las posibles aplicaciones de ese material de acuerdo a los recursos disponibles.

REFERENCIAS

- AARABI-KARASGANI, M.; RASHCHI, F.; MOSTOUFI, N. Y VAHIDI, E. 2010. Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid. *Hydrometallurgy*. Vol. **102** (1-4): 14-21.
- ADDIS, A.; ANGELINI, I.; NIMIS, P. Y ARTIOLI, G. 2015. Late Bronze Age copper smelting slags from Luserna (Trentino, Italy): Interpretation of the metallurgical process. *Archaeometry*. Vol. **58** (1): 96-114.
- AGUILAR, G.; RIQUELME, R.; MARTINOD, J. Y DARROZES, J. 2013. Rol del clima y la tectónica en la evolución geomorfológica de los Andes Semiáridos chilenos entre los 27-32°S. *Andean Geology*. Vol. **40** (1): 79-101.
- AZADI, M.; EDRAKI, M.; FARHANG, F. Y AHN, J. 2019. Opportunities for Mineral Carbonation in Australia's Mining Industry. *Sustainability*. Vol. **11** (5): 1.250.
- BARRA, R. 2006. Geología, alteración y mineralización del Prospecto de Cobre Atutema, IV Región, Chile. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 93 pp. Santiago de Chile.
- BARTON, M. Y JOHNSON, D. 2004. Footprints of Fe-oxide(-Cu-Au) systems. Conferencia de la Sociedad de Geólogos Económicos (SEG) 2004. Perth.
- BASU, S.; SEETHARAMAN, S. Y LAHIRI, A.K. 2010. Activity of ferric oxide in steelmaking slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol. **41** (2): 414-419.
- BEYCIOĞLU, A., ÇOMAK, B. Y AKÇAABAT, D. 2017. Evaluation of pH Value by Using Image Processing. *Acta Physica Polonica A*. Vol. **132** (3-II): 1.142-1.144.
- BOSCHI, C.; DALLAI, L.; DINI, A.; RUGGIERI, G. Y GIANELLI, G. 2009. Enhanced CO₂-mineral sequestration by cyclic hydraulic fracturing and Si-rich fluid infiltration into serpentinites at Malentrata (Tuscany, Italy). *Chemical Geology*. Vol. **265** (1-2): 209-226.
- BRANCA, T.A. Y COLLA, V. 2012. Possible uses of steelmaking slag in agriculture: an overview. Material Recycling – Trends and Perspectives (Achilias, D. editor). InTech: 335-356. Rijeka.
- CASTELLÓN, R. 2017. Geología del yacimiento Panulcillo, características geoquímicas y control estructural de cuerpos mineralizados. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería. Pontificia Universidad Católica de Chile, Escuela de Ingeniería (Inédito): 133 pp. Santiago de Chile.
- CHANG, E.; CHEN, C.; CHEN, Y.; PAN, S. Y CHIANG, P. 2011. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. **186** (1): 558-564.
- CHARRIER, R.; PINTO, L. Y RODRÍGUEZ, M. 2007. Tectonostratigraphic evolution of the Andean Orogen in Chile. The Geology of Chile. (Moreno, T. y Gibbons, W. editores). The Geological Society: 21-116. Londres.
- CHEN, H.; COOKE, D. Y BAKER, M. 2013. Mesozoic Iron Oxide Copper-Gold Mineralization in the Central Andes and the Gondwana Supercontinent Breakup. *Economic Geology*. Vol. **108**: 37-44.
- CHIANG, P.C. Y PAN, S.Y. 2017. Carbon dioxide mineralization and utilization. Springer Nature Singapore Pte Ltd.: 456 pp. Singapur.

- CHOI, J. Y SHIN, W. 2019. Application of aqueous carbonated slags in the immobilization of heavy metals in field-contaminated soils. *Environmental Engineering Research*. Vol. **25** (3): 356-365.
- CRAVOTTA, C. 2005. Assessment of characteristics and remedial alternatives for abandoned mine drainage: Case study at Staple Bend Tunnel Unit of Allegheny Portage Railroad National Historic Site, Cambria County, Pennsylvania, 2004. Reporte abierto del Servicio Geológico de Estados Unidos N° 2005-1283: 52 pp. Reston, Virginia.
- CROUZET, C.; BRUNET, F.; MONTES-HERNANDEZ, G.; RECHAM, N.; FINDLING, N.; FERRASSE, J. Y GOFFÉ, B. 2017. Hydrothermal Valorization of Steel Slags—Part I: Coupled H₂ Production and CO₂ Mineral Sequestration. *Frontiers in Energy Research*. Vol. **5** (29).
- DAVENPORT, W.G.; KING, M.; SCHLESINGER, M. Y BISWAS, A.K. 2002. Extractive metallurgy of copper. Pergamon Press: 452 pp. Oxford.
- DEBYE, P. Y HÜCKEL, E. 1923. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*. Vol. **46** (9): 185-206.
- DEVIĆ, S. Y MARČETA, L. 2007. Differences in morphological properties between the olivine group minerals formed in natural and industrial processes. *Journal of Mining and Metallurgy*. Vol. **43B** (1): 99-105.
- DÍAZ, A. Y CORVALÁN, M. 2015. Modelo genético preliminar de mina Panulcillo y su relación con los depósitos de Fe-P y del tipo IOCG presentes en la Provincia Metalogénica de la Cordillera de la Costa (PMCC), Región de Coquimbo, norte de Chile. Congreso Geológico Chileno N° 14. Actas **3**: 409-412. La Serena.
- DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS. 2004. Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad: Cuenca del río Limarí. S.I.T. N° 104: 137 pp. Santiago de Chile.
- EIROA, J.J. 2010. Prehistoria del mundo. Sello Editorial SL: 1080 pp. Barcelona.
- ELONEVA, S.; TEIR, S.; SALMINEN, J.; FOGELHOLM, C. Y ZEVENHOVEN, R. 2008. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy*. Vol. **33** (9): 1461-1467.
- ELONEVA, S.; PUHELOINEN, E.; KANERVA, J.; EKROOS, A.; ZEVENHOVEN, R. Y FOGELHOLM, C. 2010. Co-utilisation of CO₂ and steelmaking slags for production of pure CaCO₃ - legislative issues. *Journal of Cleaner Production*. Vol. **18** (18): 1833-1839.
- EMPARÁN, C. Y PINEDA, G. 2006. Geología del área de Andacollo – Puerto Aldea. Región de Coquimbo. Escala 1:100.000. Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile N° 96: 85 pp.
- ETHERIDGE, D.; STEELE, L.; LANGENFELDS, R.; FRANCEY, R.; BARNOLA, J. Y MORGAN, V. 1996. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research*. Vol. **101** (D2): 4.115-4.128.
- ETTLER, V.; LEGENDRE, O.; BODÉNAN, F. Y TOURAY, J. 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*. Vol. **39** (3): 873-888.
- ETTLER, V.; JOHAN, Z.; KŘÍBEK, B.; ŠEBEK, O. Y MIHALJEVIČ, M. 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*. Vol. **24** (1): 1-15.

- FAN, Y.; SHIBATA, E.; IIZUKA, A. Y NAKAMURA, T. 2014. Crystallization behaviors of copper smelter slag studied using Time-Temperature-Transformation diagram. *Materials Transactions*. Vol. **55** (6): 958-963.
- FLORES, C. 2012. Rescate y análisis de datos históricos de la precipitación de Chile central a partir de Anuarios Meteorológicos. Trabajo para optar al Título de Ingeniero en Conservación de Recursos Naturales. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Forestales y Recursos Naturales (Inédito): 38 pp. Valdivia.
- FOLCHI, M. 2001. La insustentabilidad de la industria del cobre en Chile: los hornos y los bosques durante el siglo XIX. *Revista Mapocho*. Vol. **49**: 149-175.
- GANDARILLAS, J. 1915. Bosquejo del estado actual de la industria minera del cobre en el extranjero i en Chile. Sociedad Imprenta y Litografía Universo: 130 pp. Santiago de Chile..
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L. Y MICHAEL, J. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer: 689 pp. Nueva York.
- GONZÁLEZ, E. 1954. Estudio geológico – económico del distrito minero de Panulcillo y regiones vecinas. *Anales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas*. Vol. **11** (11): 45-92.
- GUO, Z.; ZHU, D.; PAN, J.; WU, T. Y ZHANG, F. 2016. Improving Beneficiation of Copper and Iron from Copper Slag by Modifying the Molten Copper Slag. *Metals*. Vol. **6** (4).
- GUTIÉRREZ, L.; KELM, U.; NOVOSELOV, A.; RAJABPOUR, S.; JEREZ, O.; DELGADO, D.; ROJAS, A. Y YEPESEN, R. 2019. Informe Final: Estudio exploratorio para la definición de líneas de procesamiento que permitan recuperar elementos de valor desde tranques de relaves de la Empresa Nacional de Minería – ENAMI. Universidad de Concepción (Inédito): 117pp.
- HILTUNEN, R. Y HILTUNEN, A. 2004. Environmental aspects of the utilization of steel industry slags. Conferencia Internacional de Escorias Fundidas, Fundentes y Sales N° 7. Ciudad del Cabo.
- HÖRBRAND, T.; BAUMANN, T. Y MOOG, H.C. 2018. Validation of hydrogeochemical databases for problems in deep geothermal energy. *Geothermal Energy*. Vol. **6** (20).
- HUIJGEN, W.; WITKAMP, G. Y COMANS, R. 2005. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science & Technology*. Vol. **39** (24): 9676-9682.
- INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP (En prensa). Copper: Preliminary data for March 2019. *ICSG Press Release*. Lisboa.
- KASINA, M.; KOWALSKI, P. Y MICHALIK, M. 2015. Mineral carbonation of metallurgical slags. *Mineralogia*. Vol. **45** (1-2): 27-45.
- KHALID, M.K.; HAMUYUNI, J.; AGARWAL, V.; PIHLASALO, J.; HAAPALAINEN, M. Y LUNDSTRÖM, M. 2019. Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag. *Journal of Cleaner Production*. Vol. **215**: 1.005-1.013.
- KIERCZAK, J. Y PIETRANIK, A. 2011. Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie Mountains, Southwestern Poland. *The Canadian Mineralogist*. Vol. **49** (5): 1.029-1.044.
- KIERCZAK, J.; POTYSZ, A.; PIETRANIK, A.; TYSZKA, R.; MODELSKA, M.; NÉEL, C; ETTLER, V. Y MIHALJEVIČ, M. 2013. Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland). *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. **124**: 183-194.

- KIM, J.; OH, H.; KIM, A.; KIM, J.; LEE, E.; GOH, B.; CHOI, J.; SHIN, Y.; BAEK, J.; LEE, K. Y JUN, J. 2015. An Array-Type RGB Sensor for Precision Measurement of pH. *Journal of the Optical Society of Korea*. Vol. **19** (6): 700-704.
- KLINCK, B.; HAWKINS, M.; MOORE, Y.; NGORIMA, C.; KELM, U.; PALUMBO, B. Y LEE, J. 2002. The environmental impact of metalliferous mining: Korea, Chile and Zimbabwe case studies. Reporte Encargado por el Servicio Geológico Británico CR/02/190N: 57 pp. Keyworth, Nottingham.
- KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B. Y RUBEL, F. 2006. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*. Vol. **15** (3): 259-263.
- KÜHN, M.; SPIEGEL, H.; LOPEZ, F.A.; REX, M. Y ERDMANN, R. 2006. Sustainable agriculture using blast furnace and steel slags as liming agents. European Commission: 155 pp. Luxemburgo.
- LEE, S.; KIM, J.; CHAE, S.; BANG, J. Y LEE, S. 2016. CO₂ sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag. *Journal of CO₂ utilization*. Vol. **16**: 336-345.
- LEUNG, D.Y.; CARAMANNA, G. Y MAROTO-VALER, M.M. 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and sustainable energy review*. Vol. **39**: 426-443.
- LOTTERMOSER, B.G. 2002. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*. Vol. **66** (4): 475-490.
- LU, S.; BAI, S. Y SHAN, H. 2008. Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by blast furnace slag and steel furnace slag. *Journal of Zhejiang University - Science A*. Vol. **9** (1): 125-132.
- MANASSE, A. Y MELLINI, M. 2002. Archaeometallurgic slags from Kutná Hora. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 369-384.
- MARÍN, S. 1920. La industria del cobre en Chile: Problemas Nacionales. Imprenta Universitaria: 47 pp. Santiago de Chile.
- MAYES, W.; RILEY, A.; GOMES, H.; BRABHAM, P.; HAMLYN, J.; PULLIN, H. Y RENFORTH, P. 2018. Atmospheric CO₂ Sequestration in Iron and Steel Slag: Consett, County Durham, United Kingdom. *Environmental Science and Technology*. Vol. **52** (14): 7.892-7.900.
- MIHAILOVA, I. Y MEHANDJIEV, D. 2010. Characterization of fayalite from copper slags. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. Vol. **45** (3): 317-326.
- MOLINÉ, M.; CALVO, W.; TOMBA MARTÍNEZ, A. Y GALLIANO, P. 2018. Ambient weathering of steelmaking ladle slags. *Ceramics International*. Vol. **44**: 18.920-18.927.
- MUDULI, S.; NAYAK, B.; DHAL, N. Y MISHRA, B. 2014. Atmospheric CO₂ Sequestration through Mineral Carbonation of Fly Ash. *Greener Journal of Physical Sciences*. Vol. **4** (1): 1-6.
- MUTSUDA, H.; MIYATA, Y.; DOI, Y. Y RAHMAWATI, S. 2018. Numerical investigation into the restoration of ocean environments using steelmaking slag. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. **131** (A): 428-440.
- NAME, T. Y SHERIDAN, C. 2014. Remediation of acid mine drainage using metallurgical slags. *Minerals Engineering*. Vol. **64**: 15-22.

- NAZER, A.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. Y MONZO, J. 2016a. Caracterización de escorias de cobre de fundiciones chilenas del siglo XIX. *Revista de metalurgia*. Vol. **52** (4).
- NAZER, A.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. Y MONZO, J. 2016b. Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices. *Journal of Environmental Management*. Vol. **167**: 115-123.
- NDORO, T.O. Y WITIKA, L.K. 2017. A review of the flotation of copper minerals. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*. Vol. **34** (2): 145-165.
- NEGIM, O.; ELOIFI, B.; MENCH, M.; BES, C.; GASTE, H.; MOTELICA-HEINO, M. Y LE COUSTUMER, P. 2010. Effect of basic slag addition on soil properties, growth and leaf mineral composition of beans in a Cu-contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination*. Vol. **19** (2): 174-187.
- NICKEL, E. 1995. The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist*. Vol. **33**: 689-690.
- NORDSTROM, D.; PLUMMER, L.; WIGLEY, T.; WOLERY, T.; BALL, J.; JENNE, E.; BASSETT, R.; CRERAR, D.; FLORENCE, T.; FRITZ, B.; HOFFMAN, M.; HOLDREN, G.; LAFON, G.; MATTIGOD, S.; MCDUFF, R.; MOREL, F.; REDDY, M.; SPOSITO, G. Y THRAILKILL, J. 1979. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. Chemical modeling in aqueous systems (Everett, J. editor). Sociedad Estadounidense de Química: 815-835. Washington DC.
- NOURELDIN, A.S. Y MCDANIEL, R. 1990. Evaluation of surface mixtures of steel slag and asphalt. *Transportation Research Record*. Vol. **1269**: 133-149.
- OYARZÚN, I. 2013. Influencia de las escorias de cobre en la fabricación de hormigón. Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil en Obras Civiles. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias de la Ingeniería (Inédito): 53 pp.
- PALANDRI, J. Y KHARAKA, Y. 2004. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. Reporte abierto del Servicio Geológico de Estados Unidos N°2004-1068: 70 pp. Menlo Park, California.
- PAN, S.; CHIANG, P.; CHEN, Y.; CHEN, C.; LIN, H. Y CHANG, E. 2013. Systematic Approach to Determination of Maximum Achievable Capture Capacity via Leaching and Carbonation Processes for Alkaline Steelmaking Wastes in a Rotating Packed. *Environmental Science & Technology*. Vol. **47**: 13.677-13.685.
- PARSONS, M.B.; BIRD, D.K.; EINAUDI, M.T.; ALPERS, C.N. 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*. Vol. **16** (14): 1.567-1.593.
- PAVEZ, O.; NAZER, A.; RIVERA, O.; SALINAS, M. Y ARAYA, B. 2019. Copper slag from different dumps in the Atacama Region used in mortars as partial replacement of cement. *Revista Matéria*. Vol. **24** (2).
- PIATAK, N.M.; SEAL II, R.R. Y HAMMARSTROM, J.M. 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*. Vol. **19** (7): 1.039-1.064.
- PIATAK, N.M. Y SEAL II, R.R. 2010. Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). *Applied Geochemistry*. Vol. **25**: 302-320.
- PIATAK, N.M.; PARSONS, M. Y SEAL II, R.R. 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*. Vol. **57**: 236-266.

- PIATAK, N.M.; II, R.; HOPPE, D.; GREEN, C. Y BUSZKA, P. 2019. Geochemical Characterization of Iron and Steel Slag and Its Potential to Remove Phosphate and Neutralize Acid. *Minerals*. Vol. 9 (8): 468.
- PITZER, K.S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 77 (2): 268-277.
- POTYSZ, A. 2015. Copper metallurgical slags: mineralogy, bio/weathering processes and metal bioleaching. Tesis para optar al grado de PhD en Tecnología Medioambiental. Universidad de París-Est (Inédito): 297 pp. París.
- R CORE TEAM. 2017. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Viena, Austria.
- RAGIPANI, R.; BHATTACHARYA, S. Y AKKHEBBAL, S. 2019. Towards efficient calcium extraction from steel slag and carbon dioxide utilization via pressure swing mineral carbonation. *Reaction Chemistry & Engineering*. Vol. 4: 52-66.
- RAMEZANIANPOUR, A.A.; NADOUSHAN, M.J. Y NIKRAVAN, M. 2010. Study of the mechanical properties and environmental characteristics of concrete with Electric Arc Furnace (EAF) slag as aggregates. Congreso Internacional de Avances en Ingeniería Civil N° 9. Trabzon.
- REDDY, K.; GOPAKUMAR, A. Y CHETRI, J. 2019. Critical review of applications of iron and steel slags for carbon sequestration and environmental remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. Vol. 18 (1): 127-152.
- RICHARDS, J.; LÓPEZ, G.; ZHU, J.; CREASER, R.; LOCOCK, A. Y MUMIN, A. 2017. Contrasting Tectonic Settings and Sulfur Contents of Magmas Associated with Cretaceous Porphyry Cu $\pm$ Mo $\pm$ Au and Intrusion-Related Iron Oxide Cu-Au Deposits in Northern Chile. *Economic Geology*. Vol. 112: 295-318.
- SAID, A.; MATTILA, H.; JÄRVINEN, M. Y ZEVENHOVEN, R. 2013. Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO₂. *Applied Energy*. Vol. 112: 765-771.
- SANTORO, L.; BONI, M.; ROLLINSON, G.; MONDILLO, N.; BALASONE, G. Y CLEGG, A. 2014. Mineralogical characterization of the Hakkari nonsulfide Zn(Pb) deposit (Turkey): The benefits of QEMSCAN®. *Minerals Engineering*. Vol. 69: 29-39.
- SARPERI, L.; SURBRENAT, A.; KERIHUEL, A. Y CHAZARENC, F. 2014. The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 2 (2): 1.207-1.213.
- SCHLESINGER, M.; KING, M; SOLE, K. y DAVENPORT, W. 2011. Matte smelting fundamentals. Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier: 73-88. Londres.
- SHEN, H. Y FORSSBERG. 2003. An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*. Vol. 23 (10): 933-949.
- SHI, C. Y QIAN, J. 2000. High performance cementing materials from industrial slags — a review. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 29 (3): 195-207.
- SHI, C.; MEYER, C. Y BEHNOOD, A. 2008. Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 52 (10): 1.115-1.120.
- SHIH, P.; WU, Z. Y CHIANG, H. 2004. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management*. Vol. 24 (10): 1.043-1.047.
- SU, T.; YANG, H.; SHAU, Y.; TAKAZAWA, E. Y LEE, Y. 2016. CO₂ sequestration using basic-oxygen furnace slag: Controlling factors, reaction mechanisms and V-Cr concerns. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 41: 99-111.

- TANGVIROON, P; ENDO, Y.; FUJINAKA, R.; KOBAYASHI, M.; IGARASHI, T. Y YAMAMOTO, T. 2020. Change in Arsenic Leaching from Silty Soil by Adding Slag Cement. *Water, Air & Soil Pollution*. Vol. **231** (6).
- TSAKIRIDIS, P.E.; PAPADIMITRIOU, G.D.; TSIVILIS, S. Y KORONEOS, C. 2008. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. **152** (2): 805-811.
- TU, M; ZHAO, H.; LEI, Z.; WANG, L.; CHEN, D.; YU, H. Y QI, T. 2015. Aqueous Carbonation of Steel Slag: A Kinetics Study. *ISIJ International*. Vol. **55** (11): 2.509-2.514.
- UKWATTAGE, N.; RANJITH, P. Y LI, X. 2017. Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation. *Measurement*. Vol. **97**: 15-22.
- VITKOVÁ, M.; ETTLER, V.; JOHAN, Z.; KŘÍBEK, B.; ŠEBEK, O. Y MIHALJEVIČ, M. 2010. Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineralogical Magazine*. Vol. **74** (4): 581-600.
- WANG, Q.; YAN, P. Y FENG, J. 2011. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. **186** (2-3): 1.070-1.075.
- WANG, X.; GEYSEN, D.; PADILLA, S.V.; D'HOKER, N.; VAN GERVEN, T. Y BLANPAIN, B. 2013. Characterization of copper slag. REWAS 2013: Enabling Materials Resource Sustainability (Kvithyld, A. y Meskers, C. editores). John Wiley and Sons: 54-68. Hoboken, Nueva Jersey.
- WILLIAMSON, B.; ROLLINSON, G. Y PIRRIE, D. 2013. Automated Mineralogical Analysis of PM10: New Parameters for Assessing PM Toxicity. *Environmental Science & Technology*. Vol. **47** (11): 5.570-5.577.
- YI, H.; XU, G.; CHENG, H.; WANG, J.; WAN, Y. Y CHEN, H. 2012. An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences*. Vol. **16**: 791-801.
- YIN, N. 2015. Weathering of metallurgical slags: a comprehensive study on the importance of chemical and biological contributions. Tesis para optar al grado de PhD en Tecnología Medioambiental. Universidad de París-Est (Inédito): 198 pp. París.
- ZHAO, L.H.; CANG, D.Q.; LIU, P.; BAI, H. Y TANG Q. 2011. Preparation and microstructure analysis of CaO-MgO-SiO₂ steel-slag ceramics. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. Vol. **33** (8): 995-1.000.

ANEXOS

ANEXO I: DESCRIPCIÓN DE CORTES PULIDOS, páginas 99-107

ANEXO II: RESULTADOS QEMSCAN, páginas 108-132

ANEXO III: PREPARACIÓN DE EXPERIMENTO, páginas 133-155

ANEXO IV: RESULTADOS DE ANÁLISIS ICP-OES, páginas 156-159

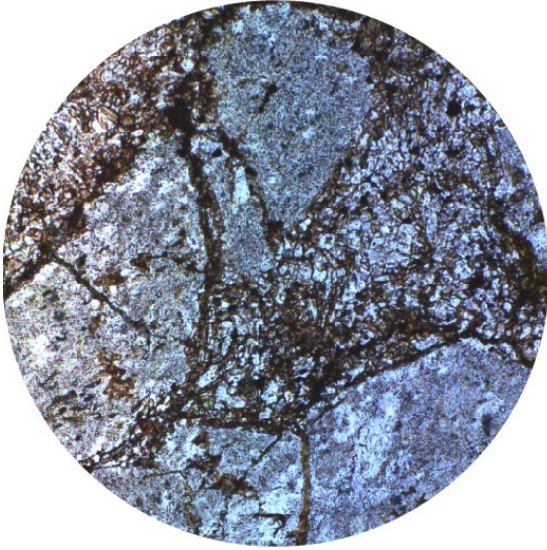
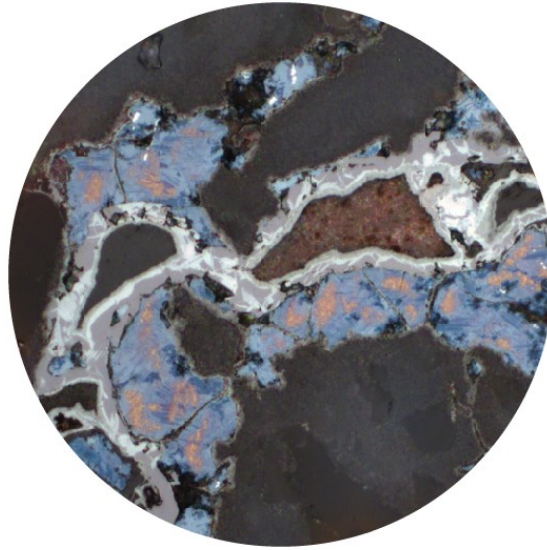
ANEXO V: RESULTADOS SEM ESCORIA DE PANULCILLO (CARACTERIZACIÓN),
archivo ANEXO V SEM Escoria Panulcillo (caracterización).xlsx

ANEXO VI: RESULTADOS SEM ESCORIA DE PANULCILLO (POST-EXPERIMENTO), archivo ANEXO VI SEM Escoria Panulcillo (post-experimento).xlsx

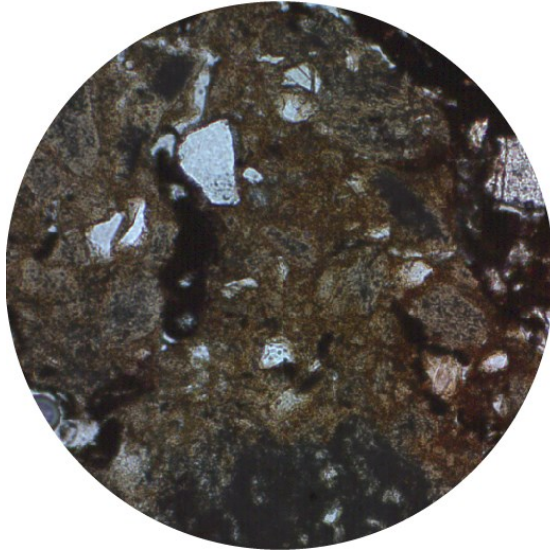
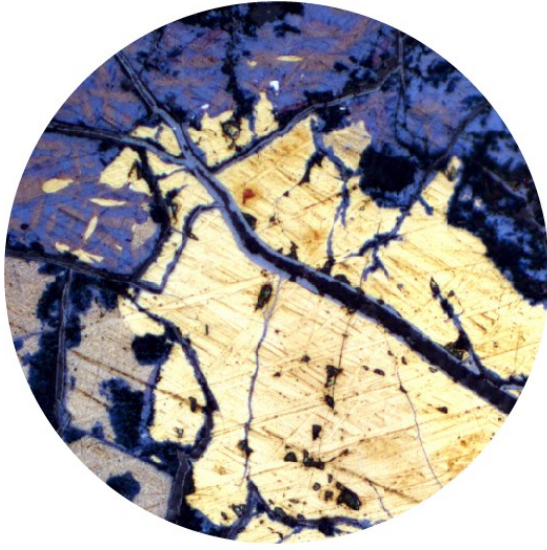
ANEXO VII: RESULTADOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE CLUSTERS CON DATOS DE QEMSCAN, archivo ANEXO VII Estadísticos Clusters.xlsx

ANEXO I

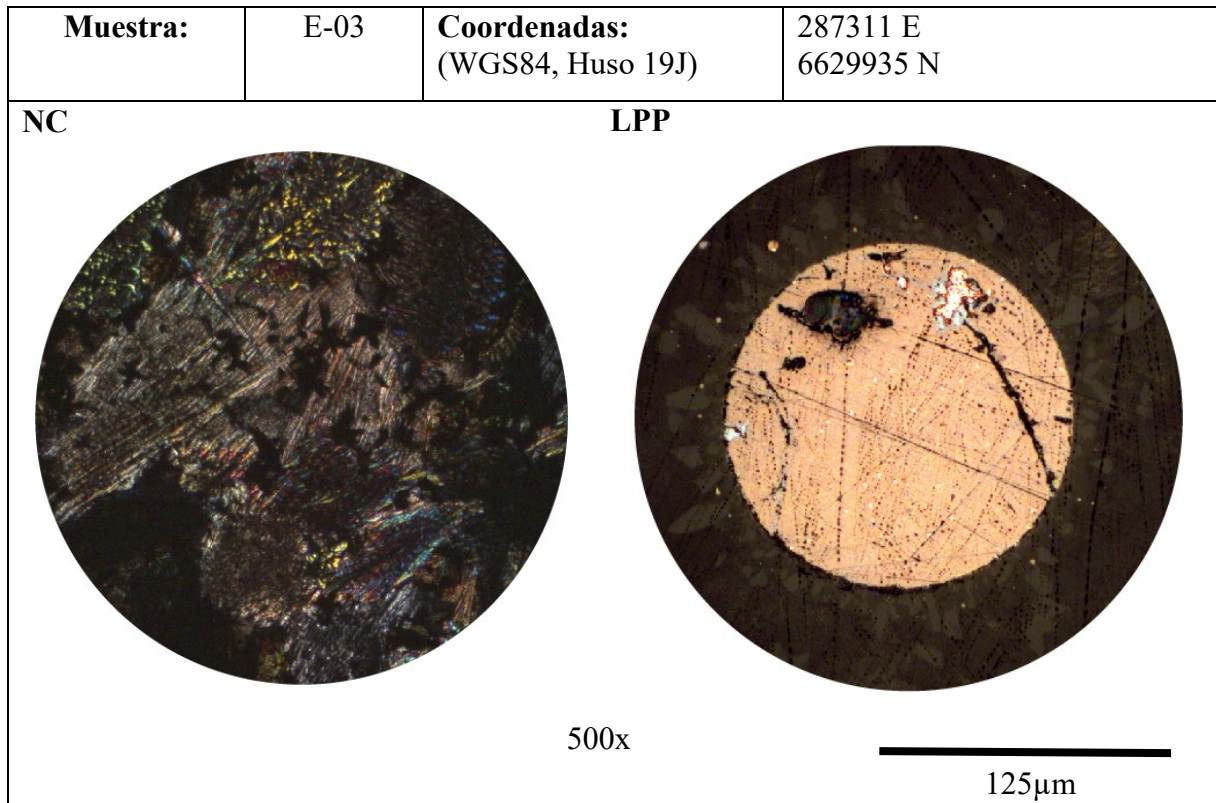
DESCRIPCIÓN DE CORTES PULIDOS

Muestra:	E-01	Coordenadas: (WGS84, Huso 19J)	287260 E 6629909 N
LPP  500 μm LPP  125 μm			

Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u>	
Piroxeno	Principalmente ortopiroxeno. Alteración a hidróxidos de Fe en fracturas a veces abundantes en cristales subhedrales.
Plagioclasa	Cristales subhedrales con poca alteración a arcillas.
Cuarzo	Escasos cristales grandes, forma sub-redondeada.
Atacamita	Rodea en cúmulos los clastos, sin desarrollo cristalino.
Clorita	Altera de manera pervasiva algunos clastos.
Alunita	Rodea los clastos localmente, tamaño muy fino.
Ortoclasa	Alteración pervasiva a arcillas, escasos cristales.
<u>Luz reflejada</u>	
Calcopirita	Reemplazo en bornita, rellenando espacios.
Calcosina	Relleno de fracturas, reemplazo con otros sulfuros de Cu.
Covelina	Intercrecimiento con bornita, rellenando espacios.
Bornita	
Molibdenita	Localmente rellenan espacios rodeando clastos.
Hidróxidos Fe	Rellenan fracturas y reemplazan parcialmente algunos cristales.
Rutilo	En cúmulos dentro de zonas de vidrio de escoria desvitrificado.
Magnetita	Reemplazo con hematita (martitización).
Otras observaciones: Aspecto similar a una brecha volcanoclástica, con clastos de líticos y minerales de diversa composición. Plagioclasa con An 15-55%. En la textura de los sulfuros de cobre predomina el relleno de espacios, en las fracturas del vidrio de escoria.	

Muestra:	E-02	Coordenadas: (WGS84, Huso 19J)	287260 E 6629909 N
NC  LPP  500x 125µm			

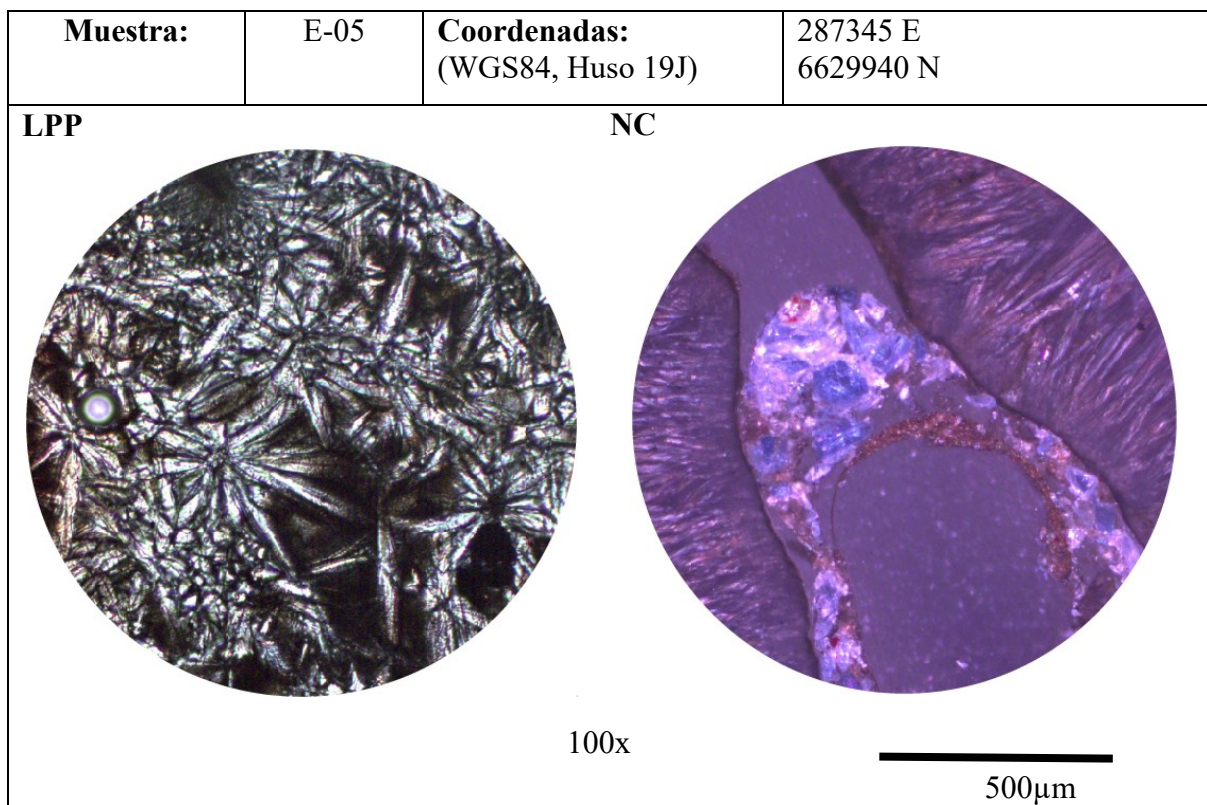
Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u>	
Piroxeno	Cristales subhedrales, principalmente clinopiroxeno.
Plagioclasa	Fracturamiento moderado relleno con hidróxidos de Fe, alteración a sericita moderada.
Cuarzo	Cristales anhedrales, quebrados.
Atacamita	En espacios entre los clastos, sin desarrollo cristalino.
Clorita	Altera de forma pervasiva algunos clastos.
Epidota	En cúmulos localmente.
Ortoclasa	Muy escasa (<1%), alteración pervasiva a arcillas.
<u>Luz reflejada</u>	
Calcopirita	Relleno de espacios abiertos entre clastos.
Calcosina	
Covelina	A veces rellena fracturas en calcopirita.
Bornita	Intercrecimiento con calcopirita, covelina y calcosina.
Molibdenita	Relleno de espacios abiertos, siguiendo contorno de clastos.
Hidróxidos Fe	
Rutilo	En cúmulos.
Magnetita	Algunos cristales euhedrales, generalmente relleno de espacios abiertos.
Crisocola	En espacios entre los clastos.
Otras observaciones: Aspecto similar a brecha volcanoclástica, con clastos que presentan avanzada alteración a arcillas. Plagioclasas con An 15% - 55%. A veces calcopirita se dispone como textura de reemplazo en bornita.	



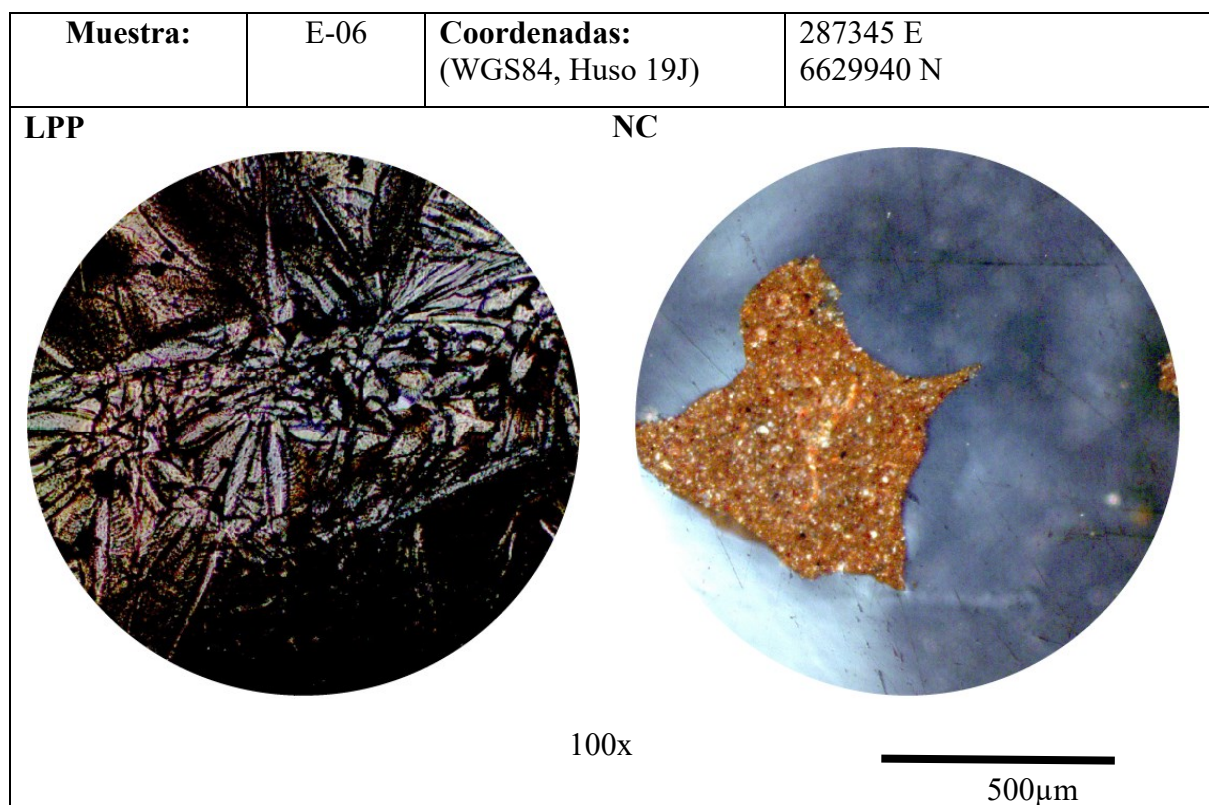
Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u>	
Indeterminado 3.1	Pleocroísmo color amarillo pálido a marrón en LPP, y en NC extinción en 90° y birrefringencia de colores del segundo orden. Tiende a generar hábitos rómbicos, y su mayor elongación ocurre a lo largo de un marcado eje central.
Indeterminado 3.2	Color amarillento a marrón grisáceo oscuro en LPP, extinción radial y birrefringencia en colores amarillo oscuro a violeta en NC. Hábito plumoso dispuesto en forma radial.
Indeterminado 3.3	Incoloro en LPP, fuertes colores de birrefringencia en NC, y es rodeado radialmente por el mineral Indeterminado 3.2. Presenta un hábito similar a hojas de helecho.
Rutilo	En límite entre zona de mayor y menor cristalinidad.
<u>Luz reflejada</u>	
Calcopirita	Diseminada en formas redondeadas junto con los otros sulfuros de Cu.
Calcosina	
Bornita	
Hidróxidos Fe	Rodeando formas redondeadas con calcopirita, calcosina y bornita.
Otras observaciones: Se observa un “límite” entre una zona mucho más cristalina que otra en la menor elongación del corte, abundando en la zona más amorfa el vidrio de escoria, que en NC se observa con colores de interferencia, por lo que el corte podría estar engrosado.	

Muestra:	E-04	Coordenadas: (WGS84, Huso 19J)	287311 E 6629935 N
LPP  LPP  100x  500µm			

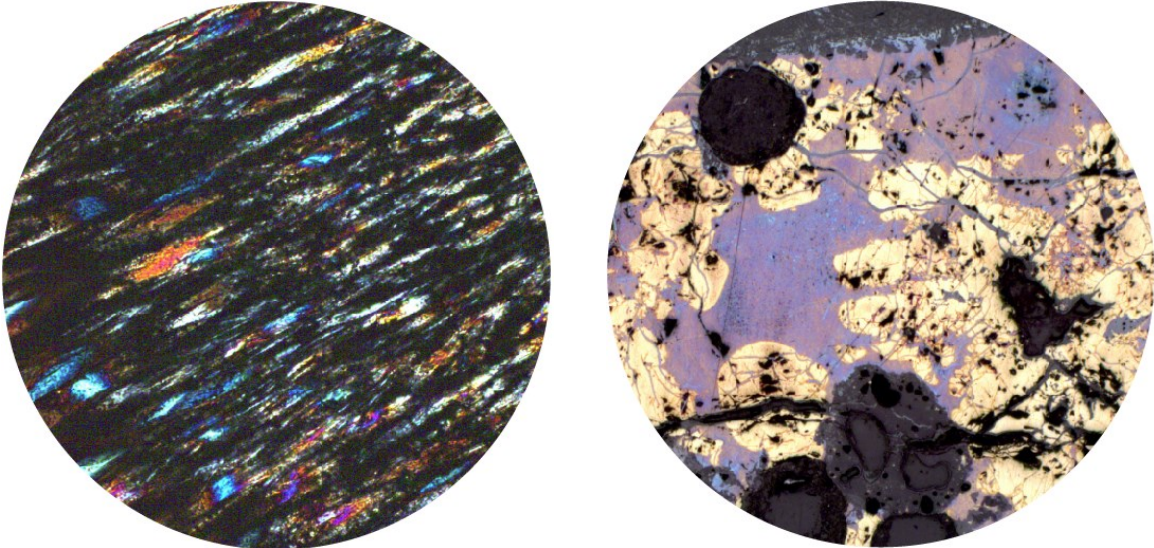
Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u>	
Indeterminado	Color blanquecino en LPP, y en NC extinción ondulosa y tonos amarillo pálido. Hábito similar a hojas de helecho, disposición radial.
4.1	
Indeterminado	Pleocroísmo verde azulado a amarillo en LPP, color amarillo pálido en NC y extinción desde los bordes hacia el centro. Hábito tabular, con mayor o menor desarrollo de “maclas” en cruz, perpendiculares a la mayor elongación.
4.2	
Indeterminado	Pleocroísmo blanquecino a azulado en LPP, tonos de amarillo en NC y extinción ondulosa. Hábito fibroso, aspecto de superposición y de disposición errática.
4.3	
Vidrio de escoria	
Cuarzo	En cúmulos.
<u>Luz reflejada</u>	
Calcopirita	
Calcosina	Sulfuros de Cu diseminados en el corte en pequeñas formas redondeadas, con alteración a hidróxidos de Fe (goethita) en cúmulos al interior.
Bornita	
Hidróxidos Fe	
Otras observaciones: Las zonas desvitrificadas presentan la acumulación de rutilo, en cristales angulosos.	



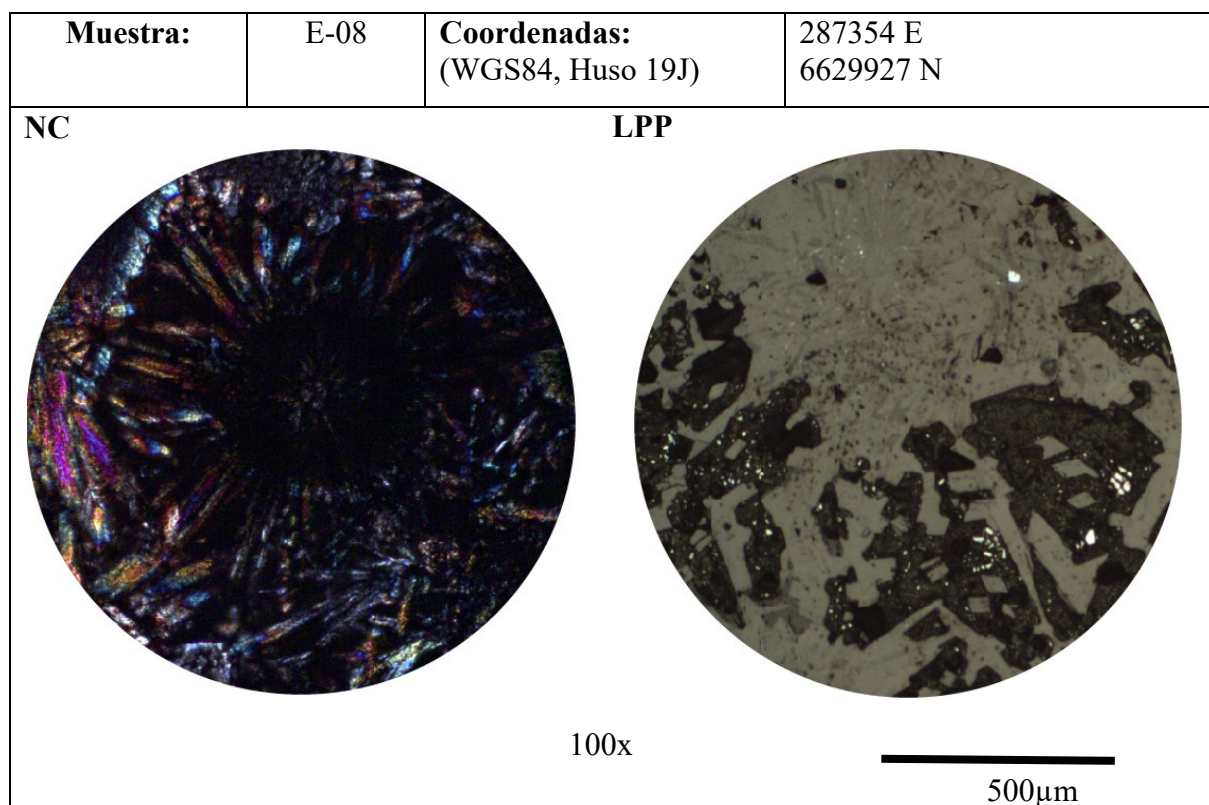
Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u> Indeterminado 5.1	Alto relieve, color incoloro a verdoso en LPP, hábito tabular, en disposición radial. Colores de birrefringencia de 3er orden en NC y extinción de 45° aproximadamente. En sus extremos presenta alteración leve a arcillas.
Indeterminado 5.2	Color blanquecino en LPP, y en NC extinción ondulosa y tonos amarillo pálido. Hábito similar a hojas de helecho, disposición radial. Extremos también con alteración leve a arcillas.
Vidrio de escoria	Rodeado por cristales de mineral indeterminado 5.1 en perpendicularidad.
Cuarzo	En cúmulos dentro de zonas desvitrificadas.
<u>Luz reflejada</u> Calcopirita	Sulfuros de Cu en formas redondeadas, rodeadas por hidróxidos de Fe.
Bornita	
Hidróxidos Fe	
Otras observaciones: El mineral indeterminado 5.2 podría ser una forma menos cristalina del mineral indeterminado 4.1.	



Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u> Indeterminado 6.1 Indeterminado 6.2 Cuarzo	Alto relieve, color incoloro a verdoso en LPP, hábito tabular, en disposición radial. Colores de birrefringencia de 3er orden en NC y extinción radial. Algunos cristales presentan clivaje perpendicular al eje de mayor elongación. Color blanquecino en LPP, y en NC extinción ondulosa y tonos amarillo pálido a azulado. Hábito similar a hojas de helecho, disposición radial.
<u>Luz reflejada</u> Calcopirita Bornita Hidróxidos Fe	Se identifican formas redondeadas con sulfuros de Cu, rodeadas por hidróxidos de Fe.
Otras observaciones: El mineral indeterminado 6.1 podría ser una forma menos cristalina del mineral indeterminado 4.1, sin considerar que en NC los colores de birrefringencia en este caso son más altos, pues el corte estaría engrosado.	

Muestra:	E-07	Coordenadas: (WGS84, Huso 19J)	287354 E 6629927 N
NC LPP  100x 500µm			

Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u> Cuarzo Plagioclasa Clinopiroxeno Ortopiroxeno Olivino Clorita Vidrio de escoria Mineral Indeterminado 7.1 Cuarzo	Presentan numerosos bordes cóncavos hacia el cristal. Cristales subhedrales a anhedrales, fracturados pero poco alterados. Colores bajos de birrefringencia en ambos piroxenos, el clivaje y el ángulo de extinción permite diferenciarlos. Podría representar otro mineral, tiene las mismas propiedades ópticas a excepción de los fuertes colores de birrefringencia. Como pseudomorfo en algunos clastos redondeados y discoidales. En formas redondas y también como matriz entre los clastos de monominerales. Hábito tabular, similar a M.I. 6.1 pero esta vez la textura es de peineta, con aumento del tamaño cristalino hacia un extremo. En cúmulos dentro de vesículas de vidrio de escoria.
<u>Luz reflejada</u> Calcopirita Bornita Calcosina Molibdenita Hidróxidos Fe	Sulfuros de Cu intercrecidos, relleno de espacios abiertos. Sus debilidades cristalográficas presentan relleno de calcosina. Localmente, en vesícula de vidrio de escoria. Tienden a estar en bordes de zonas desvitrificadas.
Otras observaciones: Los sulfuros de Cu y Mo se concentran hacia el límite entre una zona clara y otra más oscurecida en el corte, que representan dos composiciones mineralógicas diferentes.	



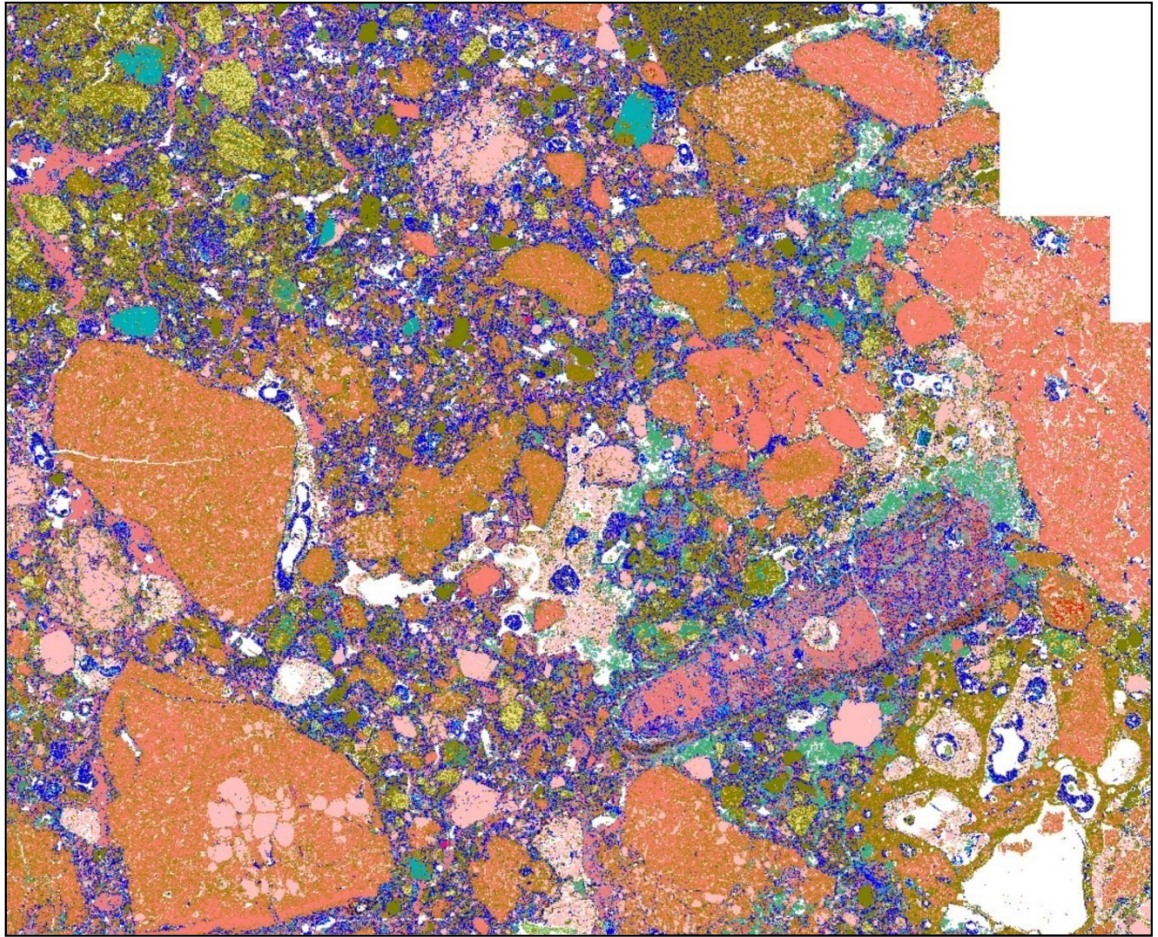
Composición	Observaciones
<u>Luz transmitida</u> Mineral Indeterminado 8.1 Cuarzo	Hábito tabular, disposición radial como en M.I. 6.1 y en textura de peineta como en M.I. 7.1, con crecimiento progresivo de los cristales en un sentido. En cúmulos dentro de vesículas de vidrio de escoria, de tamaño mucho más fino respecto a los otros cortes observados.
<u>Luz reflejada</u> Molibdenita Hidróxidos Fe	Localmente, en vesícula de vidrio de escoria. Tienden a estar en bordes de zonas desvitrificadas.
Otras observaciones: Abundantes espacios vacíos dentro del corte. En varios casos, las zonas desvitrificadas se ven más bien con bordes rectos y angulosos, en contraste con el redondeamiento observado en otros cortes. El crecimiento cristalino es radial a estas zonas desvitrificadas en algunos sectores.	

ANEXO II

RESULTADOS QEMSCAN

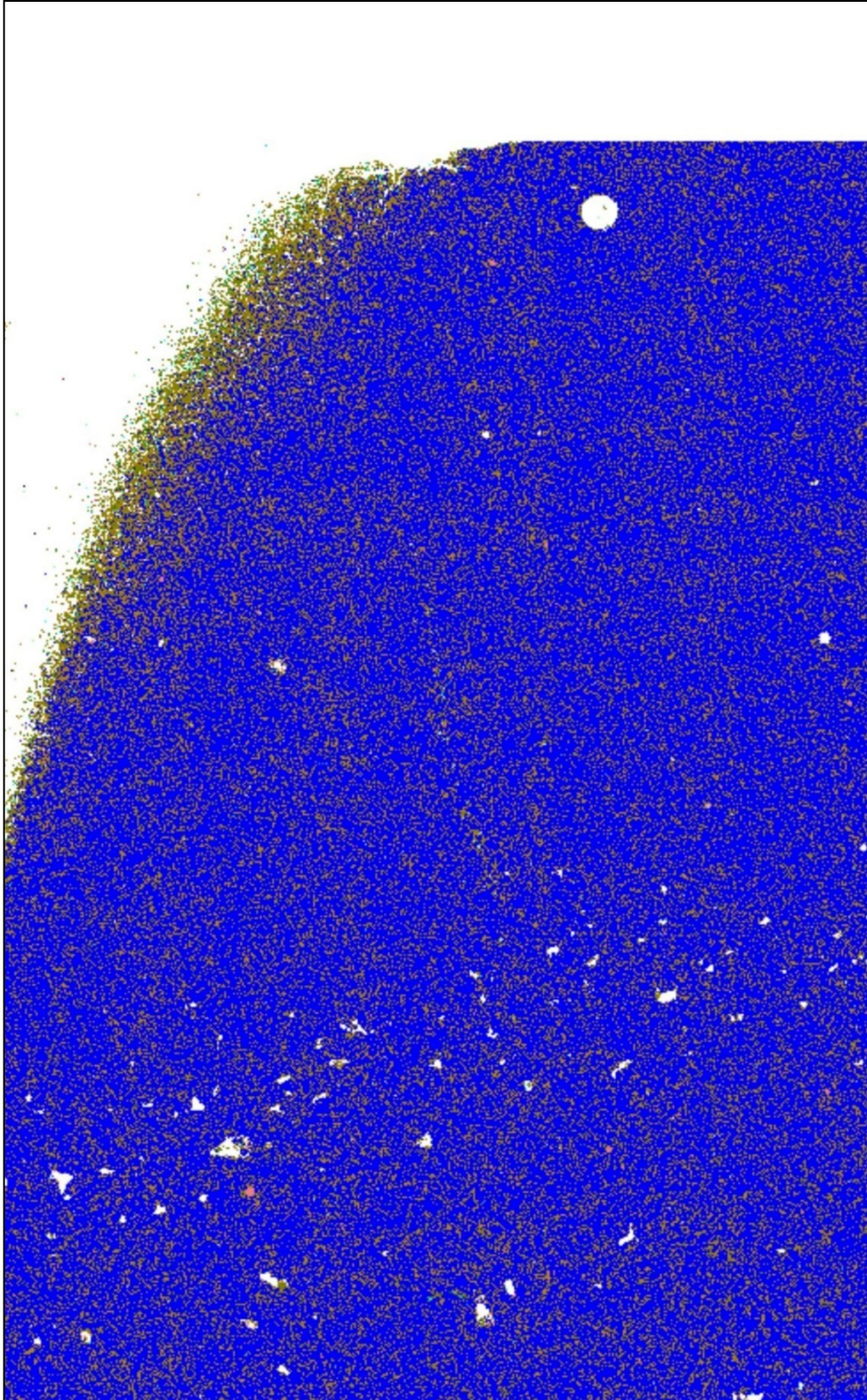
Mapas De iDiscover

CORTE E-02

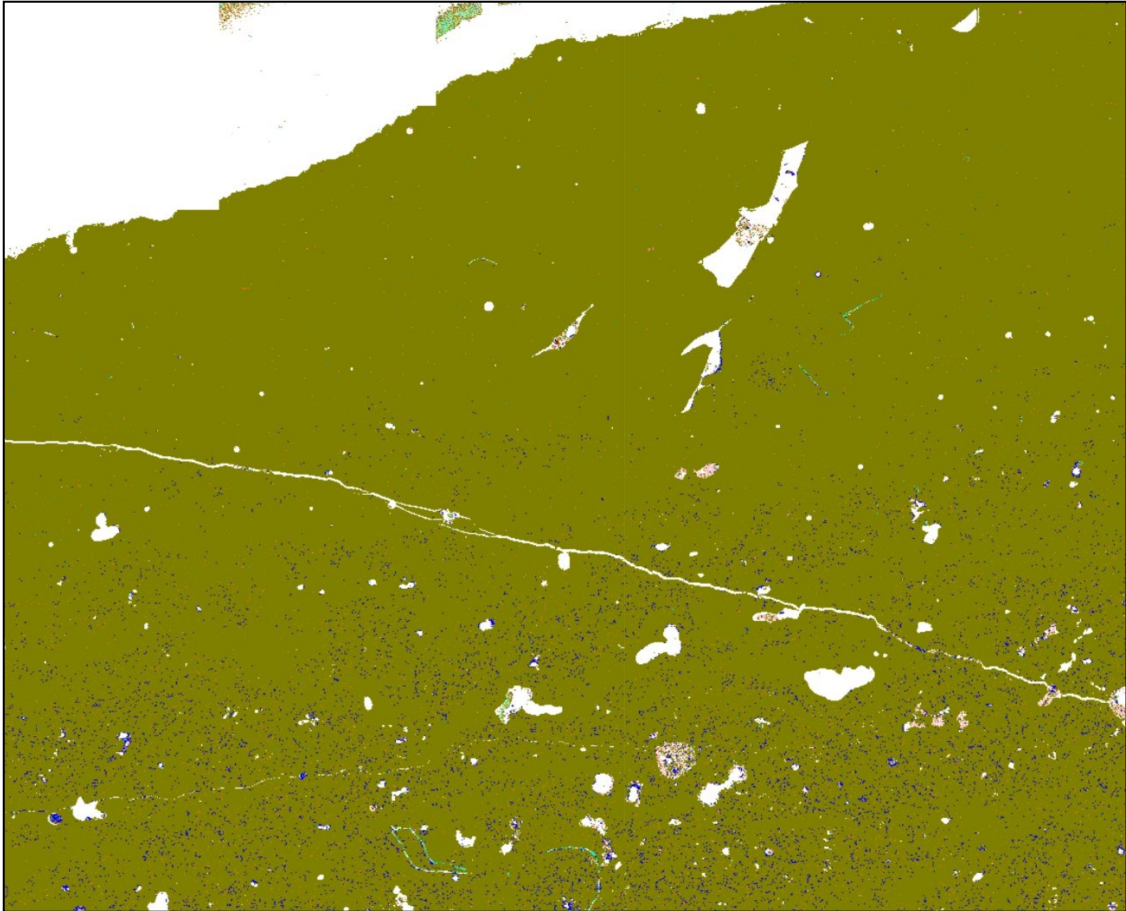


Mineral Name	AreaPe...
CL7	18.901
CL14 Ca	15.250
Quartz	12.738
'Kaolinite(Cu?)' (clay)_2	11.575
'Kaolinite' (clay)	10.606
CL14 Fe	9.293
Background	9.118
CL10	5.228
CL15	3.501
CL9	2.872
Cu-sulphate	2.439
CL8	1.807
'Kaolinite(Fe)' (clay)_2	1.227
Feldspar_Albite	1.114
CL12	0.738
K-Feldspar	0.480
Chlorite	0.441
Hematite	0.322
CL6	0.300
Fe Black Copper	0.245
'Kaolinite' (clay)-rim	0.156
Magnetite	0.138
CL16	0.101
Biotite (Fe-Mica)	0.065
Fe-Olivine	0.060
Gibbsite_interface Gb-Kln	0.047
CL3	0.038
Andalusite/Ky/Sill	0.034
Apatite	0.024
Ti-Hematite	0.023
CL4	0.022
Pyrrhotite-rim	0.021
Corundum	0.019
Muscovite	0.014
CL5	0.014
Others	0.013
Alkali Feldspar	0.013
Plagioclase Feldspar	0.013
Cu-Biotite/Phlogopite	0.012
CL13	0.007
Limonite	0.004
Altered Cu-Mica	0.004
CL18	0.004
Pyrite	0.004
CL2	0.004
Chalcopyrite-rim	0.004
Cu-'Kaolinite' (clay)	0.004
Jarosite	0.003

Mineral Name	AreaPe...
CL20	0.003
Mn-Fe Black Copper	0.003
Quartz-rim	0.003
Gibbsite_interface Gb-Gt	0.003
Cu trap	0.003
CL11	0.003
Zircon	0.003
Muscovite-Pyrite interface	0.003
Chlorite-Quartz interface	0.002
CaSulphate-Qtz interface	0.002
CL19	0.002
Halite	0.002
Amphibole_2-rim	0.002
Tourmaline (Dravite)	0.002
Epidote-Plag interface	0.001
Gibbsite	0.001
Ca-sulphate	0.001
Staurolite	0.001
Biotite/Phlogopite	0.001
Pyrite_2	0.001
KSilicate-qtz interface	0.001
Serpentine	0.001
Olivine	0.001
AlSilicate trap	0.001
Cu-Mica	0.001
Cr trap	0.001
K,Al-silicate trap	0.001
Cryptomelane	0.001
Ce-phosphate (Monazite)	0.001
FeOx/Hydrox-silicate trap	0.001
Goethite	0.001
Biotite/Phlogopite_2	0.001

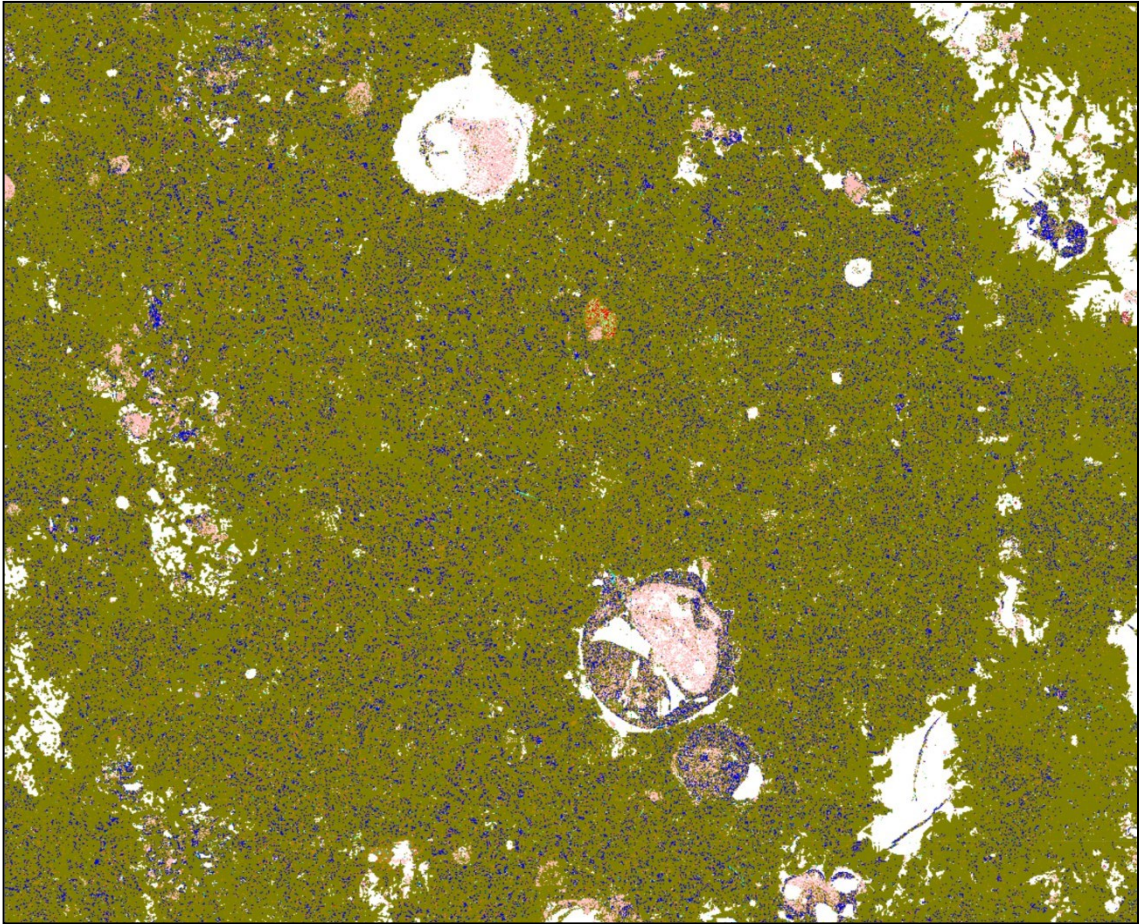
CORTE E-04

Mineral Name	 AreaPe...
CL14 Fe	70.906
CL7	17.114
CL14 Ca	11.230
Background	1.267
CL10	0.259
CL16	0.114
Quartz	0.104
CL15	0.082
CL9	0.037
CL6	0.036
Chlorite	0.026
Biotite (Fe-Mica)	0.020
Amphibole_2-rim	0.020
Corundum	0.013
CL8	0.010
CL3	0.005
CL5	0.004
CL12	0.003
Others	0.002
Amphibole (Homblende)	0.002
Limonite	0.001
CaSulphate-Qtz interface	0.001
Quartz-rim	0.001
Feldspar_Albite	0.001
Halite	0.001
CL18	0.001
Plagioclase Feldspar	0.001

CORTE E-05

Mineral Name	 AreaPe...
CL14 Ca	93.361
CL7	3.258
Background	3.063
CL14 Fe	2.602
Quartz	0.391
CL10	0.111
CL6	0.048
CL9	0.043
CL15	0.040
CL16	0.026
Chlorite	0.024
Biotite (Fe-Mica)	0.015
Amphibole_2-rim	0.014
CL12	0.013
CL3	0.009
CL5	0.005
CL8	0.004
Others	0.003
Amphibole (Homblende)	0.003
Magnetite	0.003
CL18	0.002
Feldspar_Albite	0.002
CL20	0.002
CL4	0.002
CL1	0.001
Corundum	0.001
Fe Black Copper	0.001
CaSulphate-Qtz interface	0.001
Quartz-rim	0.001
Amphibole_2	0.001
Limonite	0.001
Halite	0.001
Fe-Olivine	0.001
'Kaolinite' (clay)	0.001
CL2	0.001
Olivine	0.001

CORTE E-08



Mineral Name	Σ AreaPe...
CL14 Ca	77.930
Background	17.234
CL14 Fe	9.088
CL7	8.454
Quartz	1.613
Biotite (Fe-Mica)	0.991
CL15	0.565
CL16	0.546
CL10	0.202
CL9	0.167
CL6	0.085
Chlorite	0.065
Amphibole_2-rim	0.040
Amphibole_2	0.035
CL12	0.026
Epidote	0.016
Chalcocite/Diginite	0.015
Others	0.014
Corundum	0.014
CL5	0.012
CL8	0.011
Amphibole (Homblende)	0.011
Fe-Olivine	0.010
CL20	0.008
CL18	0.007
Plagioclase Feldspar	0.007
CaSulphate-Qtz interface	0.006
Quartz-rim	0.005
Andalusite/Ky/Sill	0.004
Limonite	0.004
CL4	0.004
K-Feldspar	0.003
Fe Black Copper	0.003
CL3	0.003
Magnetite	0.003
CL2	0.002
Halite	0.002
CL11	0.002
Feldspar_Albite	0.002
HiBSE	0.002
'Kaolinite(Cu?)' (clay)_2	0.002
Spinel	0.001
'Kaolinite' (clay)	0.001
Mn-Fe Black Copper	0.001
Wollastonite	0.001
CL1	0.001
Chalcocite/Diginite-Pyrite interface	0.001
Siderite	0.001
Hematite	0.001
Covellite	0.001
'Kaolinite' (clay)-rim	0.001
Gibbsite	0.001
'Kaolinite(Fe)' (clay)_2	0.001
Calcite	0.001
Muscovite	0.001
Bornite	0.001
Olivine	0.001
Gibbsite_interface Gb-Kln	0.001
Biotite/Phlogopite_2	0.001

Código de Reclasificación de *Clusters* en RStudio

```
library("readxl")
```

```
#Importar la información de los pixeles de QEMSCAN
```

```
#Data Para E-02
```

```
Escoria02 <- read_excel("E02.xlsx", col_types = c("numeric", "numeric", "numeric", #1-3
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #4-6
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #7-9
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #10-12
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #13-15
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #16-18
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #19-21
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #22-24
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #25-27
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #28-30
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #31-33
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #34-36
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #37-39
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #40-42
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #43-45
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #46-48
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #49-51
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #52-54
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #55-57
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #58-60
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #61-63
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #64-66
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #67-69
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #70-72
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #73-75
```

```
    "numeric", "numeric", "numeric", #76-78
```

```

"numeric", "numeric", "numeric", #79-81
"numeric", "numeric", "numeric", #82-84
"numeric", "numeric", "numeric", #85-87
"numeric", "numeric", "numeric", #88-90
"numeric", "numeric", "numeric", #91-93
"numeric", "numeric", "numeric", #94-96
"numeric", "numeric", "numeric", #97-99
"numeric", "numeric", "numeric", #100-102
"numeric", "numeric", "numeric", #103-105
"numeric", "numeric", "numeric", #106-108
"numeric", "numeric", "numeric", #109-111
"numeric", "numeric", "numeric", #112-114
"numeric", "numeric", "numeric", #115-117
"numeric", "numeric", "numeric")) #118-120

```

```
options(max.print=1000000)
```

```
Escoria02 <- as.data.frame(Escoria02)
```

```
#Data para E-04
```

```

Escoria04 <- read_excel("E04.xlsx", col_types = c("numeric", "numeric", "numeric", #1-3
"numeric", "numeric", "numeric", #4-6
"numeric", "numeric", "numeric", #7-9
"numeric", "numeric", "numeric", #10-12
"numeric", "numeric", "numeric", #13-15
"numeric", "numeric", "numeric", #16-18
"numeric", "numeric", "numeric", #19-21
"numeric", "numeric", "numeric", #22-24
"numeric", "numeric", "numeric", #25-27
"numeric", "numeric", "numeric", #28-30
"numeric", "numeric", "numeric", #31-33
"numeric", "numeric", "numeric", #34-36
"numeric", "numeric", "numeric", #37-39

```

```

"numeric", "numeric", "numeric", #40-42
"numeric", "numeric", "numeric", #43-45
"numeric", "numeric", "numeric", #46-48
"numeric", "numeric", "numeric", #49-51
"numeric", "numeric", "numeric", #52-54
"numeric", "numeric", "numeric", #55-57
"numeric", "numeric", "numeric", #58-60
"numeric", "numeric", "numeric", #61-63
"numeric", "numeric", "numeric", #64-66
"numeric", "numeric", "numeric", #67-69
"numeric", "numeric", "numeric", #70-72
"numeric", "numeric", "numeric", #73-75
"numeric", "numeric", "numeric", #76-78
"numeric", "numeric", "numeric", #79-81
"numeric", "numeric", "numeric", #82-84
"numeric", "numeric", "numeric", #85-87
"numeric", "numeric", "numeric", #88-90
"numeric", "numeric", "numeric", #91-93
"numeric", "numeric", "numeric", #94-96
"numeric", "numeric", "numeric", #97-99
"numeric", "numeric", "numeric", #100-102
"numeric", "numeric", "numeric", #103-105
"numeric", "numeric", "numeric", #106-108
"numeric", "numeric", "numeric", #109-111
"numeric", "numeric", "numeric", #112-114
"numeric", "numeric", "numeric", #115-117
"numeric", "numeric", "numeric")) #118-120

```

```
options(max.print=1000000)
```

```
Escoria04 <- as.data.frame(Escoria04)
```

```
#Data para E-05
```

```

Escoria05 <- read_excel("E05.xlsx", col_types = c("numeric", "numeric", "numeric", #1-3
"numeric", "numeric", "numeric", #4-6
"numeric", "numeric", "numeric", #7-9
"numeric", "numeric", "numeric", #10-12
"numeric", "numeric", "numeric", #13-15
"numeric", "numeric", "numeric", #16-18
"numeric", "numeric", "numeric", #19-21
"numeric", "numeric", "numeric", #22-24
"numeric", "numeric", "numeric", #25-27
"numeric", "numeric", "numeric", #28-30
"numeric", "numeric", "numeric", #31-33
"numeric", "numeric", "numeric", #34-36
"numeric", "numeric", "numeric", #37-39
"numeric", "numeric", "numeric", #40-42
"numeric", "numeric", "numeric", #43-45
"numeric", "numeric", "numeric", #46-48
"numeric", "numeric", "numeric", #49-51
"numeric", "numeric", "numeric", #52-54
"numeric", "numeric", "numeric", #55-57
"numeric", "numeric", "numeric", #58-60
"numeric", "numeric", "numeric", #61-63
"numeric", "numeric", "numeric", #64-66
"numeric", "numeric", "numeric", #67-69
"numeric", "numeric", "numeric", #70-72
"numeric", "numeric", "numeric", #73-75
"numeric", "numeric", "numeric", #76-78
"numeric", "numeric", "numeric", #79-81
"numeric", "numeric", "numeric", #82-84
"numeric", "numeric", "numeric", #85-87
"numeric", "numeric", "numeric", #88-90
"numeric", "numeric", "numeric", #91-93

```

```

"numeric", "numeric", "numeric", #94-96
"numeric", "numeric", "numeric", #97-99
"numeric", "numeric", "numeric", #100-102
"numeric", "numeric", "numeric", #103-105
"numeric", "numeric", "numeric", #106-108
"numeric", "numeric", "numeric", #109-111
"numeric", "numeric", "numeric", #112-114
"numeric", "numeric", "numeric", #115-117
"numeric", "numeric", "numeric")) #118-120

options(max.print=1000000)

Escoria05 <- as.data.frame(Escoria05)

#Data para E-08
Escoria08 <- read_excel("E08.xlsx", col_types = c("numeric", "numeric", "numeric", #1-3
"numeric", "numeric", "numeric", #4-6
"numeric", "numeric", "numeric", #7-9
"numeric", "numeric", "numeric", #10-12
"numeric", "numeric", "numeric", #13-15
"numeric", "numeric", "numeric", #16-18
"numeric", "numeric", "numeric", #19-21
"numeric", "numeric", "numeric", #22-24
"numeric", "numeric", "numeric", #25-27
"numeric", "numeric", "numeric", #28-30
"numeric", "numeric", "numeric", #31-33
"numeric", "numeric", "numeric", #34-36
"numeric", "numeric", "numeric", #37-39
"numeric", "numeric", "numeric", #40-42
"numeric", "numeric", "numeric", #43-45
"numeric", "numeric", "numeric", #46-48
"numeric", "numeric", "numeric", #49-51
"numeric", "numeric", "numeric", #52-54

```

```

"numeric", "numeric", "numeric", #55-57
"numeric", "numeric", "numeric", #58-60
"numeric", "numeric", "numeric", #61-63
"numeric", "numeric", "numeric", #64-66
"numeric", "numeric", "numeric", #67-69
"numeric", "numeric", "numeric", #70-72
"numeric", "numeric", "numeric", #73-75
"numeric", "numeric", "numeric", #76-78
"numeric", "numeric", "numeric", #79-81
"numeric", "numeric", "numeric", #82-84
"numeric", "numeric", "numeric", #85-87
"numeric", "numeric", "numeric", #88-90
"numeric", "numeric", "numeric", #91-93
"numeric", "numeric", "numeric", #94-96
"numeric", "numeric", "numeric", #97-99
"numeric", "numeric", "numeric", #100-102
"numeric", "numeric", "numeric", #103-105
"numeric", "numeric", "numeric", #106-108
"numeric", "numeric", "numeric", #109-111
"numeric", "numeric", "numeric", #112-114
"numeric", "numeric", "numeric", #115-117
"numeric", "numeric", "numeric")) #118-120

```

```
options(max.print=1000000)
```

```
Escoria08 <- as.data.frame(Escoria08)
```

```
total <- rbind(Escoria02, Escoria04)
```

```
total <- rbind(total, Escoria05)
```

```
total <- rbind(total, Escoria08)
```

```
#install.packages("corrplot")
```

```
library("corrplot")
```

```

cor.mat <- round(cor(total[,c(2:33)]),2)
corrplot(cor.mat, type="upper", order="original", tl.col="black", tl.srt=45)

total.pca <- prcomp(total[,c(2:33)], center = TRUE, scale. = TRUE)
summary(total.pca)

#install.packages("factoextra")
library("factoextra")
library("FactoMineR")
library(ggbiplot)

g <- my_ggbiplot02(total.pca)
print(g)

# Proceder con análisis de componentes principales
plot(total.pca)
plot(total, type='l')
summary(total.pca) # 21 componentes es la inflexión y a la vez explica >85% de varianza

comp <- data.frame(total.pca$x[,1:4])
# Plot
plot(comp, pch=16, col=rgb(0,0,0,0.5))

#install.packages("rgl")
library(rgl)

plot3d(comp$PC1, comp$PC2, comp$PC3)

wss <- (nrow(total)-1)*sum(apply(total,2,var))
for (i in 2:33) wss[i] <- sum(kmeans(total, centers=i)$withinss)

```

```
plot(1:33, wss, type="b", xlab="Number of Clusters", ylab="Within groups sum of squares")
```

```
# Del plot, inflexión ocurre en k=20
```

```
# Aplicar k-means con k=20
```

```
k <- kmeans(comp, 20)#, nstart=25, iter.max=1000)
```

```
library(RColorBrewer)
```

```
library(scales)
```

```
palette(alpha(brewer.pal(9,'Set1'), 0.5))
```

```
plot(comp, col=k$clust, pch=16)
```

```
plot3d(comp$PC1, comp$PC2, comp$PC3, col=k$clust)
```

```
# Tamaño de Cluster
```

```
sort(table(k$clust))
```

```
clust <- names(sort(table(k$clust)))
```

```
# Comparar la acomodación por cluster (ej. BSE) en un boxplot.
```

```
boxplot(total$BSE ~ k$cluster, xlab='Cluster', ylab='BSE', main='Plane BSE by Cluster')
```

```
A <- data.frame(total[k$clust==clust[1],2:104])
```

```
B <- data.frame(total[k$clust==clust[2],2:104])
```

```
C <- data.frame(total[k$clust==clust[3],2:104])
```

```
D <- data.frame(total[k$clust==clust[4],2:104])
```

```
E <- data.frame(total[k$clust==clust[5],2:104])
```

```
G <- data.frame(total[k$clust==clust[6],2:104])
```

```
H <- data.frame(total[k$clust==clust[7],2:104])
```

```
I <- data.frame(total[k$clust==clust[8],2:104])
```

```
J <- data.frame(total[k$clust==clust[9],2:104])
```

```
K <- data.frame(total[k$clust==clust[10],2:104])
```

```
L <- data.frame(total[k$clust==clust[11],2:104])
```

```
M <- data.frame(total[k$clust==clust[12],2:104])
N <- data.frame(total[k$clust==clust[13],2:104])
O <- data.frame(total[k$clust==clust[14],2:104])
P <- data.frame(total[k$clust==clust[15],2:104])
Q <- data.frame(total[k$clust==clust[16],2:104])
R <- data.frame(total[k$clust==clust[17],2:104])
S <- data.frame(total[k$clust==clust[18],2:104])
U <- data.frame(total[k$clust==clust[19],2:104])
V <- data.frame(total[k$clust==clust[20],2:104])
```

```
summary(A)
summary(B)
summary(C)
summary(D)
summary(E)
summary(G)
summary(H)
summary(I)
summary(J)
summary(K)
summary(L)
summary(M)
summary(N)
summary(O)
summary(P)
summary(Q)
summary(R)
summary(S)
summary(U)
summary(V)
```

```
#Exportar data a Excel
install.packages("xlsx")
library("xlsx")
A1 <- summary(A)
B1 <- summary(B)
C1 <- summary(C)
D1 <- summary(D)
E1 <- summary(E)
G1 <- summary(G)
H1 <- summary(H)
I1 <- summary(I)
J1 <- summary(J)
K1 <- summary(K)
L1 <- summary(L)
M1 <- summary(M)
N1 <- summary(N)
O1 <- summary(O)
P1 <- summary(P)
Q1 <- summary(Q)
R1 <- summary(R)
S1 <- summary(S)
U1 <- summary(U)
V1 <- summary(V)

write.xlsx(A1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER1", append = FALSE)
write.xlsx(B1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER2", append = TRUE)
write.xlsx(C1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER3", append = TRUE)
write.xlsx(D1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER4", append = TRUE)
write.xlsx(E1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER5", append = TRUE)
write.xlsx(G1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER6", append = TRUE)
write.xlsx(H1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER7", append = TRUE)
```

```

write.xlsx(I1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER8", append = TRUE)
write.xlsx(J1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER9", append = TRUE)
write.xlsx(K1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER10", append = TRUE)
write.xlsx(L1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER11", append = TRUE)
write.xlsx(M1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER12", append = TRUE)
write.xlsx(N1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER13", append = TRUE)
write.xlsx(O1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER14", append = TRUE)
write.xlsx(P1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER15", append = TRUE)
write.xlsx(Q1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER16", append = TRUE)
write.xlsx(R1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER17", append = TRUE)
write.xlsx(S1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER18", append = TRUE)
write.xlsx(U1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER19", append = TRUE)
write.xlsx(V1, file = "cluster1B.xlsx", sheetName = "CLUSTER20", append = TRUE)

```

#Data para mínimo y máximo

```
quantz <- c(0,1)
```

```
A12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[1],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
B12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[2],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
C12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[3],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
D12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[4],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
E12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[5],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
G12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[6],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
H12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[7],2:104]),2, quantile, probs = quantz,
na.rm=TRUE)
```

```
I12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[8],2:104]),2, quantile, probs = quantz, na.rm=TRUE)
```

```

J12 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[9],2:104]),2, quantile, probs = quantz, na.rm=TRUE)
K12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[10],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
L12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[11],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
M12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[12],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
N12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[13],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
O12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[14],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
P12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[15],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
Q12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[16],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
R12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[17],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
S12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[18],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
U12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[19],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)
V12  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[20],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quantz,
na.rm=TRUE)

```

#Exportar Min y max (Cuantiles 0% 100%) a Excel

```

write.xlsx(A12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER1", append = FALSE)
write.xlsx(B12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER2", append = TRUE)
write.xlsx(C12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER3", append = TRUE)
write.xlsx(D12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER4", append = TRUE)
write.xlsx(E12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER5", append = TRUE)
write.xlsx(G12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER6", append = TRUE)

```

```

write.xlsx(H12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER7", append = TRUE)
write.xlsx(I12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER8", append = TRUE)
write.xlsx(J12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER9", append = TRUE)
write.xlsx(K12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER10", append = TRUE)
write.xlsx(L12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER11", append = TRUE)
write.xlsx(M12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER12", append = TRUE)
write.xlsx(N12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER13", append = TRUE)
write.xlsx(O12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER14", append = TRUE)
write.xlsx(P12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER15", append = TRUE)
write.xlsx(Q12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER16", append = TRUE)
write.xlsx(R12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER17", append = TRUE)
write.xlsx(S12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER18", append = TRUE)
write.xlsx(U12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER19", append = TRUE)
write.xlsx(V12, file = "clusterquantmm.xlsx", sheetName = "CLUSTER20", append = TRUE)

```

#Cuantiles 5% y 95% para cada cluster

```

quants <- c(0.05, 0.95)
A2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[1],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
B2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[2],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
C2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[3],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
D2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[4],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
E2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[5],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
G2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[6],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
H2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[7],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
I2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[8],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
J2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[9],2:104]),2, quantile, probs = quants, na.rm=TRUE)
K2  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[10],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quants,
na.rm=TRUE)
L2  <-  apply(data.frame(total[k$clust==clust[11],2:104]),2,  quantile,  probs  =  quants,
na.rm=TRUE)

```

```

M2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[12],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
N2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[13],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
O2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[14],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
P2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[15],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
Q2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[16],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
R2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[17],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
S2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[18],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
U2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[19],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)
V2 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[20],2:104]),2, quantile, probs = quants,
na.rm=TRUE)

```

#Exportar cuantiles 5% y 95% a Excel

```

write.xlsx(A2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER1", append = FALSE)
write.xlsx(B2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER2", append = TRUE)
write.xlsx(C2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER3", append = TRUE)
write.xlsx(D2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER4", append = TRUE)
write.xlsx(E2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER5", append = TRUE)
write.xlsx(G2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER6", append = TRUE)
write.xlsx(H2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER7", append = TRUE)
write.xlsx(I2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER8", append = TRUE)
write.xlsx(J2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER9", append = TRUE)
write.xlsx(K2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER10", append = TRUE)
write.xlsx(L2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER11", append = TRUE)

```

```

write.xlsx(M2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER12", append = TRUE)
write.xlsx(N2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER13", append = TRUE)
write.xlsx(O2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER14", append = TRUE)
write.xlsx(P2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER15", append = TRUE)
write.xlsx(Q2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER16", append = TRUE)
write.xlsx(R2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER17", append = TRUE)
write.xlsx(S2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER18", append = TRUE)
write.xlsx(U2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER19", append = TRUE)
write.xlsx(V2, file = "clusterquant.xlsx", sheetName = "CLUSTER20", append = TRUE)

```

#Mediana

```

A22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[1],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
B22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[2],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
C22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[3],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
D22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[4],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
E22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[5],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
G22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[6],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
H22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[7],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
I22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[8],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
J22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[9],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
K22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[10],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
L22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[11],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
M22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[12],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
N22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[13],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
O22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[14],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
P22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[15],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
Q22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[16],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
R22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[17],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
S22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[18],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
U22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[19],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)
V22 <- apply(data.frame(total[k$clust==clust[20],2:104]),2, median, na.rm=TRUE)

```

#Exportar data de medianas a Excel

```
write.xlsx(A22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER1", append = FALSE)
write.xlsx(B22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER2", append = TRUE)
write.xlsx(C22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER3", append = TRUE)
write.xlsx(D22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER4", append = TRUE)
write.xlsx(E22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER5", append = TRUE)
write.xlsx(G22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER6", append = TRUE)
write.xlsx(H22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER7", append = TRUE)
write.xlsx(I22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER8", append = TRUE)
write.xlsx(J22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER9", append = TRUE)
write.xlsx(K22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER10", append = TRUE)
write.xlsx(L22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER11", append = TRUE)
write.xlsx(M22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER12", append = TRUE)
write.xlsx(N22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER13", append = TRUE)
write.xlsx(O22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER14", append = TRUE)
write.xlsx(P22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER15", append = TRUE)
write.xlsx(Q22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER16", append = TRUE)
write.xlsx(R22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER17", append = TRUE)
write.xlsx(S22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER18", append = TRUE)
write.xlsx(U22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER19", append = TRUE)
write.xlsx(V22, file = "clustermed.xlsx", sheetName = "CLUSTER20", append = TRUE)
```

Tests Wilcoxon (1945) y Kolmogorov-Smirnov (1967)

```
wilcox.test(A$BSE,B$BSE)
```

```
ks.test(A$BSE,B$BSE)
```

ANEXO III

PREPARACIÓN DE EXPERIMENTO

Saturación de Carbonatos

log pO₂ = -0.7 log CO₂ = -3.4

T = 5°C

	Pitzer.DAT			LLNL.DAT			
	4	5	6	7	8	9	10
pH							
Ca, ppm	400000	300500	178500	32000	95	1,25	0,255
total Ca, M	16,63	10,72	5,421	8,25E-01	2,37E-03	3,12E-05	6,36E-06
aCa+2, mol	1000	1000	23,31	1,79E-01	1,76E-03	1,79E-05	1,77E-07
dissC, M	9,83E-05	5,49E-05	2,87E-05	3,89E-04	9,11E-04	8,91E-03	1,85E-01
aHCO ₃ -, mol	8,24E-08	8,09E-07	7,99E-06	7,86E-05	7,97E-04	7,97E-03	7,94E-02
Fuerza iónica, M	33,27	21,44	10,84	1,649	5,14E-03	4,94E-03	2,08E-01

T = 25°C

	Pitzer.DAT			LLNL.DAT			
	4	5	6	7	8	9	10
pH							
Ca, ppm	355500	276500	165500	20000	58	0,9	0,295
total Ca, M	13,76	9,535	4,948	5,09E-01	1,45E-03	2,25E-05	7,36E-06
aCa+2, mol	1000	1000	11,16	1,14E-01	1,13E-03	1,13E-05	1,14E-07
dissC, M	7,03E-05	4,24E-05	2,17E-05	2,27E-04	6,61E-04	6,68E-03	1,78E-01
aHCO ₃ -, mol	6,37E-08	6,27E-07	6,19E-06	5,86E-05	5,91E-04	5,91E-03	5,89E-02
Fuerza iónica, M	27,52	19,07	9,896	1,018	3,19E-03	3,88E-03	2,34E-01

T = 50°C

	Pitzer.DAT			LLNL.DAT			
	4	5	6	7	8	9	10
pH							
Ca, ppm	341000	269000	161500	12000	35,5	0,68	0,31
total Ca, M	12,91	9,181	4,806	0,3031	8,86E-04	1,70E-05	7,74E-06
aCa+2, mol	1000	640,7	6,536	0,0714	7,15E-04	7,11E-06	7,05E-08
dissC, M	6,49E-05	3,93E-05	1,81E-05	1,34E-04	4,49E-04	4,66E-03	0,1597
aHCO ₃ -, mol	4,28E-08	4,21E-07	4,14E-06	4,03E-05	4,05E-04	4,05E-03	0,0404
Fuerza iónica, M	25,82	18,36	9,611	0,606	1,97E-03	2,87E-03	0,2346

T = 75°C

	Pitzer.DAT			LLNL.DAT			
	4	5	6	7	8	9	10
pH							
Ca, ppm	340800	271500	165000	7700	23,5	0,54	0,3
total Ca, M	1,29E+01	9,30E+00	4,93E+00	1,94E-01	5,86E-04	1,35E-05	7,49E-06
aCa+2, mol	1,00E+03	4,65E+02	4,81E+00	4,79E-02	4,84E-04	4,80E-06	4,84E-08
dissC, M	6,99E-05	4,12E-05	1,70E-05	8,68E-05	3,03E-04	3,17E-03	1,22E-01
aHCO ₃ -, mol	2,75E-08	2,69E-07	2,63E-06	2,72E-05	2,73E-04	2,73E-03	2,72E-02
Fuerza iónica, M	2,58E+01	1,86E+01	9,86E+00	3,87E-01	1,31E-03	2,11E-03	1,89E-01

Resultados Análisis BET

weight, g

Sample#	Escoria#15
cell+sample	28,9707
cell	25,1783
sample before degas	0,0034
cell+sample after degas	28,968
sample after degas	3,7897
degas	0,0027
degas per 1 g	0,0007

MultiBET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,091
MultiBET at 0.05-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,524
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,047
D_NK Fractal	2,315
D_FHH Fractal	2,613

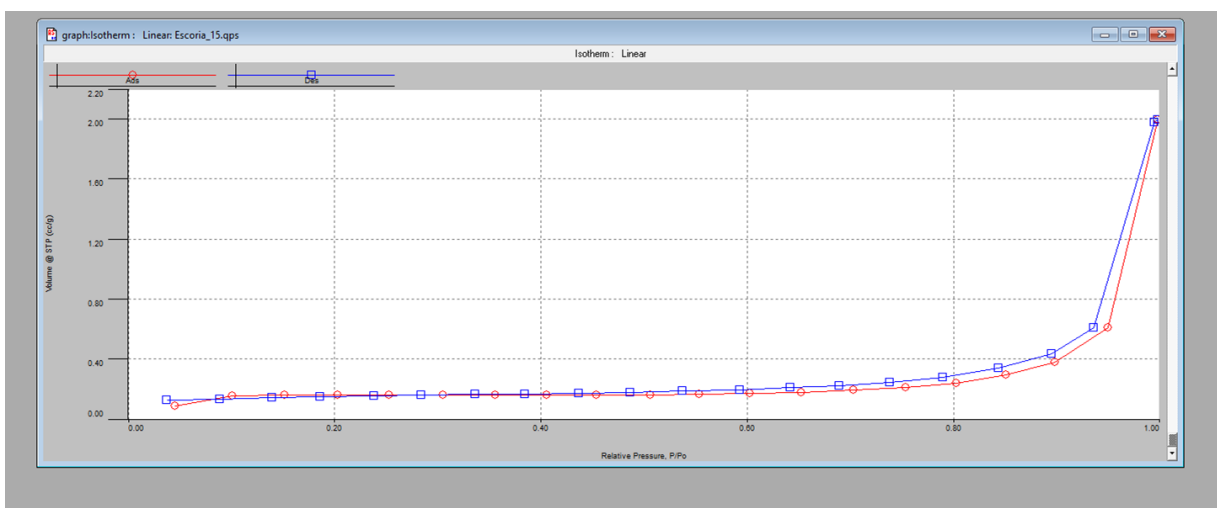
SingleBET at 0.25, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,521
--	-------

Error, %

P/P0	SingleBET
0,046	0,372
0,101	0,611
0,152	0,588
0,203	0,557
0,253	0,521
0,305	0,485
0,356	0,447
0,405	0,415
0,454	0,383
0,506	0,349
0,554	0,320
0,603	0,294
0,653	0,268
0,703	0,247
0,753	0,228
0,803	0,207
0,851	0,192
0,898	0,169
0,950	0,132
0,998	0,018
0,994	0,048
0,936	0,170
0,895	0,200
0,844	0,230
0,790	0,256
0,738	0,279
0,690	0,302
0,642	0,325
0,593	0,348
0,537	0,376
0,486	0,395
0,437	0,421
0,384	0,448
0,336	0,472
0,284	0,495
0,239	0,512
0,186	0,527
0,139	0,532
0,089	0,526
0,038	0,521
MultiBET at 0-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,523
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,047

0,524

63	96	707	78	33
65	84	695	74	17
68	83	692	83	11
71	81	708	80	13
77	77	716	93	12
75	83	707	80	7
76				4
71				12



weight, g

Sample#	Escoria#16(a)
cell+sample	28,7432
cell	25,3282
sample before degas	3,4150
cell+sample after degas	28,7421
sample after degas	3,4139
degas	0,0011
degas per 1 g	0,0003

MultiBET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,057
MultiBET at 0.05-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,349
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,054
D_NK Fractal	2,714
D_FHH Fractal	2,588

SingleBET at 0.25, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,316
--	-------

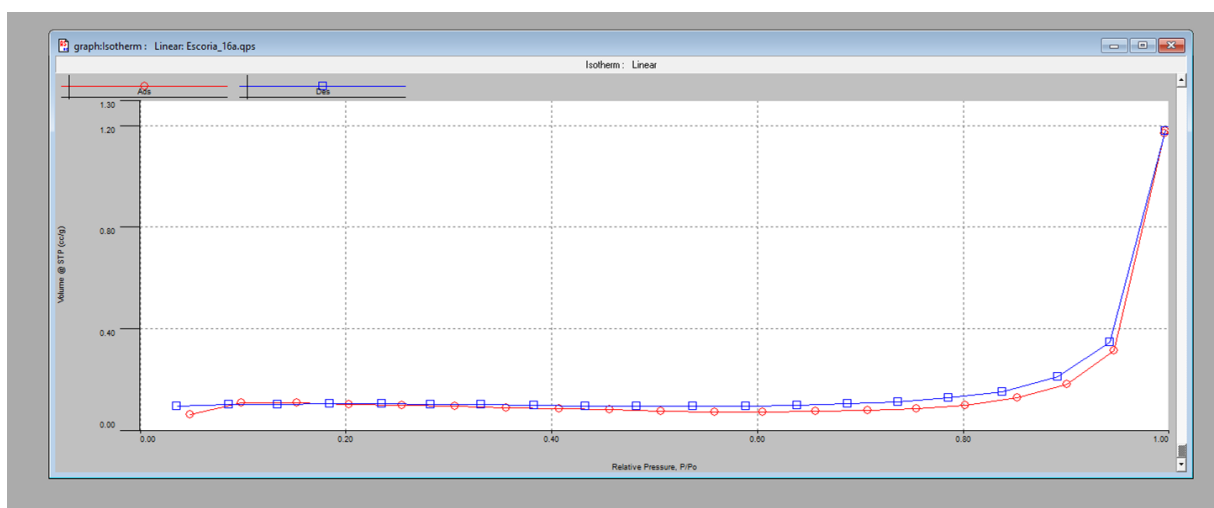
Error, %

16

P/P0	SingleBET
0,049	0,253
0,099	0,423
0,153	0,393
0,203	0,354
0,255	0,316
0,306	0,281
0,356	0,247
0,407	0,215
0,456	0,189
0,506	0,161
0,558	0,139
0,605	0,123
0,657	0,110
0,707	0,098
0,754	0,090
0,802	0,086
0,852	0,082
0,901	0,078
0,947	0,073
0,996	0,022
0,996	0,020
0,943	0,087
0,892	0,099
0,838	0,107
0,786	0,118
0,736	0,127
0,688	0,140
0,639	0,155
0,588	0,170
0,537	0,189
0,483	0,216
0,432	0,237
0,382	0,263
0,331	0,291
0,282	0,315
0,235	0,343
0,184	0,366
0,134	0,386
0,086	0,403
0,035	0,392
MultiBET at 0-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,343
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,054

0,349

63	88	32	21	33
65	83	30	16	17
68	79	36	20	11
71	82	28	23	13
77	82	38	21	12
75	82	32	21	7
76				4
71				12



weight, g

Sample#	Escoria#16(b)
cell+sample	29,5568
cell	25,1773
sample before degas	4,3795
cell+sample after degas	29,5539
sample after degas	4,3766
degas	0,0029
degas per 1 g	0,0007

MultiBET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,175
MultiBET at 0.05-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,810
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,020
D_NK Fractal	2,550
D_FHH Fractal	2,550

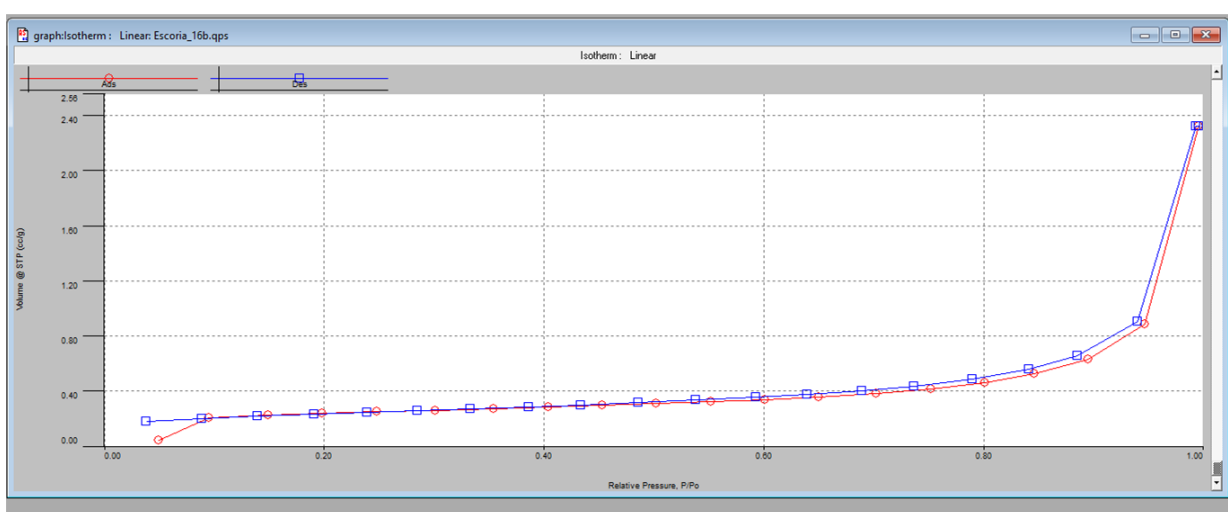
SingleBET at 0.25, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,814
--	-------

Error, %

P/P0	SingleBET
0,049	0,165
0,095	0,811
0,149	0,833
0,198	0,830
0,248	0,814
0,301	0,793
0,354	0,764
0,404	0,736
0,453	0,706
0,502	0,669
0,552	0,630
0,601	0,590
0,650	0,546
0,702	0,499
0,752	0,451
0,801	0,400
0,846	0,351
0,895	0,289
0,947	0,205
0,995	0,046
0,993	0,068
0,940	0,235
0,886	0,327
0,841	0,384
0,790	0,443
0,736	0,499
0,689	0,547
0,640	0,592
0,592	0,630
0,538	0,672
0,486	0,707
0,434	0,739
0,386	0,766
0,333	0,790
0,285	0,808
0,239	0,817
0,191	0,819
0,140	0,810
0,089	0,784
0,038	0,745
MultiBET at 0-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,806
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,020

0,810

90	32	29	74	80
73	39	30	72	68
67	37	26	72	67
67	39	30	71	68
73	44	28	72	66
78	39	29	72	64
78				68
73				68



weight, g

Sample#	Escoria#17
cell+sample	30,1459
cell	25,3270
sample before degas	4,8189
cell+sample after dega	30,1412
sample after degas	4,8142
degas	0,0047
degas per 1 g	0,0010

MultiBET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,236
MultiBET at 0-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1,131
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,021
D_NK Fractal	2,593
D_FHH Fractal	2,544

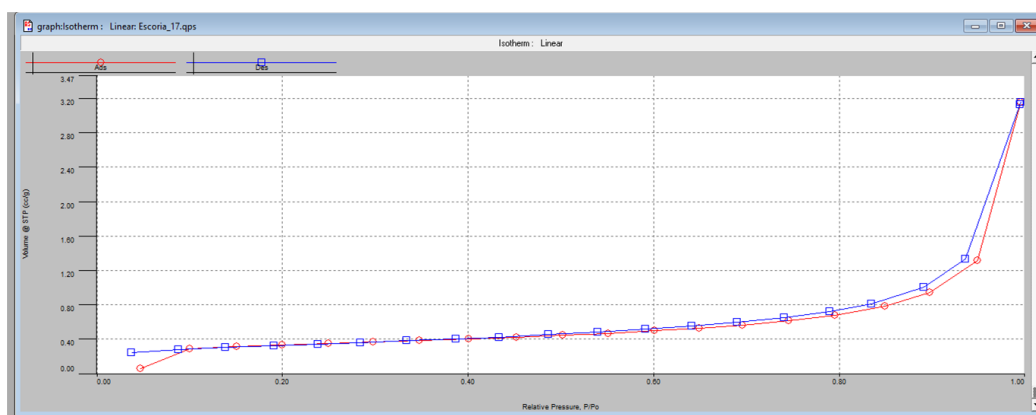
SingleBET at 0.25, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1,141
--	-------

Error, %

P/P0	SingleBET
0,047	0,236
0,100	1,125
0,151	1,162
0,200	1,156
0,250	1,141
0,298	1,120
0,348	1,091
0,401	1,050
0,452	1,012
0,502	0,968
0,551	0,916
0,601	0,864
0,649	0,807
0,696	0,747
0,745	0,680
0,795	0,606
0,849	0,515
0,897	0,423
0,949	0,292
0,995	0,066
0,995	0,074
0,936	0,369
0,891	0,475
0,834	0,584
0,790	0,659
0,740	0,737
0,690	0,805
0,641	0,864
0,591	0,920
0,540	0,971
0,487	1,012
0,434	1,042
0,387	1,074
0,334	1,106
0,284	1,126
0,238	1,141
0,190	1,143
0,139	1,136
0,088	1,105
0,037	1,014
MultiBET at 0-0.35, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1,129
SD, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,021

1,131

82	2	29	74	70
70	4	30	72	60
68	12	26	72	59
65	12	30	71	58
71	12	28	72	59
71	12	29	72	54
69				57
70				59



Concentraciones Esperadas en Aguas (mol) - PHREEQC

Escoria #15	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	2,07E-05	2,50E-05	1,79E-05	2,56E-05	4,11E-05	4,35E-05	3,02E-07
25 días	2,95E-05	2,07E-04	6,76E-05	3,25E-05	1,14E-04	5,69E-05	2,60E-05
30 días	2,95E-05	2,07E-04	6,76E-05	3,25E-05	1,14E-04	5,69E-05	2,60E-05
50 días	2,95E-05	2,07E-04	6,76E-05	3,25E-05	1,14E-04	5,69E-05	2,60E-05
60 días	2,94E-05	2,07E-04	6,77E-05	3,25E-05	1,14E-04	5,70E-05	2,60E-05
75 días	1,14E-05	3,53E-04	7,83E-05	3,32E-05	1,18E-04	5,81E-05	5,72E-06
90 días	1,19E-05	5,43E-04	7,89E-05	3,08E-05	1,14E-04	5,46E-05	2,13E-06
120 días	1,19E-05	5,43E-04	7,89E-05	3,08E-05	1,14E-04	5,46E-05	2,13E-06
150 días	1,19E-05	5,43E-04	7,89E-05	3,08E-05	1,14E-04	5,46E-05	2,13E-06
180 días	9,33E-07	1,19E-04	1,35E-04	3,59E-05	1,63E-04	6,30E-05	1,88E-06

Escoria #16(a)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	2,07E-05	2,50E-05	1,79E-05	2,56E-05	4,11E-05	4,35E-05	3,02E-07
25 días	1,54E-06	3,20E-04	6,02E-05	3,00E-05	1,56E-04	5,11E-05	4,97E-05
30 días	1,54E-06	3,20E-04	6,02E-05	3,00E-05	1,56E-04	5,11E-05	4,97E-05
50 días	1,54E-06	3,20E-04	6,02E-05	3,00E-05	1,56E-04	5,11E-05	4,97E-05
60 días	1,54E-06	3,20E-04	6,02E-05	3,00E-05	1,56E-04	5,11E-05	4,97E-05
75 días	7,69E-07	4,12E-04	6,21E-05	2,92E-05	1,58E-04	4,97E-05	5,52E-05
90 días	2,29E-07	2,81E-04	7,96E-05	3,04E-05	1,81E-04	5,17E-05	7,28E-05
120 días	2,25E-07	2,65E-04	8,27E-05	3,06E-05	1,88E-04	5,21E-05	7,39E-05
150 días	2,25E-07	2,65E-04	8,27E-05	3,06E-05	1,88E-04	5,21E-05	7,39E-05
180 días	2,25E-07	2,65E-04	8,27E-05	3,06E-05	1,88E-04	5,21E-05	7,39E-05

Escoria #16(b)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	2,56E-07	1,04E-02	3,71E-08	1,06E-02	5,51E-02	4,85E-01	3,57E-05
25 días	1,26E-07	9,67E-03	9,35E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,45E-04
30 días	1,26E-07	9,68E-03	9,35E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,45E-04
50 días	1,26E-07	9,67E-03	9,35E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,45E-04
60 días	1,26E-07	9,68E-03	9,35E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,84E-01	1,45E-04
75 días	9,89E-08	9,77E-03	9,45E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,53E-04
90 días	9,88E-08	9,78E-03	9,45E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,53E-04
120 días	9,88E-08	9,78E-03	9,45E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,53E-04
150 días	9,88E-08	9,78E-03	9,45E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,53E-04
180 días	9,88E-08	9,78E-03	9,45E-08	1,06E-02	5,53E-02	4,85E-01	1,53E-04

Escoria #17	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	2,07E-05	2,50E-05	1,79E-05	2,56E-05	4,11E-05	4,35E-05	3,02E-07
25 días	4,94E-05	3,06E-04	2,14E-05	2,47E-05	1,57E-04	4,24E-05	1,24E-04
30 días	4,95E-05	3,10E-04	2,13E-05	2,46E-05	1,55E-04	4,24E-05	1,25E-04
50 días	1,22E-06	2,21E-04	9,56E-05	3,02E-05	2,19E-04	5,18E-05	1,07E-04
60 días	1,22E-06	2,21E-04	9,31E-05	3,02E-05	2,17E-04	5,19E-05	1,07E-04
75 días	1,21E-06	2,21E-04	9,38E-05	3,02E-05	2,20E-04	5,18E-05	1,07E-04
90 días	1,22E-06	2,21E-04	9,31E-05	3,02E-05	2,17E-04	5,19E-05	1,07E-04
120 días	1,22E-06	2,21E-04	9,31E-05	3,02E-05	2,17E-04	5,19E-05	1,07E-04
150 días	1,22E-06	2,21E-04	9,31E-05	3,02E-05	2,17E-04	5,19E-05	1,07E-04
180 días	1,22E-06	2,21E-04	9,31E-05	3,02E-05	2,17E-04	5,19E-05	1,07E-04

Concentraciones Esperadas en Aguas (mg/L)- PHREEQC

Escoria #15	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	0,5591	1,0000	1,0002	1,0001	0,9999	1,0001	0,0085
25 días	0,7957	8,2765	3,7768	1,2687	2,7756	1,3088	0,7305
30 días	0,7957	8,2765	3,7768	1,2687	2,7756	1,3088	0,7305
50 días	0,7954	8,2765	3,7774	1,2691	2,7756	1,3091	0,7305
60 días	0,7944	8,2805	3,7779	1,2691	2,7756	1,3093	0,7305
75 días	0,3079	14,1563	4,3738	1,2961	2,8777	1,3359	0,1606
90 días	0,3197	21,7474	4,4062	1,2042	2,7683	1,2553	0,0598
120 días	0,3205	21,7474	4,4062	1,2042	2,7683	1,2553	0,0598
150 días	0,3197	21,7514	4,4062	1,2042	2,7683	1,2553	0,0598
180 días	0,0252	4,7655	7,5558	1,4032	3,9544	1,4484	0,0528

Escoria #16(a)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	0,5591	1,0000	1,0002	1,0001	0,9999	1,0001	0,0085
25 días	0,0414	12,8176	3,3619	1,1726	3,7867	1,1736	1,3961
30 días	0,0414	12,8176	3,3624	1,1726	3,7867	1,1736	1,3961
50 días	0,0414	12,8176	3,3630	1,1726	3,7867	1,1739	1,3958
60 días	0,0414	12,8176	3,3630	1,1726	3,7867	1,1739	1,3958
75 días	0,0207	16,4969	3,4685	1,1413	3,8451	1,1421	1,5492
90 días	0,0062	11,2424	4,4475	1,1898	4,3895	1,1879	2,0446
120 días	0,0061	10,6212	4,6201	1,1956	4,5669	1,1969	2,0766
150 días	0,0061	10,6252	4,6206	1,1956	4,5669	1,1969	2,0766
180 días	0,0061	10,6252	4,6206	1,1956	4,5669	1,1969	2,0766

Escoria #16(b)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	0,0069	414,8280	0,0021	413,6600	1338,7194	11159,3460	1,0021
25 días	0,0034	387,6538	0,0052	413,6600	1344,5526	11159,3460	4,0640
30 días	0,0034	387,8141	0,0052	413,6600	1344,5526	11159,3460	4,0640
50 días	0,0034	387,6538	0,0052	413,6600	1344,5526	11159,3460	4,0640
60 días	0,0034	387,8141	0,0052	413,6600	1344,5526	11127,1600	4,0640
75 días	0,0027	391,6618	0,0053	413,6600	1344,3096	11159,3460	4,2858
90 días	0,0027	391,8221	0,0053	413,6600	1344,3096	11159,3460	4,2858
120 días	0,0027	391,8221	0,0053	413,6600	1344,3096	11159,3460	4,2858
150 días	0,0027	391,8221	0,0053	413,6600	1344,3096	11159,3460	4,2858
180 días	0,0027	391,8221	0,0053	413,6600	1344,3096	11159,3460	4,2858

Escoria #17	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si
0 días	0,5591	1,0000	1,0002	1,0001	0,9999	1,0001	0,0085
25 días	1,3329	12,2805	1,1945	0,9653	3,8135	0,9755	3,4938
30 días	1,3343	12,4128	1,1901	0,9634	3,7551	0,9739	3,5191
50 días	0,0328	8,8697	5,3360	1,1796	5,3106	1,1913	2,9911
60 días	0,0330	8,8697	5,1975	1,1816	5,2742	1,1941	3,0136
75 días	0,0327	8,8537	5,2388	1,1792	5,3568	1,1916	2,9995
90 días	0,0330	8,8697	5,1975	1,1816	5,2742	1,1941	3,0136
120 días	0,0330	8,8697	5,1981	1,1816	5,2766	1,1941	3,0136
150 días	0,0330	8,8737	5,1981	1,1816	5,2766	1,1941	3,0136
180 días	0,0330	8,8737	5,1981	1,1816	5,2766	1,1941	3,0136

Masa atómica	
Al	26,982
Ca	40,08
Fe	55,845
K	39,0983
Mg	24,305
Na	22,99
Si	28,0855

pH= 8, T=40°C, BD LLNL.DIFF

Tiempo Óptimo de Precipitación de Calcita

Corte E-04

		Precipitación	Disolución		
Tiempo (s)	Tiempo (días)	Calcita, mol	Escoria Ca, mol	Escoria Fe, mol	Anortita, mol
0	0	0,00000	0,03149	0,15210	0,04614
86400	1	0,00025	0,03146	0,15210	0,04551
172800	2	0,00074	0,03146	0,15200	0,04489
259200	3	0,00123	0,03145	0,15200	0,04427
345600	4	0,00172	0,03144	0,15200	0,04365
432000	5	0,00222	0,03143	0,15200	0,04303
518400	6	0,00271	0,03142	0,15190	0,04241
604800	7	0,00320	0,03142	0,15190	0,04178
691200	8	0,00369	0,03141	0,15190	0,04116
777600	9	0,00418	0,03140	0,15190	0,04054
864000	10	0,00467	0,03139	0,15180	0,03992
950400	11	0,00516	0,03138	0,15180	0,03930
1,04E+06	12	0,00565	0,03138	0,15180	0,03867
1,12E+06	13	0,00614	0,03137	0,15180	0,03805
1,21E+06	14	0,00663	0,03136	0,15170	0,03743
1,30E+06	15	0,00712	0,03135	0,15170	0,03681
1,38E+06	16	0,00761	0,03134	0,15170	0,03619
1,47E+06	17	0,00811	0,03134	0,15170	0,03556
1,56E+06	18	0,00860	0,03133	0,15160	0,03494
1,64E+06	19	0,00909	0,03132	0,15160	0,03432
1,73E+06	20	0,00958	0,03131	0,15160	0,03370
1,81E+06	21	0,01007	0,03130	0,15160	0,03308
1,90E+06	22	0,01056	0,03130	0,15150	0,03245
1,99E+06	23	0,01105	0,03129	0,15150	0,03183
2,07E+06	24	0,01154	0,03128	0,15150	0,03121
2,16E+06	25	0,01203	0,03127	0,15150	0,03059
2,25E+06	26	0,01252	0,03126	0,15140	0,02997
2,33E+06	27	0,01301	0,03126	0,15140	0,02934
2,42E+06	28	0,01350	0,03125	0,15140	0,02872
2,51E+06	29	0,01399	0,03124	0,15140	0,02810
2,59E+06	30	0,01449	0,03123	0,15130	0,02748
2,68E+06	31	0,01498	0,03122	0,15130	0,02686
2,76E+06	32	0,01547	0,03122	0,15130	0,02623
2,85E+06	33	0,01596	0,03121	0,15130	0,02561
2,94E+06	34	0,01645	0,03120	0,15120	0,02499

3,02E+06	35	0,01694	0,03119	0,15120	0,02437
3,11E+06	36	0,01743	0,03118	0,15120	0,02375
3,20E+06	37	0,01792	0,03118	0,15120	0,02312
3,28E+06	38	0,01841	0,03117	0,15110	0,02250
3,37E+06	39	0,01890	0,03116	0,15110	0,02188
3,46E+06	40	0,01939	0,03115	0,15110	0,02126
3,54E+06	41	0,01988	0,03115	0,15110	0,02064
3,63E+06	42	0,02037	0,03114	0,15100	0,02001
3,72E+06	43	0,02087	0,03113	0,15100	0,01939
3,80E+06	44	0,02136	0,03112	0,15100	0,01877
3,89E+06	45	0,02185	0,03111	0,15100	0,01815
3,97E+06	46	0,02234	0,03111	0,15090	0,01753
4,06E+06	47	0,02283	0,03110	0,15090	0,01691
4,15E+06	48	0,02332	0,03109	0,15090	0,01628
4,23E+06	49	0,02381	0,03108	0,15090	0,01566
4,32E+06	50	0,02430	0,03107	0,15080	0,01504
4,41E+06	51	0,02479	0,03107	0,15080	0,01442
4,49E+06	52	0,02528	0,03106	0,15080	0,01380
4,58E+06	53	0,02577	0,03105	0,15080	0,01317
4,67E+06	54	0,02626	0,03104	0,15070	0,01255
4,75E+06	55	0,02675	0,03103	0,15070	0,01193
4,84E+06	56	0,02725	0,03103	0,15070	0,01131
4,92E+06	57	0,02774	0,03102	0,15070	0,01069
5,01E+06	58	0,02823	0,03101	0,15060	0,01006
5,10E+06	59	0,02872	0,03100	0,15060	0,00944
5,18E+06	60	0,02921	0,03099	0,15060	0,00882
5,27E+06	61	0,02970	0,03099	0,15060	0,00820
5,36E+06	62	0,03019	0,03098	0,15050	0,00758
5,44E+06	63	0,03068	0,03097	0,15050	0,00695
5,53E+06	64	0,03117	0,03096	0,15050	0,00633
5,62E+06	65	0,03166	0,03095	0,15050	0,00571
5,70E+06	66	0,03215	0,03095	0,15040	0,00509
5,79E+06	67	0,03264	0,03094	0,15040	0,00447
5,88E+06	68	0,03313	0,03093	0,15040	0,00384
5,96E+06	69	0,03363	0,03092	0,15040	0,00322
6,05E+06	70	0,03412	0,03091	0,15030	0,00260
6,13E+06	71	0,03461	0,03091	0,15030	0,00198
6,22E+06	72	0,03510	0,03090	0,15030	0,00136
6,31E+06	73	0,03559	0,03089	0,15030	0,00073
6,39E+06	74	0,03608	0,03088	0,15020	0,00011
6,48E+06	75	0,03585	0,03087	0,15020	0,00000
6,57E+06	76	0,03540	0,03086	0,15020	0,00000

6,65E+06	77	0,03497	0,03085	0,15020	0,00000
6,74E+06	78	0,03455	0,03084	0,15010	0,00000
6,83E+06	79	0,03414	0,03083	0,15010	0,00000
6,91E+06	80	0,03372	0,03082	0,15010	0,00000
7,00E+06	81	0,03330	0,03081	0,15010	0,00000
7,08E+06	82	0,03289	0,03080	0,15000	0,00000
7,17E+06	83	0,03247	0,03079	0,15000	0,00000
7,26E+06	84	0,03205	0,03078	0,15000	0,00000
7,34E+06	85	0,03164	0,03077	0,15000	0,00000
7,43E+06	86	0,03122	0,03076	0,14990	0,00000
7,52E+06	87	0,03080	0,03075	0,14990	0,00000
7,60E+06	88	0,03039	0,03074	0,14990	0,00000
7,69E+06	89	0,02997	0,03073	0,14990	0,00000
7,78E+06	90	0,02956	0,03072	0,14980	0,00000
7,86E+06	91	0,02914	0,03071	0,14980	0,00000
7,95E+06	92	0,02872	0,03070	0,14980	0,00000
8,04E+06	93	0,02831	0,03069	0,14980	0,00000
8,12E+06	94	0,02789	0,03068	0,14970	0,00000
8,21E+06	95	0,02748	0,03067	0,14970	0,00000
8,29E+06	96	0,02706	0,03066	0,14970	0,00000
8,38E+06	97	0,02664	0,03065	0,14970	0,00000
8,47E+06	98	0,02623	0,03064	0,14960	0,00000
8,55E+06	99	0,02581	0,03063	0,14960	0,00000
8,64E+06	100	0,02539	0,03062	0,14960	0,00000
8,73E+06	101	0,02498	0,03061	0,14960	0,00000
8,81E+06	102	0,02456	0,03060	0,14950	0,00000
8,90E+06	103	0,02415	0,03059	0,14950	0,00000
8,99E+06	104	0,02373	0,03058	0,14950	0,00000
9,07E+06	105	0,02331	0,03057	0,14950	0,00000
9,16E+06	106	0,02290	0,03056	0,14940	0,00000
9,24E+06	107	0,02248	0,03055	0,14940	0,00000
9,33E+06	108	0,02206	0,03054	0,14940	0,00000
9,42E+06	109	0,02165	0,03053	0,14940	0,00000
9,50E+06	110	0,02123	0,03052	0,14930	0,00000
9,59E+06	111	0,02082	0,03051	0,14930	0,00000
9,68E+06	112	0,02040	0,03050	0,14930	0,00000
9,76E+06	113	0,01998	0,03049	0,14930	0,00000
9,85E+06	114	0,01957	0,03048	0,14920	0,00000
9,94E+06	115	0,01915	0,03047	0,14920	0,00000
1,00E+07	116	0,01874	0,03046	0,14920	0,00000
1,01E+07	117	0,01832	0,03045	0,14920	0,00000
1,02E+07	118	0,01790	0,03044	0,14910	0,00000

1,03E+07	119	0,01749	0,03043	0,14910	0,00000
1,04E+07	120	0,01707	0,03042	0,14910	0,00000
1,05E+07	121	0,01665	0,03041	0,14910	0,00000
1,05E+07	122	0,01624	0,03040	0,14900	0,00000
1,06E+07	123	0,01582	0,03039	0,14900	0,00000
1,07E+07	124	0,01541	0,03037	0,14900	0,00000
1,08E+07	125	0,01499	0,03036	0,14900	0,00000
1,09E+07	126	0,01457	0,03035	0,14890	0,00000
1,10E+07	127	0,01416	0,03034	0,14890	0,00000
1,11E+07	128	0,01374	0,03033	0,14890	0,00000
1,11E+07	129	0,01332	0,03032	0,14890	0,00000
1,12E+07	130	0,01291	0,03031	0,14880	0,00000
1,13E+07	131	0,01249	0,03030	0,14880	0,00000
1,14E+07	132	0,01208	0,03029	0,14880	0,00000
1,15E+07	133	0,01166	0,03028	0,14880	0,00000
1,16E+07	134	0,01124	0,03027	0,14870	0,00000
1,17E+07	135	0,01083	0,03026	0,14870	0,00000
1,18E+07	136	0,01041	0,03025	0,14870	0,00000
1,18E+07	137	0,00999	0,03024	0,14870	0,00000
1,19E+07	138	0,00958	0,03023	0,14860	0,00000
1,20E+07	139	0,00916	0,03022	0,14860	0,00000
1,21E+07	140	0,00875	0,03021	0,14860	0,00000
1,22E+07	141	0,00833	0,03020	0,14860	0,00000
1,23E+07	142	0,00791	0,03019	0,14850	0,00000
1,24E+07	143	0,00750	0,03018	0,14850	0,00000
1,24E+07	144	0,00708	0,03017	0,14850	0,00000
1,25E+07	145	0,00666	0,03016	0,14840	0,00000
1,26E+07	146	0,00625	0,03015	0,14840	0,00000
1,27E+07	147	0,00583	0,03014	0,14840	0,00000
1,28E+07	148	0,00542	0,03013	0,14840	0,00000
1,29E+07	149	0,00500	0,03012	0,14830	0,00000
1,30E+07	150	0,00458	0,03011	0,14830	0,00000
1,30E+07	151	0,00417	0,03010	0,14830	0,00000
1,31E+07	152	0,00375	0,03009	0,14830	0,00000
1,32E+07	153	0,00333	0,03008	0,14820	0,00000
1,33E+07	154	0,00292	0,03007	0,14820	0,00000
1,34E+07	155	0,00250	0,03006	0,14820	0,00000
1,35E+07	156	0,00209	0,03005	0,14820	0,00000
1,36E+07	157	0,00167	0,03004	0,14810	0,00000
1,37E+07	158	0,00125	0,03003	0,14810	0,00000
1,37E+07	159	0,00084	0,03002	0,14810	0,00000
1,38E+07	160	0,00042	0,03001	0,14810	0,00000

1,39E+07	161	0,00000	0,03000	0,14800	0,00000
1,40E+07	162	0,00000	0,02998	0,14800	0,00000
1,41E+07	163	0,00000	0,02996	0,14800	0,00000
1,42E+07	164	0,00000	0,02993	0,14800	0,00000
1,43E+07	165	0,00000	0,02990	0,14790	0,00000
1,43E+07	166	0,00000	0,02988	0,14790	0,00000
1,44E+07	167	0,00000	0,02985	0,14790	0,00000
1,45E+07	168	0,00000	0,02982	0,14790	0,00000
1,46E+07	169	0,00000	0,02980	0,14780	0,00000
1,47E+07	170	0,00000	0,02977	0,14780	0,00000
1,48E+07	171	0,00000	0,02974	0,14780	0,00000
1,49E+07	172	0,00000	0,02972	0,14780	0,00000
1,49E+07	173	0,00000	0,02969	0,14770	0,00000
1,50E+07	174	0,00000	0,02966	0,14770	0,00000
1,51E+07	175	0,00000	0,02963	0,14770	0,00000
1,52E+07	176	0,00000	0,02961	0,14760	0,00000
1,53E+07	177	0,00000	0,02958	0,14760	0,00000
1,54E+07	178	0,00000	0,02955	0,14760	0,00000
1,55E+07	179	0,00000	0,02953	0,14760	0,00000
1,56E+07	180	0,00000	0,02950	0,14750	0,00000

Corte E-05

(Solvente agua destilada)

		Precipitación	Disolución		
Tiempo (s)	Tiempo (días)	Calcita, mol	Escoria Ca, mol	Escoria Fe, mol	Anortita, mol
0	0	0	2,96E-01	6,30E-03	9,89E-03
86400	1	0	2,96E-01	6,30E-03	9,74E-03
172800	2	7,68E-05	2,96E-01	6,30E-03	9,59E-03
259200	3	1,64E-04	2,96E-01	6,30E-03	9,44E-03
345600	4	2,52E-04	2,96E-01	6,30E-03	9,29E-03
432000	5	3,41E-04	2,96E-01	6,29E-03	9,15E-03
518400	6	4,30E-04	2,96E-01	6,29E-03	9,00E-03
604800	7	5,19E-04	2,96E-01	6,29E-03	8,85E-03
691200	8	6,08E-04	2,95E-01	6,29E-03	8,70E-03
777600	9	6,98E-04	2,95E-01	6,29E-03	8,55E-03
864000	10	7,87E-04	2,95E-01	6,29E-03	8,41E-03
950400	11	8,76E-04	2,95E-01	6,29E-03	8,26E-03
1,04E+06	12	9,65E-04	2,95E-01	6,29E-03	8,11E-03
1,12E+06	13	1,05E-03	2,95E-01	6,29E-03	7,96E-03

1,21E+06	14	1,14E-03	2,95E-01	6,28E-03	7,82E-03
1,30E+06	15	1,23E-03	2,95E-01	6,28E-03	7,67E-03
1,38E+06	16	1,32E-03	2,95E-01	6,28E-03	7,52E-03
1,47E+06	17	1,41E-03	2,95E-01	6,28E-03	7,37E-03
1,56E+06	18	1,50E-03	2,95E-01	6,28E-03	7,22E-03
1,64E+06	19	1,59E-03	2,95E-01	6,28E-03	7,08E-03
1,73E+06	20	1,68E-03	2,94E-01	6,28E-03	6,93E-03
1,81E+06	21	1,77E-03	2,94E-01	6,28E-03	6,78E-03
1,90E+06	22	1,86E-03	2,94E-01	6,28E-03	6,63E-03
1,99E+06	23	1,95E-03	2,94E-01	6,27E-03	6,48E-03
2,07E+06	24	2,03E-03	2,94E-01	6,27E-03	6,34E-03
2,16E+06	25	2,12E-03	2,94E-01	6,27E-03	6,19E-03
2,25E+06	26	2,21E-03	2,94E-01	6,27E-03	6,04E-03
2,33E+06	27	2,30E-03	2,94E-01	6,27E-03	5,89E-03
2,42E+06	28	2,39E-03	2,94E-01	6,27E-03	5,74E-03
2,51E+06	29	2,48E-03	2,94E-01	6,27E-03	5,60E-03
2,59E+06	30	2,57E-03	2,94E-01	6,27E-03	5,45E-03
2,68E+06	31	2,66E-03	2,94E-01	6,26E-03	5,30E-03
2,76E+06	32	2,75E-03	2,93E-01	6,26E-03	5,15E-03
2,85E+06	33	2,84E-03	2,93E-01	6,26E-03	5,00E-03
2,94E+06	34	2,92E-03	2,93E-01	6,26E-03	4,86E-03
3,02E+06	35	3,01E-03	2,93E-01	6,26E-03	4,71E-03
3,11E+06	36	3,10E-03	2,93E-01	6,26E-03	4,56E-03
3,20E+06	37	3,19E-03	2,93E-01	6,26E-03	4,41E-03
3,28E+06	38	3,28E-03	2,93E-01	6,26E-03	4,27E-03
3,37E+06	39	3,37E-03	2,93E-01	6,26E-03	4,12E-03
3,46E+06	40	3,46E-03	2,93E-01	6,25E-03	3,97E-03
3,54E+06	41	3,55E-03	2,93E-01	6,25E-03	3,82E-03
3,63E+06	42	3,64E-03	2,93E-01	6,25E-03	3,67E-03
3,72E+06	43	3,73E-03	2,93E-01	6,25E-03	3,53E-03
3,80E+06	44	3,82E-03	2,92E-01	6,25E-03	3,38E-03
3,89E+06	45	3,90E-03	2,92E-01	6,25E-03	3,23E-03
3,97E+06	46	3,99E-03	2,92E-01	6,25E-03	3,08E-03
4,06E+06	47	4,08E-03	2,92E-01	6,25E-03	2,93E-03
4,15E+06	48	4,17E-03	2,92E-01	6,25E-03	2,79E-03
4,23E+06	49	4,26E-03	2,92E-01	6,24E-03	2,64E-03
4,32E+06	50	4,35E-03	2,92E-01	6,24E-03	2,49E-03
4,41E+06	51	4,44E-03	2,92E-01	6,24E-03	2,34E-03
4,49E+06	52	4,53E-03	2,92E-01	6,24E-03	2,19E-03
4,58E+06	53	4,62E-03	2,92E-01	6,24E-03	2,05E-03
4,67E+06	54	4,71E-03	2,92E-01	6,24E-03	1,90E-03
4,75E+06	55	4,80E-03	2,92E-01	6,24E-03	1,75E-03

4,84E+06	56	4,88E-03	2,91E-01	6,24E-03	1,60E-03
4,92E+06	57	4,97E-03	2,91E-01	6,24E-03	1,46E-03
5,01E+06	58	5,06E-03	2,91E-01	6,23E-03	1,31E-03
5,10E+06	59	5,15E-03	2,91E-01	6,23E-03	1,16E-03
5,18E+06	60	5,24E-03	2,91E-01	6,23E-03	1,01E-03
5,27E+06	61	5,33E-03	2,91E-01	6,23E-03	8,63E-04
5,36E+06	62	5,42E-03	2,91E-01	6,23E-03	7,15E-04
5,44E+06	63	5,51E-03	2,91E-01	6,23E-03	5,68E-04
5,53E+06	64	5,60E-03	2,91E-01	6,23E-03	4,20E-04
5,62E+06	65	5,69E-03	2,91E-01	6,23E-03	2,72E-04
5,70E+06	66	5,77E-03	2,91E-01	6,22E-03	1,24E-04
5,79E+06	67	5,83E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
5,88E+06	68	5,70E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
5,96E+06	69	5,59E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,05E+06	70	5,48E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,13E+06	71	5,37E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,22E+06	72	5,26E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,31E+06	73	5,15E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,39E+06	74	5,04E-03	2,90E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,48E+06	75	4,93E-03	2,90E-01	6,21E-03	0,00E+00
6,57E+06	76	4,82E-03	2,90E-01	6,21E-03	0,00E+00
6,65E+06	77	4,71E-03	2,90E-01	6,21E-03	0,00E+00
6,74E+06	78	4,60E-03	2,90E-01	6,21E-03	0,00E+00
6,83E+06	79	4,49E-03	2,89E-01	6,21E-03	0,00E+00
6,91E+06	80	4,39E-03	2,89E-01	6,21E-03	0,00E+00
7,00E+06	81	4,28E-03	2,89E-01	6,21E-03	0,00E+00
7,08E+06	82	4,17E-03	2,89E-01	6,21E-03	0,00E+00
7,17E+06	83	4,06E-03	2,89E-01	6,21E-03	0,00E+00
7,26E+06	84	3,95E-03	2,89E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,34E+06	85	3,84E-03	2,89E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,43E+06	86	3,73E-03	2,89E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,52E+06	87	3,62E-03	2,89E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,60E+06	88	3,51E-03	2,89E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,69E+06	89	3,40E-03	2,89E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,78E+06	90	3,30E-03	2,88E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,86E+06	91	3,19E-03	2,88E-01	6,20E-03	0,00E+00
7,95E+06	92	3,08E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,04E+06	93	2,97E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,12E+06	94	2,86E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,21E+06	95	2,75E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,29E+06	96	2,64E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,38E+06	97	2,53E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00

8,47E+06	98	2,42E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,55E+06	99	2,31E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,64E+06	100	2,21E-03	2,88E-01	6,19E-03	0,00E+00
8,73E+06	101	2,10E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
8,81E+06	102	1,99E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
8,90E+06	103	1,88E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
8,99E+06	104	1,77E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,07E+06	105	1,66E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,16E+06	106	1,55E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,24E+06	107	1,44E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,33E+06	108	1,33E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,42E+06	109	1,23E-03	2,87E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,50E+06	110	1,12E-03	2,87E-01	6,17E-03	0,00E+00
9,59E+06	111	1,01E-03	2,87E-01	6,17E-03	0,00E+00
9,68E+06	112	8,98E-04	2,86E-01	6,17E-03	0,00E+00
9,76E+06	113	7,89E-04	2,86E-01	6,17E-03	0,00E+00
9,85E+06	114	6,80E-04	2,86E-01	6,17E-03	0,00E+00
9,94E+06	115	5,71E-04	2,86E-01	6,17E-03	0,00E+00
1,00E+07	116	4,62E-04	2,86E-01	6,17E-03	0,00E+00
1,01E+07	117	3,53E-04	2,86E-01	6,17E-03	0,00E+00
1,02E+07	118	2,44E-04	2,86E-01	6,16E-03	0,00E+00
1,03E+07	119	1,35E-04	2,86E-01	6,16E-03	0,00E+00
1,04E+07	120	2,62E-05	2,86E-01	6,16E-03	0,00E+00
1,12E+07	130	0	2,85E-01	6,15E-03	0,00E+00
1,21E+07	140	0	2,84E-01	6,14E-03	0,00E+00
1,30E+07	150	0	2,83E-01	6,13E-03	0,00E+00
1,38E+07	160	0	2,82E-01	6,12E-03	0,00E+00
1,47E+07	170	0	2,81E-01	6,11E-03	0,00E+00
1,56E+07	180	0	2,80E-01	6,09E-03	0,00E+00

Corte E-05
(Solvente agua de mar)

Sin Al

		Precipitación	Disolución		
Tiempo (s)	Tiempo (días)	Calcita, mol	Escoria Ca, mol	Escoria Fe, mol	Anortita, mol
0	0	2,98E-04	2,96E-01	6,30E-03	9,89E-03
864000	10	1,42E-02	2,95E-01	6,29E-03	8,41E-03
1,73E+06	20	2,79E-02	2,94E-01	6,28E-03	6,93E-03
2,59E+06	30	4,16E-02	2,92E-01	6,27E-03	5,45E-03

4,32E+06	50	6,90E-02	2,90E-01	6,24E-03	2,49E-03
5,18E+06	60	8,26E-02	2,88E-01	6,23E-03	1,01E-03
6,05E+06	70	9,55E-02	2,87E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,91E+06	80	1,07E-01	2,86E-01	6,21E-03	0,00E+00
7,78E+06	90	1,18E-01	2,84E-01	6,20E-03	0,00E+00
8,64E+06	100	1,29E-01	2,83E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,50E+06	110	1,41E-01	2,82E-01	6,17E-03	0,00E+00
1,04E+07	120	1,52E-01	2,80E-01	6,16E-03	0,00E+00
1,12E+07	130	1,63E-01	2,79E-01	6,15E-03	0,00E+00
1,21E+07	140	1,74E-01	2,78E-01	6,14E-03	0,00E+00
1,30E+07	150	1,86E-01	2,76E-01	6,13E-03	0,00E+00
1,38E+07	160	1,97E-01	2,75E-01	6,11E-03	0,00E+00
1,47E+07	170	2,08E-01	2,73E-01	6,10E-03	0,00E+00
1,56E+07	180	2,19E-01	2,72E-01	6,09E-03	0,00E+00

Con Al

		Precipitación	Disolución		
Tiempo (s)	Tiempo (días)	Calcita, mol	Escoria Ca, mol	Escoria Fe, mol	Anortita, mol
0	0	3,12E-04	2,96E-01	6,30E-03	9,89E-03
864000	10	1,50E-02	2,95E-01	6,29E-03	8,41E-03
1,73E+06	20	2,95E-02	2,94E-01	6,28E-03	6,93E-03
2,59E+06	30	4,40E-02	2,92E-01	6,27E-03	5,45E-03
4,32E+06	50	7,30E-02	2,90E-01	6,24E-03	2,49E-03
5,18E+06	60	8,75E-02	2,89E-01	6,23E-03	1,01E-03
6,05E+06	70	1,01E-01	2,87E-01	6,22E-03	0,00E+00
6,91E+06	80	1,13E-01	2,86E-01	6,21E-03	0,00E+00
7,78E+06	90	1,25E-01	2,85E-01	6,20E-03	0,00E+00
8,64E+06	100	1,37E-01	2,83E-01	6,18E-03	0,00E+00
9,50E+06	110	1,49E-01	2,82E-01	6,17E-03	0,00E+00
1,04E+07	120	1,61E-01	2,81E-01	6,16E-03	0,00E+00
1,12E+07	130	1,74E-01	2,79E-01	6,15E-03	0,00E+00
1,21E+07	140	1,86E-01	2,78E-01	6,14E-03	0,00E+00
1,30E+07	150	1,98E-01	2,77E-01	6,13E-03	0,00E+00
1,38E+07	160	2,10E-01	2,75E-01	6,11E-03	0,00E+00
1,47E+07	170	2,22E-01	2,74E-01	6,10E-03	0,00E+00
1,56E+07	180	2,34E-01	2,73E-01	6,09E-03	0,00E+00

Corte E-08

		Precipitación	Disolución		
Tiempo (s)	Tiempo (días)	Calcita, mol	Escoria Ca, mol	Escoria Fe, mol	Anortita, mol
0	0	0	2,52E-01	2,24E-02	2,62E-02
864000	10	6,27E-03	2,51E-01	2,23E-02	1,86E-02
1,64E+06	19	1,22E-02	2,49E-01	2,23E-02	1,18E-02
2,59E+06	30	1,94E-02	2,48E-01	2,22E-02	3,46E-03
3,46E+06	40	2,33E-02	2,46E-01	2,21E-02	0,00E+00
4,32E+06	50	2,42E-02	2,45E-01	2,20E-02	0,00E+00
5,18E+06	60	2,49E-02	2,44E-01	2,19E-02	0,00E+00
6,05E+06	70	2,57E-02	2,42E-01	2,18E-02	0,00E+00
6,91E+06	80	2,64E-02	2,41E-01	2,18E-02	0,00E+00
7,78E+06	90	2,71E-02	2,39E-01	2,17E-02	0,00E+00
8,64E+06	100	2,78E-02	2,38E-01	2,16E-02	0,00E+00
9,50E+06	110	2,85E-02	2,36E-01	2,15E-02	0,00E+00
1,04E+07	120	2,92E-02	2,35E-01	2,14E-02	0,00E+00
1,12E+07	130	2,99E-02	2,33E-01	2,14E-02	0,00E+00
1,21E+07	140	3,06E-02	2,32E-01	2,13E-02	0,00E+00
1,30E+07	150	3,13E-02	2,30E-01	2,12E-02	0,00E+00
1,38E+07	160	3,20E-02	2,29E-01	2,11E-02	0,00E+00
1,47E+07	170	3,27E-02	2,27E-01	2,10E-02	0,00E+00
1,56E+07	180	3,34E-02	2,26E-01	2,10E-02	0,00E+00

ANEXO IV

RESULTADOS DE ANÁLISIS ICP-OES

Tabla 1: Resultados cuantitativos de análisis ICP-OES (elementos mayores)

Nombre muestra	Ti mg/L	Zn mg/L	Ca mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	Al mg/L	Si mg/L
ESCORIA #15 (EX1)	inf 0,03	inf 0,02	22,80	1030,14	1,78	5,67	0,49	1,25
ESCORIA #15 (EX2)	inf 0,03	inf 0,02	24,83	1148,36	1,84	6,28	0,24	1,31
ESCORIA #15 (EX3)	inf 0,03	inf 0,02	32,27	1016,29	2,00	6,42	0,24	1,63
ESCORIA #15 (EX4)	inf 0,03	inf 0,02	31,96	965,17	2,00	7,21	0,10	1,64
ESCORIA #15 (EX5)	inf 0,03	inf 0,02	37,28	1024,97	2,08	7,79	0,13	1,96
ESCORIA #16a (EX6)	inf 0,03	inf 0,02	36,48	1001,58	7,05	16,27	0,11	4,02
ESCORIA #16a (EX7)	inf 0,03	inf 0,02	32,64	986,52	5,88	13,25	0,07	3,54
ESCORIA #16a (EX8)	inf 0,03	inf 0,02	24,89	1044,72	4,85	10,93	0,09	3,18
ESCORIA #16a (EX9)	inf 0,03	inf 0,02	20,90	1055,74	4,06	10,21	0,07	2,43
ESCORIA #16a (EX10)	inf 0,03	inf 0,02	15,68	1057,28	3,37	8,38	0,06	1,30
ESCORIA #16b (EX11)	inf 0,03	inf 0,02	496,02	427,85	1062,08	14563,28	0,05	3,31
ESCORIA #16b (EX12)	inf 0,03	inf 0,02	528,98	421,21	1043,80	12326,16	0,05	4,08
ESCORIA #16b (EX13)	inf 0,03	inf 0,02	587,22	434,48	1046,37	13705,85	0,03	4,45
ESCORIA #16b (EX14)	inf 0,03	inf 0,02	658,06	421,40	984,15	11738,87	0,04	4,56
ESCORIA #16b (EX15)	inf 0,03	inf 0,02	695,95	413,43	935,27	10968,48	0,06	4,75
ESCORIA #17 (EX16)	inf 0,03	inf 0,02	38,60	978,56	4,68	22,90	0,15	1,22
ESCORIA #17 (EX17)	inf 0,03	inf 0,02	41,72	945,23	5,51	24,46	0,21	1,65
ESCORIA #17 (EX18)	inf 0,03	inf 0,02	47,52	957,57	6,26	21,61	0,19	2,16
ESCORIA #17 (EX19)	inf 0,03	inf 0,02	58,15	962,91	8,11	23,34	0,08	2,79
ESCORIA #17 (EX20)	inf 0,03	inf 0,02	71,73	967,92	9,41	26,11	0,11	3,01

Tabla 2: Resultados cuantitativos de análisis ICP-OES (elementos traza)

Nombre muestra	As mg/L	Ba mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Pb mg/L
ESCORIA #15 (EX1)	inf 0,03	0,24	inf 0,01	inf 0,01	0,04	0,05	0,01	inf 0,02
ESCORIA #15 (EX2)	inf 0,03	0,32	inf 0,01	inf 0,01	0,04	0,02	0,02	inf 0,02
ESCORIA #15 (EX3)	inf 0,03	0,46	inf 0,01	inf 0,01	0,04	0,04	0,04	inf 0,02
ESCORIA #15 (EX4)	inf 0,03	0,56	inf 0,01	inf 0,01	0,04	inf 0,01	0,05	inf 0,02
ESCORIA #15 (EX5)	inf 0,03	0,65	inf 0,01	inf 0,01	0,03	0,01	0,05	inf 0,02
ESCORIA #16a (EX6)	0,08	inf 0,07	inf 0,01	inf 0,01	0,03	inf 0,01	0,04	inf 0,02
ESCORIA #16a (EX7)	0,06	inf 0,07	inf 0,01	inf 0,01	0,02	inf 0,01	0,05	inf 0,02
ESCORIA #16a (EX8)	0,05	inf 0,07	inf 0,01	inf 0,01	0,03	0,08	0,08	inf 0,02
ESCORIA #16a (EX9)	0,05	inf 0,07	inf 0,01	inf 0,01	0,02	inf 0,01	0,03	inf 0,02
ESCORIA #16a (EX10)	inf 0,03	inf 0,07	inf 0,01	inf 0,01	0,04	0,01	0,03	inf 0,02
ESCORIA #16b (EX11)	inf 0,03	0,14	inf 0,01	inf 0,01	0,10	inf 0,01	0,44	inf 0,02
ESCORIA #16b (EX12)	inf 0,03	0,16	inf 0,01	inf 0,01	0,05	inf 0,01	0,45	inf 0,02
ESCORIA #16b (EX13)	inf 0,03	0,19	inf 0,01	inf 0,01	0,03	inf 0,01	0,43	inf 0,02
ESCORIA #16b (EX14)	inf 0,03	0,22	inf 0,01	inf 0,01	0,02	inf 0,01	0,41	inf 0,02
ESCORIA #16b (EX15)	inf 0,03	0,26	inf 0,01	inf 0,01	0,03	inf 0,01	0,37	inf 0,02
ESCORIA #17 (EX16)	0,07	0,11	inf 0,01	inf 0,01	0,41	0,01	0,03	inf 0,02
ESCORIA #17 (EX17)	0,07	0,10	inf 0,01	inf 0,01	0,38	0,44	0,05	inf 0,02
ESCORIA #17 (EX18)	0,11	0,12	inf 0,01	inf 0,01	0,48	0,22	0,09	inf 0,02
ESCORIA #17 (EX19)	0,12	0,11	inf 0,01	inf 0,01	0,34	inf 0,01	0,07	inf 0,02
ESCORIA #17 (EX20)	0,15	0,09	inf 0,01	inf 0,01	0,23	0,01	0,04	inf 0,02

Tabla 3: Resultados de pH y temperatura

Nombre muestra	pH	T °C
ESCORIA #15 (EX1)	6,43	14,6
ESCORIA #15 (EX2)	6,04	14,1
ESCORIA #15 (EX3)	5,88	14,2
ESCORIA #15 (EX4)	5,95	14,6
ESCORIA #15 (EX5)	6,14	14,3
ESCORIA #16a (EX6)	6,12	14,0
ESCORIA #16a (EX7)	6,30	13,7
ESCORIA #16a (EX8)	6,35	13,9
ESCORIA #16a (EX9)	6,44	14,4
ESCORIA #16a (EX10)	6,49	14,5
ESCORIA #16b (EX11)	6,28	14,0
ESCORIA #16b (EX12)	6,49	14,2
ESCORIA #16b (EX13)	6,70	13,9
ESCORIA #16b (EX14)	6,92	13,8
ESCORIA #16b (EX15)	6,02	14,7
ESCORIA #17 (EX16)	6,65	14,7
ESCORIA #17 (EX17)	7,01	14,1
ESCORIA #17 (EX18)	6,94	14,2
ESCORIA #17 (EX19)	6,86	14,3
ESCORIA #17 (EX20)	6,81	14,8