



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



IMPLEMENTACIÓN DE METODOLOGÍA UTILIZANDO TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE SALES EFLORESCENTES EN PASIVOS AMBIENTALES ENFOCADO EN MINERÍA CIRCULAR. PROBLEMÁTICAS Y LIMITACIONES.

Habilitación Profesional para optar al Título de Geólogo

Felipe Andrés Flores Gómez

Profesora Guía : Dra. Javiera Paz Gerding González
Profesores Comisión : MSc. Abraham Elías González Martínez
Dr. Shahrokh Rajabpour

Concepción, 2025

*A mis padres y hermano
A mi abuela Marta Oviedo
A mis abuelos que me
cuidan desde el cielo
Y a mí, por lograrlo*

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 UBICACIÓN Y CONTEXTO	4
1.4 AGRADECIMIENTOS	4
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 DEFINICIONES Y LEGISLACIÓN.....	6
2.2 ECONOMÍA CIRCULAR EN MINERÍA.....	9
2.3 MINERALOGÍA SECUNDARIA	10
2.3.1 Sulfatos ácidos e hidratados.....	15
2.3.1.1 Romboclasa $\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	15
2.3.1.2 Blödita $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	15
2.3.1.3 Tamarugita $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	15
2.3.1.4 Kieserita $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	16
2.3.1.5 Szomolnokita $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	16
2.3.1.6 Rozenita $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	16
2.3.1.7 Melanterita $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	17
2.3.1.8 Hexahidrita $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	17
2.3.1.9 Epsomita $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	17
2.3.1.10 Pickeringita $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$	18
2.3.1.11 Halotriquita $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$	18
2.3.1.12 Alunógeno $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17(\text{H}_2\text{O})$	19
2.3.2 Sulfatos Anhidros con ion Hidroxilo	19
2.3.2.1 Alunita $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	19
2.3.2.2 Jarosita $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	19
2.3.2.3 Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	20
2.3.3 Sulfatos Hidratados con ion Hidroxilo	20
2.3.3.1 Sideronatrita $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	20
2.3.3.2 Copiapita $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$	20
2.3.3.3 Magnesiocopiapita $\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$	21
2.3.4 Óxidos e Hidróxidos.....	21
2.3.4.1 Goethita $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	21
2.3.4.2 Schwertmannita $\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$	21
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS EN MINERALOQUÍMICA	22
2.4.1 Difracción de Rayos X.....	22
2.4.2 Microscopio Electrónico de Barrido/Espectroscopia de Energía Dispersiva (SEM-EDS)	24
2.4.3 Mineralogía Automatizada QEMSCAN en base a SEM-EDS	26
3. METODOLOGÍA	28
3.1 ELECCIÓN DE MUESTRAS	28

3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	30
3.2.1	Preparación de Muestras	30
3.2.2	Análisis de Muestras por DRX	30
3.3	MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO	31
3.3.1	Preparación de Muestras	31
3.3.2	Análisis de Muestras por SEM-EDS	33
3.4	MINERALOGÍA AUTOMATIZADA QEMSCAN EN BASE A SEM-EDS	35
4.	RESULTADOS	37
4.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
4.2	PREPARACIÓN DE BRIQUETAS	38
4.3	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO-EDS	39
4.3.1	Elementos de Interés Económico	39
4.4	MINERALOGÍA AUTOMATIZADA QEMSCAN	41
4.4.1	Listado SIP	41
4.4.2	Análisis de M-05 (Blödita+Natrojarosita+Tamarugita+Yeso)	43
4.4.3	Análisis de M-08 (Copiapita+Magnesiocopiapita+Romboclasa)	44
4.4.4	Análisis de M-09 (Schwertmannita)	44
4.4.5	Análisis de M-10 (Sideronatríta)	45
4.4.6	Análisis de M-13 (Goethita)	45
4.5	CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA SEGÚN TÉCNICA ANALÍTICA	47
4.6	PROBLEMÁTICAS Y LIMITACIONES METODOLÓGICAS	47
4.6.1	Preparación de muestras	48
4.6.2	Metalizado de muestras	50
4.6.3	Microscopio Electrónico de Barrido	50
4.6.4	Espectros EDS	51
4.6.5	Valor de BSE	53
4.6.6	Conteo de Partículas	53
4.6.7	Detección de elementos en Mineralogía Automatizada	54
5.	DISCUSIÓN	56
5.1	MINERALES DE CARACTERIZACIÓN COMPLEJA	56
5.1.1	Caracterización Compleja en SEM-EDS	56
5.1.2	Caracterización Compleja en Mineralogía Automatizada	57
5.2	METODOLOGÍA ADECUADA	57
5.3	RELEVANCIA DE MINERALOGÍA SECUNDARIA LA INDUSTRIA	60
6.	CONCLUSIÓN	63
7.	REFERENCIAS	65
	ANEXOS	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.	1	Productos de la oxidación de la pirita..... 12
2.	2	Difractogramas de muestra de sulfatos de magnesio 14
2.	3	Demostración Ley de Bragg 23
2.	4	Funcionamiento esquemático de un difractómetro de rayos X..... 24
3.	1	Difractómetro de rayos X 31
3.	2	Preparación de briquetas..... 32
3.	3	Utilización de SEM-EDS..... 34
3.	4	Análisis Fieldscan 36
4.	1	Difractogramas obtenidos en laboratorio..... 37
4.	2	Espectro EDS de alunita (M-18)..... 39
4.	3	Presencia de Cu en M-05..... 40
4.	4	Presencia de Cu en M-10..... 40
4.	5	Presencia de Zn en melanterita/rozenita 41
4.	6	Listado secundario elaborado 42
4.	7	Resultados de Mineralogía Automatizada en M-05 43
4.	8	Resultados de Mineralogía Automatizada en M-08 44
4.	9	Resultados de Mineralogía Automatizada en M-09 45
4.	10	Resultados de Mineralogía Automatizada en M-10 46
4.	11	Resultados de Mineralogía Automatizada en M-13 46
4.	12	Muestras con cavidades por disolución 49
4.	13	Reacción de muestras ante el carbonizado 50
4.	14	Efecto del haz de electrones sobre la briqueta 51
4.	15	Espectro EDS teórico y práctico de jarosita 52
4.	16	Contaminación por aluminio en minerales 53
4.	17	Análisis PMA con bajo conteo de partículas 54
4.	18	Diferencia entre clasificación por concentración o intensidad 55
5.	1	Metodología propuesta para la caracterización de sales eflorescentes..... 59
5.	2	Espectro EDS de pickeringita con As..... 62
5.	3	Espectro EDS de copiapita con Cu 62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2. 1	Relaves Chilenos inactivos con altas concentraciones de cobre.....	8
2. 2	Relaves Chilenos inactivos con altas concentraciones de molibdeno	8
3. 1	Composición y propiedades mineraloquímicas teóricas	29
4. 1	Codificación inicial de muestras	38
4. 2	Codificación de muestras duplicadas	38
4. 3	Técnica aplicada a cada muestra	47
4. 4	Minerales identificados según técnica.....	48
4. 5	Grado de disolución según muestra.....	49
4. 6	Partículas contabilizadas por Mineralogía Automatizada según muestra.....	54
5. 1	Valores elementales medidos en sales sulfatadas eflorescentes.....	61
5. 2	Cantidad de elementos solubles extraíbles	61

RESUMEN

Actualmente, la industria minera opera predominantemente bajo un modelo económico lineal, basado en la extracción, producción y posterior desecho de materiales. Este enfoque conlleva una baja sostenibilidad, un elevado consumo de energías no renovables y una significativa contaminación ambiental. Frente a este escenario, la implementación de un modelo de minería circular surge como una alternativa prometedora, ya que permitiría aprovechar de mejor manera los recursos disponibles y reducir considerablemente los impactos negativos antes mencionados. De hecho, estudios advierten que, de mantenerse el ritmo extractivo actual, para el año 2060 se requerirá más del doble de la cuota de extracción actual (von Moltke et al., 2020).

Una fuente importante de materiales potencialmente reutilizables son los Pasivos Ambientales Mineros (PAM), definidos de forma general como los rastros dejados por faenas mineras abandonadas o paralizadas, incluyendo tanto infraestructura como residuos. Sin embargo, esta definición aún no está completamente delimitada en Chile, lo que ha dado lugar a diversas interpretaciones.

En particular, los relaves representan un gran interés debido al material remanente que contienen y al que se forma por su exposición prolongada a condiciones fisicoquímicas estacionales al aire libre, como el pH, eH, la humedad y la temperatura. Estas condiciones favorecen una serie de reacciones químicas que generan mineralogía secundaria, proceso que, en gran medida, se origina por la oxidación de la pirita. Esta genera soluciones ácidas que, en ambientes áridos con altas tasas de evaporación, precipitan minerales sobre la superficie en forma de costras conocidas como sales eflorescentes (Álvarez et al., 2010). Estas sales comparten características como baja dureza, colores variados, brillo no metálico y alta solubilidad.

El interés sobre esta mineralogía recae en antecedentes que demuestran su capacidad para alojar elementos de interés económico como Cu, Zn, Co y Ni o elementos tóxicos como el As en muestras de sales con presencia del grupo copiapita, grupo coquimbita, szomolnokita y romboclasa, voltaíta y alunógeno (Arranz-González et al., 2025)

La metodología empleada en este estudio consistió del estudio de 18 muestras mediante técnicas analíticas de DRX (Difracción de Rayos X), SEM-EDS (Microscopio Electrónico de Barrido con Espectroscopia de Energía Dispersiva) y Mineralogía Automatizada QEMSCAN, con el objetivo de identificar minerales portadores de metales de interés y automatizar su búsqueda.

Los resultados revelaron la presencia de metales de interés, como Cu en tamarugita/natrojarosita y sideronatrita; y Zn en melanterita. Sin embargo, su análisis presentó diversas limitaciones debido a la alta reactividad de estos minerales, entre ellas: la disolución durante la preparación de muestras, la alta humedad que emiten, lo cual no permite la generación de vacío por el SEM, la alta cantidad de oxígeno en su estructura, la que es difícil de detectar por la técnica anteriormente mencionada, entre otras.

Entre las técnicas utilizadas, la DRX resultó ser la más adecuada, dado que su preparación en seco evita la disolución de los minerales y permite obtener directamente la identificación mineralógica, facilitando así una caracterización inicial. Posteriormente, el uso del SEM-EDS permite obtener información elemental complementaria, útil para confirmar la presencia de metales de interés. Sin embargo, la preparación de muestras conlleva numerosas complicaciones, entre las que destacan la disolución de minerales y la emisión de humedad. Por ello, se recomienda controlar rigurosamente parámetros como la humedad, temperatura y el contacto con líquidos durante el proceso de pulido. En particular, para minerales como melanterita, rozenita, alunógeno, pickeringita y halotriquita, no se recomienda el uso de esta técnica debido a su alta solubilidad y reactividad.

La mineralogía automatizada, en cambio, mostró una baja eficacia debido a las numerosas restricciones del sistema, que dificultan la correcta identificación de estos minerales. Solo algunos, como copiapita/magnesiocopiapita, sideronatrita y tamarugita/natrojarosita, lograron ser identificados exitosamente, gracias a su baja disolución y la presencia de iones distintivos en su fórmula química. Aún así, se concluye que esta técnica requiere de estudios adicionales y pruebas más específicas para lograr una implementación adecuada en este tipo de mineralogía.

1. INTRODUCCIÓN

Los pasivos ambientales mineros (PAM a lo largo del texto), según la definición que se utilice, serán entendidos en un primer acercamiento como todo material, residuo o instalación remanente dejado por actividad antrópica en la industria minera, un ejemplo de estos son los relaves y rípios de lixiviación. Los avances tecnológicos asociados a la creciente demanda de recursos demuestran que estos presentan un alto potencial de ser utilizados en la implementación de un modelo de economía circular, encaminando a la industria a una mayor sustentabilidad. La presencia significativa de mineralogía primaria remanente junto con la formación de nuevas especies minerales secundarias como óxidos, hidróxidos y sulfatos, no solía ser aprovechada en el pasado debido a limitaciones tecnológicas o a su escasa relevancia económica en dicho momento. Hoy en día estos minerales son fundamentales y muchos de ellos son obtenidos de forma sintética para ser utilizados en diferentes industrias. En Gázquez *et al.* (2021), se estudia la precipitación de sulfatos de Fe (melanterita y szomolnokita) y Ca (yeso) a partir de desechos industriales para su utilización comercial en sectores como la alimentación animal, tratamiento de especies vegetales, fabricación de cementos y floculantes primarios, lo que implica que la obtención de estas especies de forma natural puede suponer un beneficio económico.

1.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La minería circular, también llamada economía circular aplicada a la minería, es un modelo en implementación paulatina, el cual busca reutilizar materiales producidos en las actividades mineras y consecuentemente reducir la contaminación y formación de residuos, desde un diseño inicial del procedimiento, pasando de un sistema de “Extraer, Producir y Desechar” a uno en el que a la par se busquen fuentes de energía renovable con una actividad desligada al consumo de recursos finitos (MacArthur, 2013). En la actualidad el material extraído en el ámbito minero se centra en la explotación del o los metales de interés sin considerar las distintas opciones que se pueden aplicar al maximizar el uso de los recursos y los residuos generados (Mendiola, 2019). Metodologías experimentales estudiadas para la aplicación de una minería circular son la posibilidad de utilizar el material proveniente de relaves como agregados de construcción en la fabricación de ladrillos y baldosas, para lo cual

es necesario encapsular los minerales pesados a modo de insolubilizarlos (Romero & Flores, 2010).

La recuperación eficiente de las distintas especies minerales que contienen metales de interés es un tema en continuo desarrollo en el ámbito minero y económico, sin embargo, un gran porcentaje de estas especies no son recuperadas, ya sea por una mala aplicación de los procedimientos en terreno, porque en dicho momento no se tenía contemplada la recuperación del elemento en específico, por faltas de conocimiento sobre la presencia de otro elemento de interés o simplemente por falta de desarrollo tecnológico para llevar a cabo la extracción. Por esta razón, los PAMs contienen elementos de interés que permanecen como parte de la mineralogía residual o se forman como mineralogía secundaria, producto de reacciones químicas originadas por cambios en las condiciones fisicoquímicas al estar expuestos de manera continua al medio ambiente. En este entorno, ocurren procesos como disolución, oxidación, hidrólisis y precipitación de sales producto de la evaporación.

La oxidación de la pirita genera soluciones ácidas cargadas en metales provocando así los drenajes ácidos mineros (DAM a lo largo del texto). Estos fluidos al neutralizarse precipitan mineralogía en forma de óxidos e hidróxidos, mientras que, para ambientes áridos con altas tasas de evaporación, estos fluidos ascienden por capilaridad precipitándose como sulfatos en forma de eflorescencias (Álvarez *et al.*, 2010). Condiciones climáticas de intensa aridez y elevada evaporación tales como las que se encuentran en el norte de Chile favorecen la precipitación de minerales secundarios en forma de óxidos y eflorescencias, tales como: rozenita, jarosita, szomolnokita, anglesita, norstrandita y ferricopiapita. Estas son algunas especies que fueron identificadas en relaves de la mina la concordia en el límite provincial de Salta y Jujuy en Argentina (Kirschbaum *et al.*, 2012).

El foco principal de este trabajo contempla el tratamiento de minerales del grupo de los óxidos, hidróxidos y sulfatos, los cuales tienden a formarse en condiciones de intemperismo a través de reacciones químicas dando como resultados minerales poco comunes y de complicadas fórmulas químicas. Una de las técnicas más utilizada para observar la presencia de algunas especies es la Difracción de Rayos X (DRX), la cual no permite observar morfologías, texturas u ocurrencias minerales, además de presentar niveles de detección más altos respecto a otras técnicas.

Por otro lado, técnicas como la mineralogía automatizada QEMSCAN, basada en SEM-EDS, ofrecen menores límites de detección y permiten visualizar, mediante imágenes en falso color, la interacción entre distintos minerales dentro de las partículas o directamente sobre superficies de roca, además de generar reportes estadísticos detallados. No obstante, esta técnica también presenta limitaciones, ya que depende completamente del listado SIP con el que se trabaje, el cual usualmente no incluye estos minerales. Además, requiere una preparación de muestras más invasiva que el DRX, lo que representa un desafío adicional al tratarse de minerales altamente reactivos.

Surge así la necesidad de elaborar una metodología adecuada, desde la preparación de la muestra, que permita visualizar estas especies a través de técnicas que impliquen el bombardeo de haz de electrones sobre la superficie del mineral, esto con un enfoque en solucionar el problema específico de: “Determinar la mineralogía secundaria formada en pasivos ambientales mineros expuestos a procesos de oxidación aplicado a muestras que provengan de más de un tipo de yacimiento mineral”.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

Estructurar metodología aplicada a la caracterización de óxidos, hidróxidos y sulfatos secundarios de muestras provenientes de pasivos ambientales mineros utilizando técnicas analíticas enfocadas a un modelo de minería circular.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar listado SIP enfocado en especies minerales secundarias para la aplicación en técnica analítica de Mineralogía Automatizada QEMSCAN en base a SEM-EDS.
- Analizar difractómetros obtenidos de los minerales objetivos a través de la utilización de Difracción de Rayos X en método de polvo.
- Contrastar resultados obtenidos a través de la utilización de Difracción de Rayos X, SEM-EDS y Mineralogía Automatizada para mejorar la toma de decisiones.

1.3 UBICACIÓN Y CONTEXTO

La ubicación se delimita al trabajo de laboratorio utilizando técnicas analíticas presentes en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) dentro de las dependencias de la Universidad de Concepción, Concepción, Chile. El contexto del objeto de estudio se enmarca en el desarrollo de metodologías que colaboren con la instauración de un modelo de minería circular para los análisis a realizarse en el Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción, dejando así como producto final un nuevo listado SIP disponible para su utilización inmediata pensando en nuevas técnicas para un futuro que requiere de tecnologías más sustentables en la industria minera. Los análisis mineralógicos están sustentados por el Instituto GEA y los gastos extras serán financiados por el Fondecyt de Iniciación 11241237 de la Dra. Javiera Gerding del mismo instituto.

1.4 AGRADECIMIENTOS

Agradezco al proyecto financiado por el Instituto GEA y el Fondecyt de Iniciación 11241237 de la Dra. Javiera Gerding por brindarme todas las herramientas necesarias para lograr desarrollar esta investigación. También doy las gracias al Dr. Osvaldo González, coinvestigador del proyecto Fondecyt-R 1240153 por la donación de una muestra extraída durante campañas de terreno en el norte del país, con la cual se pudieron realizar análisis para este trabajo.

Mis más sinceros agradecimientos a la Dra. Javiera Gerding González por el tiempo dedicado a colaborar en el desarrollo de este trabajo, por la calma y motivación que me transmitió durante nuestras reuniones, y por compartir su conocimiento en un área de la geología poco abordada en la etapa de pregrado. Por sobre todo, agradezco su constante buena disposición y energía ante cualquier solicitud de ayuda.

Extiendo mi agradecimiento a todo el personal del Instituto GEA que formó parte de este trabajo. La disposición de todos fue, sin duda, excelente. En especial, quiero destacar al equipo del área de Taller, donde se invirtieron largas jornadas en la elaboración de las muestras. Muchas gracias al Sr. Miguel Jofré, Sr. Emiliano Navarrete y Sr. Pedro Henríquez por su apoyo, guía y las enriquecedoras conversaciones. También agradezco al Sr. Sebastián Benedetti por su ayuda y orientación durante el uso del microscopio electrónico de barrido.

Le agradezco al Dr. Shahrokh Rajabpour y a MSc. Abraham González Martínez por el interés en la investigación y en formar parte de mi comisión evaluadora, por la ayuda y los consejos brindados.

Agradezco sinceramente a todas las personas que conforman el Departamento de Ciencias de la Tierra, tanto académicos como funcionarios, por el conocimiento entregado, no solo en el ámbito académico, sino también en lo personal. Gracias también por todas las experiencias compartidas durante las campañas de terreno, las cuales quedarán siempre en mi memoria.

Gracias a todos quienes formaron parte de esta etapa de mi vida; a los compañeros y amigos que compartieron conmigo desde pequeños y valiosos momentos, hasta aquellos que estuvieron más profundamente involucrados en este proceso y me tendieron una mano cuando más lo necesité.

Finalmente, quiero agradecer profundamente a toda mi familia, que ha estado presente a lo largo de mi vida. En especial, a mi madre, Patricia Gómez Oviedo, y a mi padre, Magalier Flores Araneda, sin quienes no sería la persona que soy hoy en día. Gracias por su apoyo incondicional y por creer siempre en mi capacidad para alcanzar lo que me proponga. Agradezco también a mi hermano, Javier Flores Gómez, por todos los momentos compartidos: las conversaciones, los viajes, las risas y la motivación constante a lo largo de mi vida. Y gracias a mi pareja, Angeles Díaz, quien ha sido un pilar fundamental en esta última etapa de mi formación profesional. Gracias por todos esos momentos de alegría, por siempre estar ahí para mí y por brindarme amor incondicional.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 DEFINICIONES Y LEGISLACIÓN

Chile, país ubicado en el continente sudamericano, considerado el país más largo del mundo, es delimitado por fronteras naturales, cuya configuración geográfica le confiere una gran variedad de biomas y climas. Por un lado, hacia el este, su frontera corresponde a la Cordillera de los Andes, hacia el oeste, el Océano Pacífico y hacia el norte, el Desierto de Atacama.

Históricamente ha sido considerada una nación arraigada a la industria minera, la que le ha supuesto una de las principales fuentes de desarrollo hasta la actualidad, sin embargo, mucha de esta historia se encuentra pérdida debido al poco interés que existió de documentarla. No es hasta mediados del siglo XX que historiadores se dedicarían a estudiar en profundidad esta basta historia de más de 200 años que se ha centrado en la explotación de materias primas como salitre, carbón, cobre, plata y oro (Vallejos, 1999).

Esta actividad minera a lo largo de la historia ha dejado en su andar numerosas faenas mineras abandonadas que no se encontraron sujetas a un proceso estipulado para su cierre, quedando esta actividad antrópica afectando y modificando al medio ambiente en donde fueron ejecutadas. No fue hasta la promulgación de la ley 19.300 en 1994 “Bases Generales del Medio Ambiente” que se comenzaron a considerar estos efectos perjudiciales a corto y largo plazo, y es en donde se le comienza a dar más relevancia al concepto de Pasivo Ambiental, sin embargo, su definición dentro de la legislación nacional es ambigua.

Para el año 2003 el Decreto Supremo 148 del Ministerio de Salud “Reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos” indica en su artículo 23 que residuos masivos de estériles, minerales de baja ley, residuos minerales tratados por lixiviación, relaves y escorias que provengan de operaciones de extracción, beneficio y procesamiento de minerales no serán considerados peligrosos.

Lo anterior nos deja ver que a nivel nacional no existía un interés real en aplicar medidas pertinentes sobre los residuos dejados por la actividad extractiva a nivel nacional. Sin embargo el trabajo elaborado en España denominado “Deuda ecológica” de Russi *et al.* (2003), se refiere al concepto de PAMs como “el conjunto de los daños ambientales, en términos de contaminación del agua, del suelo, del aire, del deterioro de los recursos y de los

ecosistemas, producidos por una empresa, durante su funcionamiento ordinario o por accidentes imprevistos, a lo largo de su historia.”, además, hace énfasis en que estos se encuentran mayormente concentrados en países del hemisferio sur producidos por empresas de países del hemisferio norte, debido a la poca legislación ambiental que ha existido históricamente, esto nos deja ver que para la misma fecha de la promulgación del Decreto Supremo 148 en Chile, en países de Europa ya se tenía una mirada más crítica respecto a lo perjudicial de estos residuos.

No sería hasta el año 2007 con el Decreto Supremo 248 art. 4 del Ministerio de Minería “Reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves” que se buscaría aplicar una mayor fiscalización a este tipo de PAM, definiendo relave como “Suspensión de sólidos en líquidos, formando una pulpa, que se generan y desechan en las plantas de concentración húmeda de especies minerales que han experimentado una o varias etapas en circuito de molienda fina. El vocablo se aplicará, también, a la fracción sólida de la pulpa que se ha descrito precedentemente”.

Otra definición de los PAMs se puede encontrar en el Manual de Evaluación De Riesgos De Faenas Mineras Abandonadas o paralizadas (FMA/P) elaborado por SERNAGEOMIN & BGR (2008), como “faena minera abandonada o paralizada, incluyendo sus residuos, que constituye un riesgo significativo para la salud o seguridad de las personas, para el medio ambiente o para las actividades económicas.”. Esta definición nos deja ver que no toda faena minera que este abandonada o paralizada constituye un PAM, sino que esta debe ser objetivo de análisis técnicos que indiquen la presencia de riesgo asociada a ella. Es así como pueden entrar dentro de dicha definición los residuos minerales resultantes de los procesos de flotación y lixiviación ácida, los cuales son los relaves y rípios de lixiviación respectivamente.

El continuo énfasis en implementar nuevas legislaciones ha permitido que la industria minera se encamine a un foco más sustentable, leyes como la 20.551 del Ministerio de Minería, promulgada en 2011, que regula el cierre de faenas e instalaciones mineras con el objetivo de mitigar los efectos derivados de la industria extractiva minera, para así asegurar la estabilidad física y química del lugar en que se realice; la implementación por parte del Departamento de Relaves del SERNAGEOMIN de una plataforma que contabiliza y entrega información pública de los 795 relaves a nivel nacional que contiene en su registro (Tabla

2.1 y 2.2); la implementación de un Plan Nacional de Depósitos de Relaves para una Minería Sostenible, el cual actualiza el Decreto Supremo 248 y la ley 21.551 en busca de aumentar los estándares de información requerida en materia de aprobación de proyectos, clasificación de relaves según tipo y no tamaño, reprocesamiento y traslado de estos, entre otros (Claussen *et al.*, 2019); y un mayor énfasis en los PAMs en el Informe Ambiental de la Política Nacional Minera 2050 (MINMINERIA, 2021) son algunas medidas que dan cuenta de este desarrollo en vías de la sustentabilidad.

Tabla 2.1: Relaves Chilenos inactivos con altas concentraciones de cobre. Correspondiente a tonelaje mayor a 500.000. Extraído de “Datos de Geoquímica de depósitos de relaves en Chile” actualizado al 2023, SERNAGEOMIN.

Faena	Deposito	Masa (t)	Cu (g/t)
El Teniente	Barahona 2	51.900.000	18.880
Andina	Piuquenes	33.000.000	18.540
Planta Callejas Zamora	Tranque 3	579.000	17.013
Planta Diamantino	Diamantino	1.005.480	11.617
El Soldado	El Cobre 1	3.525.000	8.973
Altos de Punitaqui	Tamaya	4.736.000	6.027
Planta Ovalle	Tranque 2	1.805.732	5.941
Planta Catemu	Catemu 4	3.600.000	5.684
Ojancos	Ojancos 2	2.403.100	5.287
Planta Cerro Negro	Cerro Negro 5	2.473.500	5.133

Tabla 2.2: Relaves Chilenos inactivos con altas concentraciones de molibdeno. Correspondiente a tonelaje mayor a 500.000. Extraído de “Datos de Geoquímica de depósitos de relaves en Chile” actualizado al 2023, SERNAGEOMIN.

Faena	Deposito	Masa (t)	Mo (g/t)
Planta Callejas Zamora	Tranque 2	2.025.000	1.403,24
Planta Callejas Zamora	Tranque 3	579.000	789,05
Planta Callejas Zamora	Tranque 1	7.875.000	704,56
Los Maitenes	Los Maitenes	5.184.000	610,00
Planta Catemu	Catemu 4	3.600.000	506,11
Andina	Piuquenes	33.000.000	319,93
El Teniente	Barahona 1	20.000.000	251,75
Andina	Los Leones	194.501.674	182,07
Planta Catemu	Catemu 1	621.000	148,14
El Teniente	Margas	2.175.000	135,45

2.2 ECONOMÍA CIRCULAR EN MINERÍA

Alfred Marshall, famoso economista del siglo XIX, define la economía en su texto “Principios de Economía” como el estudio de la humanidad en sus quehaceres cotidianos, desde la conformación de las comunidades, donde día a día el ser humano se enfrenta a la toma de decisiones para lo que debe gestionar recursos, los cuales son escasos y por ende limitados, es así como sin dejar de lado la definición, la economía es la ciencia que estudia el cómo la sociedad gestiona sus recursos escasos (Mankiw & Rabasco, 2007).

Desde los años de la revolución industrial, el crecimiento económico de las distintas naciones ha tenido un aumento significativo y ha logrado explotar las virtudes naturales de cada país, sin embargo, muchas de las prácticas utilizadas desde el inicio de la industrialización siguen estando presentes aún en el siglo XXI. Específicamente esto se refleja en el continente sudamericano a través del predominio de una economía “lineal”, la cual se fundamenta en el “extraer – fabricar - eliminar”, pasando a considerarse una cultura de consumo dentro de las comunidades en las que el ser humano busca adquirir nuevos bienes para utilizarlos y desecharlos (Falappa *et al.*, 2019).

El planeta Tierra se enfrenta a un constante crecimiento poblacional el cual deriva en un aumento de las necesidades, como ya fue mencionado los recursos son escasos por lo que la única manera de obtener más es dando paso a una desenfrenada extracción en aumento. Estudios del Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente, sobre la industria extractiva indican que a través de la utilización del modelo económico lineal, desde 1970 hasta 2017 la extracción aumento de 27 billones de toneladas a 92 billones de toneladas lo cual significa un aumento de 3,4 veces el tonelaje inicial, asimismo se estima que de seguir esta tendencia, para el año 2060 se requerirían extraer alrededor de 190 billones de toneladas, volviéndose cada vez más insostenible e invasivo para el medio ambiente en el tiempo (von Moltke *et al.*, 2020).

Surge así el concepto de Economía Circular, el cual según la Organización de las Naciones Unidas busca acercar el actuar antrópico al estado basal en el que funcionan las cosas en la naturaleza, medio en el que de no ser por el ser humano no se producirían residuos, ya que todo material que se genera es un insumo o alimento para otro organismo conformando un flujo cerrado en el que todo fluye. Formalmente lo que nos quiere indicar este modelo económico es que es necesario dejar de extraer para desechar y buscar estrategias

que mantengan un flujo constante de los recursos naturales sacando el mayor provecho de estos y generando la menor cantidad de residuo posible (Zacarías, 2018).

Si se lleva este concepto a la industria minera, la cual genera una gran cantidad de residuos es común pensar que estos podrían ser reprocesados y aprovechados de mejor manera, un ejemplo en el que este modelo se ha buscado aplicar es en la mina Mount Morgan en Australia, conformada por menas de cobre, plata y oro. En el año 2015 la empresa Carbine Resources realizó estudios de prefactibilidad sobre la extracción de oro y sulfato de cobre, este último formado como mineralogía secundaria del proceso extractivo y el cual posee aplicaciones en industrias como la minera, maderera, agricultora y hasta usos domésticos (Julca, 2022).

El aprovechamiento de especies del grupo de los sulfatos daría paso a una mayor sustentabilidad. Según el libro “Especies Minerales Chilenas” escrito por la Sociedad Geológica de Chile, 140 han sido el número de minerales descubiertos en el país de los cuales 42 especies son del grupo de los sulfatos lo que da cuenta de la gran riqueza y variabilidad con la que se cuenta, sumando además las especies que fueron descritas fuera del país y se pueden encontrar en los distintos yacimientos nacionales (Cuadra, 2022).

Muchas de estas especies presentan una génesis ligada a procesos posteriores a la minería que tardan años en ocurrir, encontrándose directamente en PAMs como los relaves y rípios de lixiviación, es por esto por lo que es necesario volver a caracterizarlos de manera correcta a través del tiempo para observar la generación de nuevos minerales e intentar desarrollar tecnologías que permitan obtener un beneficio de estos.

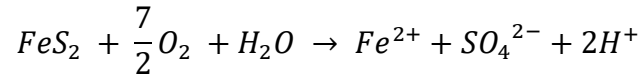
2.3 MINERALOGÍA SECUNDARIA

Los minerales secundarios son aquellos que se forman por procesos fisicoquímicos que afectan a minerales preexistentes denominados primarios, como lo son, disolución, hidrólisis, oxidación e hidratación. Dentro de este grupo abundan los sulfatos, óxidos e hidróxidos.

En Álvarez *et al.* (2010), se explican las reacciones químicas resultantes de la exposición de los sulfuros metálicos al oxígeno en el aire o disuelto y el agua en estado líquido o gaseoso, las cuales son principalmente de oxidación. La actividad minera aumenta la accesibilidad al oxígeno acelerando los procesos oxidativos y de hidrólisis de la mineralogía de ganga, lo que genera lixiviados ácidos con elevada salinidad. En el caso de

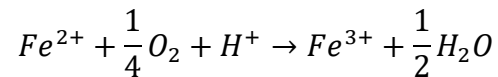
menas ricas en hierro como la pirita es liberado el ion Fe^{2+} y el ion sulfato SO_4^{2-} (Ecuación 1), lo que puede dar paso a la formación de ácido sulfúrico y la generación de drenajes ácidos mineros (DAMs).

Ecuación 1: Oxidación de la pirita por oxígeno atmosférico:



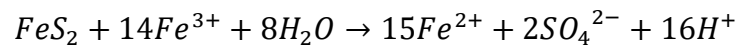
El Fe^{2+} (ferroso) en contacto directo con el oxígeno da paso a la generación de Fe^{3+} (férrico) (Ecuación 2).

Ecuación 2: Oxidación de Fe^{2+} en Fe^{3+} :



La oxidación directa de la pirita se complementa por la oxidación indirecta causada por el Fe^{3+} el cual es capaz de oxidar a la pirita entre 20 a 200 veces más rápido que el oxígeno atmosférico (Ecuación 3) (Nordstrom & Alpers, 1999 en Álvarez *et al.*, 2010).

Ecuación 3: Oxidación de pirita por Fe^{3+} :



La presencia de ambos iones en solución puede dar paso a la formación de diferentes minerales secundarios, los metales pueden migrar en soluciones ácidas que, al aumentar de pH a alrededor de 3, precipitan minerales en forma de óxidos, hidróxidos o hidroxisulfatos insolubles.

En periodos de estiaje en ambientes áridos los fluidos ácidos son capaces de ascender por capilaridad y precipitar a modo de eflorescencias, también conocidas como evaporitas (Figura 2.1) (Álvarez *et al.*, 2010).

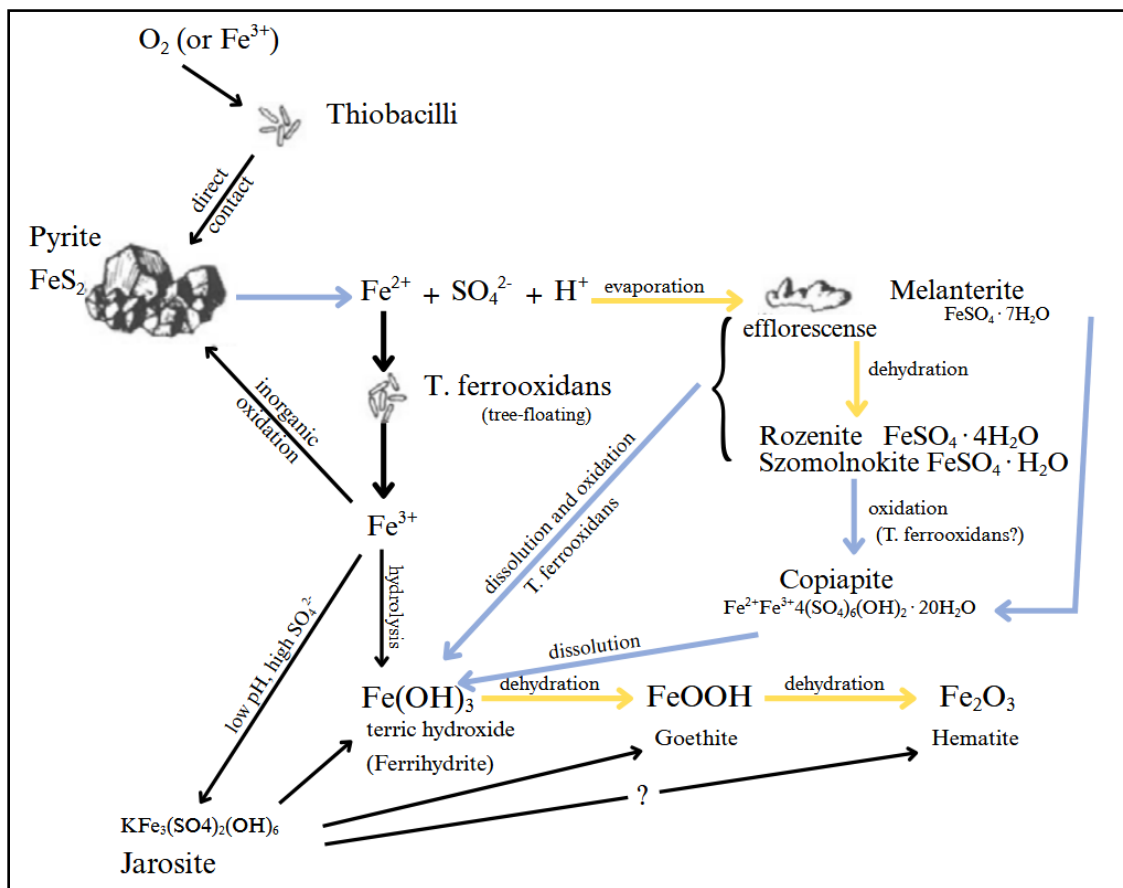


Figura 2.1: Productos de la oxidación de la pirita. En flechas amarillas productos de disminución de la humedad ambiental (deshidratación o evaporación), en flechas celestes productos del aumento de la humedad ambiental (disolución u oxidación). Extraído de Gerding, 2022.

Los sulfatos corresponden al grupo de minerales que presentan como unidad estructural fundamental al ion sulfato SO_4^{2-} , en donde la unión de los átomos de Azufre (S) con los átomos de Oxígeno (O) se da mediante un enlace covalente y de alta estabilidad. En este sentido el azufre se presenta como S^{6+} para lo cual se necesita estar en un ambiente altamente oxidante, condiciones que tienen lugar cerca de la superficie terrestre.

A pesar de ser un ion abundante, solo logra formar redes cristalinas estables al enlazarse con grandes cationes divalentes formando compuestos anhidros, para radios iónicos pequeños solo logran formar minerales en estado hidratado siguiendo la relación de a menor tamaño del catión, mayor cantidad de moléculas de aguas se pueden incorporar, número que depende de la presión de vapor del H_2O en el medio (Betejtin, 1977). En Escobar (2020), se detallan las estructuras más comunes en el grupo Sulfato son las cuales son:

- **Cationes divalentes:** Fases asociadas a Fe^{2+} donde se forman minerales solubles de fórmula $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde M corresponde a cationes divalentes que pueden ser Fe, Mn, Co, Ni, Mg o Zn y n varía de 1 a 7. Se asocia a este grupo la kieserita, hexahidrita, melanterita, rozenita, szomolnokita
- **Cationes trivalentes:** Fases asociadas a Fe^{3+} donde se forman minerales de fórmula $R_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde R corresponde a cationes trivalentes que pueden ser de Al o Fe y n varía de 6 a 17. Se asocia a este grupo el alunógeno
- **Cationes divalentes y trivalentes:** Fases asociadas a presencia de ambas valencias de fórmula $MR_2(\text{SO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde M es un catión divalente y R un catión trivalente, este grupo suele presentarse con mayor cantidad de moléculas de agua y en ciertos casos con el grupo hidroxilo (OH^-). Se asocia a este grupo la halotriquita y pickeringita.

Estas configuraciones son las que permiten que se presenten propiedades físicas similares dentro de las que destacan la baja dureza siendo no superior a 4.0 en especies anhidras y cercana a 2 en especies hidratadas, alta solubilidad en presencia de H_2O , brillos no metálicos, además de la disposición del ion SO_4^{2-} de forma tetraédrica formando unidades estructuralmente isométricas, teniendo así un bajo índice de doble refracción. (Betejtin, 1977).

Como se mencionó con anterioridad la cantidad de especies estables es reducida encontrándose una mayor variedad de minerales hidratados poco estables y altamente solubles, los cuales son el objetivo de análisis (Figura 2.2).

La importancia que recae sobre estas especies puede verse tanto desde un punto de vista ambiental, en donde son fuentes importantes en la generación de DAMs, o desde un punto de vista económico que es en el cual se centra este trabajo. Se ha identificado que los sulfatos son capaces de captar iones de interés económico como Cu, Co, Ni y Mn. En Gerding *et al.* (2022), se trabajó con muestras extraídas del relave Delirio ubicado al SE de la localidad de Punitaqui en la región de Coquimbo, dichas muestras fueron analizadas a través de técnicas de FRX, DRX y SEM-EDS, en donde se obtuvieron concentraciones de estos elementos de interés en presencia principalmente del grupo de la copiapita, wupatkiita y coquimbita.

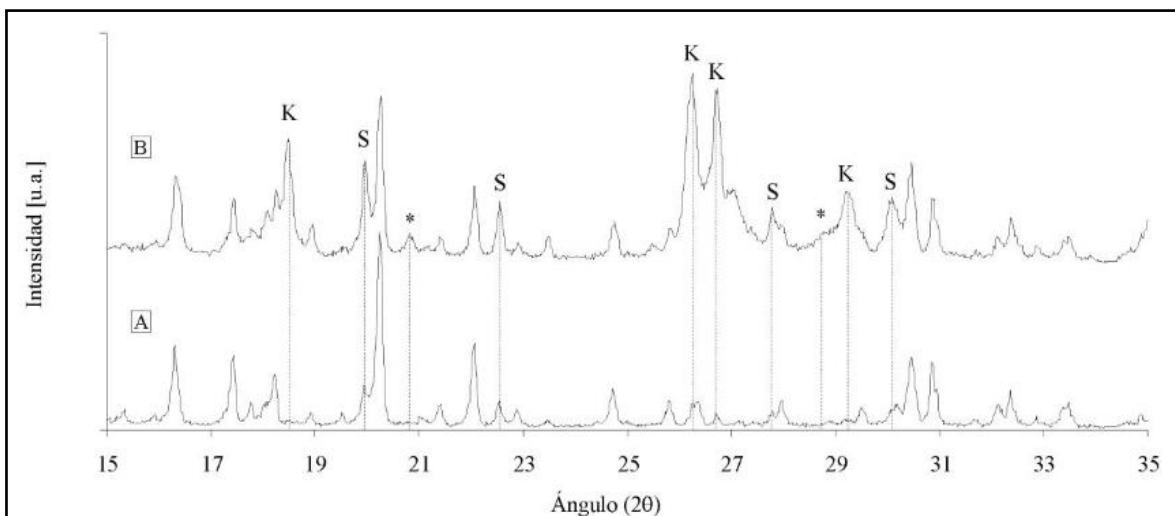


Figura 2.2: Difractogramas de muestra de sulfatos de magnesio. A: muestra recién pulverizada, B: muestra tras 3 horas de pulverización, K: *peak* correspondiente a kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), S: *peak* correspondiente a sterkeyita ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), *: *peak* correspondiente posiblemente a sanderita. En A los resultados indican predominancia de hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en B predominan especies con menos cantidad de agua indicando deshidratación. Extraído de Kriscautsky *et al.* (2012).

En Piñunuri (2025), se estudia la precipitación a través de soluciones del grupo copiapita. Lo interesante de este estudio es la adición a las muestras de 500 ppm y 1000 ppm de Cu, Co y As, esto para analizar la capacidad de captación de estos iones por parte de las especies. Dentro de los resultados destacan que en la precipitación de las 3 especies el mineral que las acompañaba principalmente es la romboclasa, la cual se destacaba aún más con concentraciones mayores de As, demostrando ser una fase estable en condiciones ácidas y logrando captar mayoritariamente este elemento contaminante, por otra parte las fases de copiapita y magnesiocopiapita demostraron tener una mayor capacidad de captación de Cu y Co, siendo la ferricopiapita el mineral con menor captación de cualquiera de estos elementos.

Las clasificaciones clásicas para este grupo son las realizadas por James Dwight Dana ubicándolos en el grupo VI y la de Karl Hugo Strunz denominada Nickel-Strunz ubicando a los sulfatos en el grupo 07, ambas centrándose en la composición química. Debido a la alta variabilidad de estas especies es que este grupo se subclasifica según criterios como la presencia de H_2O , el tipo y cantidad de cationes, el número de iones sulfato y el número de moléculas de agua. Para efectos de dar un orden a los minerales objetivos de este estudio se utilizará la organización de la versión actualizada de la clasificación creada por James Dwight Dana en la que los grupos del I al VIII son subdivididos en clases más específicas numeradas

del 1 al 78, sin embargo, dentro de las descripciones de cada mineral se complementará información expuesta por diversos autores.

2.3.1 Sulfatos ácidos e hidratados

2.3.1.1 Romboclasa $\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Agrupada por Strunz, (1958) en el grupo romboclasa-coquimbita, sin embargo, en las clasificaciones modernas de Dana fue excluida de este grupo ya que no posee la estructura $(\text{A})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$. Cristaliza en el sistema rómbico, clase bipiramidal u ortorrómbico formando cristales tabulares delgados. Es transparente, de coloración blanca, amarillo pálido o verde pálido. Presenta una dureza de 2,0. Se genera como mineral secundario por alteración de pirita en ambiente áridos, comúnmente asociado a un origen posterior a actividad minera. Se asocia a otros minerales sulfatos como szomolnokita, copiapita, epsomita, halotriquita y melanterita (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003)

2.3.1.2 Blödita $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Cristaliza en el sistema monoclinico formando cristales prismáticos, se suele presentar de forma granular a masiva. Es transparente a translúcida e incolora. Presenta una dureza de 2,5-3,0. Se origina en depósitos salinos lacustres y como sales eflorescentes, además de tener una génesis producto de metamorfismo en depósitos salinos marinos (Anthony *et al.*, 2003).

2.3.1.3 Tamarugita $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Cristaliza en el sistema monoclinico formando cristales prismáticos cortos y tabulares, en ciertas ocasiones se presenta de forma fibrosa o granular fina, ocasionalmente se desarrolla macla polisintética. Es transparente e incolora. Presenta una dureza de 3,0. Se genera como mineral secundario en rocas ricas en Al y álcalis con Na suministrado por soluciones hidrotermales, además se observa como eflorescencia en sistemas geotermales activos donde se puede originar por la reacción de soluciones sulfatadas ácidas o el gas fumarólico en contacto con la roca caja (Anthony *et al.*, 2003).

2.3.1.4 Kieserita $\text{Mg}(\text{SO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$

Pertenece al grupo de la kieserita, el cual cristaliza en el sistema monoclinico, clase prismática formando bipirámides, se presenta como agregados cristalinos granulares compactos. Su color es principalmente blanco a blanco turbio, rara vez se presenta incolora. Presenta una dureza de 3,5. Se genera por precipitación directa de salmueras sulfatadas ricas en magnesio o por deshidratación bajo presión de sulfatos de magnesio hidratados como epsomita y hexahidrita. Abunda en los yacimientos de sal de Stassfurt (Strunz, 1958; Betejtin & Vládov, 1977).

2.3.1.5 Szomolnokita $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$

Pertenece al grupo de la kieserita el cual cristaliza en el sistema monoclinico, clase prismática formando pequeños cristales bipiramidales a tabulares, en ciertas ocasiones se presentan con hábito globular a estalactítico. Es transparente en ausencia de oxidación y se presenta con un color amarillo azufre, café amarillento o café rojizo. Presenta una dureza de 2,5. Se genera como mineral secundario a partir de depósitos de sulfuros oxidados ricos en pirita que presenten condiciones de muy bajo pH y ambiente árido. Existen registros de szomolnokita ricas en Mg asemejándose a la composición de la kieserita. Se encuentra asociado a minerales sulfatos como la romboclasa, halotriquita y copiapita (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003)

2.3.1.6 Rozenita $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

Pertenece al grupo de la leonhardtita (posteriormente nombrada starkeyita) según Strunz, 1958 y actualmente pertenece al grupo de la rozenita según la clasificación de Dana. Cristaliza en el sistema monoclinico, clase prismática formando cristales nodulares y concreciones. Es semitransparente e incoloro, blanco a verde pálido. Presenta una dureza de 2,0-3,0. Se genera como mineral secundario en condiciones de temperaturas menores a 21° C y baja humedad a partir de melanterita sin presencia de cobre. También tiene su génesis en la alteración de la pirita y marcasita, además de cristalizar en zonas afectadas por la industria minera. Se asocia a otros minerales sulfatos como la melanterita, epsomita, jarosita y yeso (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.1.7 Melanterita $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)\cdot 7(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo de la melanterita que incluye minerales sulfatos heptahidratados con un único catión y que cristalizan en el sistema monoclinico, clase prismática formando cristales romboédricos, aciculares a fibrosos y prismáticos, además se suele presentar como concreciones o masas continuas en vetas. Su color característico es verde claro, aunque rara vez se puede tornar negro grisáceo. Presenta una dureza de 2,0. Se genera por la precipitación de aguas sulfatadas sobresaturadas en un ambiente con escasez de oxígeno, se asocia a cavidades con presencia de piritita y otros sulfatos como el yeso (Strunz, 1958; Betejtin & Vládov, 1977).

2.3.1.8 Hexahidrita $\text{Mg}(\text{SO}_4)\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo de la hexahidrita que incluye minerales sulfatos hexahidratados con un único catión que cristalizan en el sistema monoclinico, clase prismática formando cristales columnares gruesos o lanceolados, se presenta igualmente en masas fibrosas. Es transparente a opaca de color blanco con matices ocasionales verde claro, se puede presentar incolora. Presenta una dureza de 2,0. Es soluble en H_2O . Se genera por precipitación directa de salmueras sulfatadas ricas en magnesio posterior a la epsomita; por deshidratación de la epsomita; como eflorescencia en rocas magnésicas expuestas en labores mineras; raramente como precipitado de fumarolas. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la kieserita y epsomita (Betejtin & Vládov, 1977; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.1.9 Epsomita $\text{Mg}(\text{SO}_4)\cdot 7(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo de la epsomita que incluye minerales sulfatos heptahidratados con un único catión que cristalizan en el sistema rómbico, clase biesfenoídica formando cristales aciculares a prismáticos pseudotetraonales, se presenta además como concreciones compactas y agregados terrosos. Su color es principalmente blanco, aunque se puede presentar de forma incolora transparente. Presenta una dureza de 2,0-2,5. Se genera por precipitación directa de salmueras sulfatadas ricas en magnesio siendo el primer mineral en formarse de la secuencia epsomita–hexahidrita-kieserita. Igualmente se puede observar cómo costras en paredes de cavidades próximas a la superficie por infiltración de aguas meteóricas sulfatadas magnésicas, comúnmente se deposita como eflorescencia sobre las rocas en las

galerías de minas y cuevas, rara vez en depósitos lacustres asociada a otras sales solubles. (Strunz, 1958; Dana & Hurlbut, 1976; Betejtin & Vládov, 1977)

2.3.1.10 Pickeringita $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo de la halotriquita, conformado por minerales sulfatos bimetálicos con 22 moléculas de agua. Cristaliza en el sistema monoclinico, clase esfenoidal formando cristales aciculares o radiales, se presenta comúnmente como incrustaciones y eflorescencias. Es semitransparente e incolora, aunque puede presentar tonalidades blanquecinas, amarillentas, verdosas y rojizas por presencia de impurezas metálicas. Presenta una dureza de 1,5. Su génesis es múltiple, originándose por alteración de piritita en rocas aluminosas o vetas de carbón; en la zona oxidada de yacimientos hidrotermales piriticos en regiones áridas; común como producto posterior a la minería. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la melanterita, copiapita, epsomita y alunógeno (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.1.11 Halotriquita $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo de la halotriquita, conformado por minerales sulfatos bimetálicos con 22 moléculas de agua. Cristaliza en el sistema monoclinico, clase esfenoidal formando cristales fibrosos asbestiformes, se presenta comúnmente como incrustaciones y eflorescencias. Es transparente a translúcido e incolora a blanco nívico característico con un brillo sedoso, puede presentarse con matices verde pálido, amarillo pálido y gris pálido. Presenta una dureza de 1,5-2,5. Es altamente soluble en H_2O . Se genera a partir de aguas sulfatadas ricas en aluminio y Fe^{2+} en un ambiente con escasez de oxígeno bajo la zona de oxidación de las pirititas; como eflorescencia en depósitos de sulfuros meteorizados y carbones piriticos, acumulándose en climas áridos; como precipitado en las paredes de fumarolas volcánicas activas y aguas termales. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la melanterita, copiapita, epsomita y alunógeno (Strunz, 1958; Betejtin & Vládov, 1977; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.1.12 Alunógeno $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo romboclasa-coquimbita según Strunz (1958). Cristaliza en el sistema triclinico, clase pinacoidal formando cristales complejos de aspecto laminar prismático, fibroso y masivo, se presenta comúnmente como costras y eflorescencias. Libros como “Mineralogische Tabellen” de Strunz, 1958 indican que la fórmula de este mineral posee 18 moléculas de agua, mientras que trabajos como el de Palache *et al.* (1951), en Williams & Robinson (1998), indicarían que la fórmula química es $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ donde n puede variar entre 12,5 y 18, siendo lo más común encontrarse con 15 o 16 moléculas de agua. Es transparente e incolora, los agregados se tornan blanquecinos con matices amarillo pálido o rojo debido a impurezas. Presenta una dureza de 1,5-2,0. Se genera a partir de rocas alteradas de depósitos piríticos en zonas áridas por la reacción de sulfuros en descomposición con minerales aluminosos. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la halotriquita, pickeringita, epsomita y melanterita (Strunz, 1958; Williams & Robinson, 1998; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.2 Sulfatos Anhidros con ion Hidroxilo

2.3.2.1 Alunita $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Cristaliza en el sistema trigonal formando cristales romboédricos pseudocúbicos (ángulos casi cúbicos) o tabulares, se presenta principalmente como masas microgranulares y terrosas. Es transparente a translúcida de color principalmente blanco adoptando matices grisáceos, amarillentos a rojizos. Presenta una dureza de 3,5-4,0. Presenta un carácter insoluble al contacto con H_2O y HCl , solo disolviéndose con H_2SO_4 concentrado. Se genera por efecto de soluciones hidrotermales de alta sulfuración y baja temperatura que actúan sobre rocas ricas en feldespatos potásico (Dana & Hurlbut, 1976; Betejtin & Vládov, 1977).

2.3.2.2 Jarosita $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Cristaliza en el sistema trigonal y se presenta como masas granulares o terrosas, pudiendo presentarse como drusa de cristales romboédricos en cavidades. Su color es amarillo ocre con matices pardo. Presenta una dureza de 2,5-3,5. Es insoluble en H_2O , pero soluble en HCl . Se genera comúnmente en zonas de oxidación de los yacimientos de sulfuros

de hierro con abundante presencia de pirita, se precipita directamente de aguas sulfatadas ricas en Fe^{3+} en contacto directo con el oxígeno (Betejtin & Vládov, 1977).

2.3.2.3 Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Cristaliza en el sistema hexagonal formando cristales pseudocúbicos o aplanados tomando una forma hexagonal, se presentan comúnmente como costras terrosas. Es transparente a translúcida de coloración amarillo brillante, café dorado o marrón canela. Presenta una dureza de 3,0. Se origina en la zona de oxidación de depósitos minerales por alteración de pirita en presencia abundante de Na. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la alunita y jarosita (Anthony *et al.*, 2003).

2.3.3 Sulfatos Hidratados con ion Hidroxilo

2.3.3.1 Sideronatrilita $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

Según Anthony *et al.* (2003), cristaliza en el sistema ortorrómbico o monoclinico dependiendo del politipo mineral, mientras que en Strunz (1958), cristaliza en el sistema rómbico, clase bipiramidal. Forma cristales aciculares, fibrosos y terrosos, presentándose comúnmente como eflorescencia en forma de costras y nódulos. Es semitransparente de coloración amarillo limón, naranja pálido y café amarillento. Presenta una dureza de 1,5-2,5. Se origina como mineral secundario en la zona de oxidación de depósitos ricos en Fe en climas hiper-áridos, además su génesis se puede dar por efecto de la alteración de piritas por aguas salinas. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la copiapita, melanterita, halotriquitita y jarosita (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.3.2 Copiapita $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 20(\text{H}_2\text{O})$

Perteneciente al grupo de la aluminita-cianotriquitita según la clasificación de Strunz, 1958, cristaliza en el sistema triclinico, clase pinacoidal formando cristales tabulares pseudo-ortorrómbicos, se presenta comúnmente como agregados terrosos, escamosos o granulares. Es transparente a translúcida de color amarillo azufre, amarillo dorado, amarillo pálido y amarillo anaranjado. Presenta una dureza de 2,5-3,0. Se origina como mineral secundario por efecto de la meteorización y oxidación de depósitos ricos en pirita en climas áridos, esta génesis se puede presentar en una amplia gama de rocas. Se asocia a otros minerales del

grupo de los sulfatos en estudio como la melanterita, alunógeno y halotriquita (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003)

2.3.3.3 Magnesiocopiapita $\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$

Pertenece al grupo de la aluminita-cianotriquita según la clasificación de Strunz, 1958, cristaliza en el sistema triclinico, clase pinacoidal siendo una variante de la copiapita donde el ion Fe^{2+} es remplazado por Mg, forma cristales escamosos, presentándose comúnmente como eflorescencia. Es semitransparente de coloración amarillo limón, naranja o amarillo verdoso. Presenta una dureza de 2,0-3,0. Se origina como mineral secundario poco común a partir de la oxidación de la pirita. Se asocia a otros minerales del grupo de los sulfatos en estudio como la copiapita y la halotriquita (Strunz, 1958; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.4 Óxidos e Hidróxidos

2.3.4.1 Goethita $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$

Según Anthony *et al.* (2003) cristaliza en el sistema ortorrómbico, mientras que en Strunz (1958), formando comúnmente agregados capilares a aciculares, puede además formar cristales prismáticos, estriados, botroidales y estalactitas con estructuras fibrosas a radiales internas. Es opaca y se puede presentar de variados colores siendo los principales el café negruzco y café amarillento a rojizo. Presenta una dureza de 4,5-5,5 y se disuelve lentamente en presencia de HCl. Se origina fundamentalmente como mineral exógeno producto de la meteorización y consecuente descomposición de minerales ferríferos, sulfuros, carbonatos y silicatos que contienen Fe^{2+} en ambientes oxidantes, además de formarse rara vez como precipitado primario en ambientes hidrotermales tras la oxidación de aguas reducidas ricas en Fe. Se asocia comúnmente a minerales como la hematita, pirita, siderita y manganita (Betejtin & Vládov, 1977; Anthony *et al.*, 2003).

2.3.4.2 Schwertmannita $\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$

Cristaliza en el sistema tetragonal formando agregados fibrosos en forma de aguja levemente cristalinas o como costras finas a gruesas. Es semitransparente de coloración amarillo cafésoso. Presenta una dureza de 2,5-3,5. Se origina como mineral secundario precipitado en aguas ricas en sulfato de hierro procedentes de la oxidación superficial de

sulfuros en condiciones de pH 3.0-4.5. Se asocia a otros minerales en estudio como la goethita, jarosita y natrojarosita (Anthony *et al.*, 2003).

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS EN MINERALOQUÍMICA

La caracterización correcta de la mineralogía secundaria supone un desafío, debido a sus propiedades físicas que permiten tener una gran gama de minerales con similitudes a simple vista; la ocurrencia comúnmente en masas terrosas, texturas criptocristalinas o amorfas y la facilidad con la que una especie puede reaccionar para dar paso a otra, es por esto, que el desarrollo de las técnicas analíticas ha permitido describir estos minerales a cabalidad, lo cual no sería posible simplemente con ensayos macroscópicos.

2.4.1 Difracción de Rayos X

Técnica que tiene su origen tras los descubrimientos realizados por M. Von Laue y W. L. Bragg, enfocada en el reconocimiento de patrones de difracción de rayos X en estructuras cristalinas periódicas, ambos científicos lograron llegar a estas conclusiones a través de diferentes formulaciones, las cuales una vez realizadas fueron interpretadas por ambos como semejantes. En el año 1913 Bragg propone que los sólidos cristalinos proporcionan un patrón característico de radiación de rayos X reflejada para longitudes de onda conocidas y direcciones de incidencia. Para formular esta explicación se considera al cristal compuesto por planos paralelos periódicos de átomos separados por una distancia d , los *peaks* de la radiación reflejada se darán cuando los rayos x sean reflejados por los átomos de cualquier plano y la sucesión de estos interfieran de manera constructiva. Para que se cumpla el fenómeno de interferencia constructiva la diferencia de la sumatoria del camino recorrido por la onda debe ser un número entero que sea n veces la longitud de onda de los rayos X, dando forma así a la ley de Bragg (Figura 2.3 y Ecuación 4), siendo esta la más utilizada por los cristalógrafos (Castaño, 2019).

Ecuación 4: Desarrollo de Ley de Bragg:

$$n\lambda = BC + CD$$

$$n\lambda = d\sin(\theta) + d\sin(\theta)$$

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

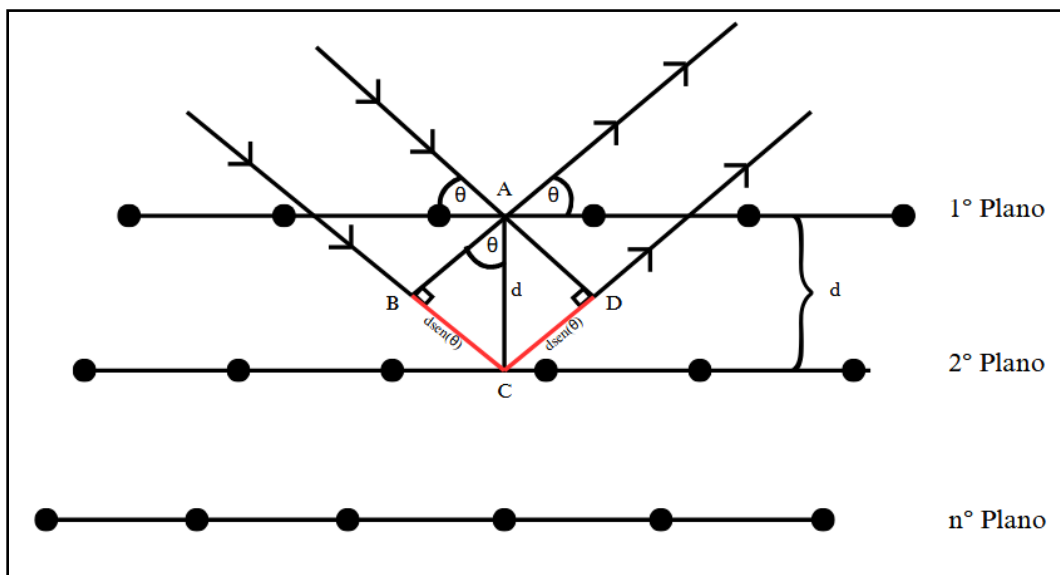


Figura 2.3: Demostración Ley de Bragg. Rayos inciden en 2 planos paralelos colindantes, θ corresponde al ángulo de incidencia y reflexión de los rayos con respecto al plano, d a la distancia entre planos medido en ángstrom (\AA), se deduce los valores de BC y CD por trigonometría (Ecuación 4). Modificado de Castaño (2019).

La aplicación de esta técnica tenía una finalidad inicial aplicable a monocristales bien formados, la cual se fue viendo modificada debido a la escasez relativa de estos, minerales del grupo de las arcillas, óxidos, hidróxidos y algunas zeolitas difícilmente forman monocristales euhedrales y de tamaños representativos.

Nace así el método de polvo, en donde la muestra es pulverizada a tamaños finos menores a $50 \mu\text{m}$. Para este caso y al contrario de lo requerido en monocristales, la muestra debe estar orientada al azar, así se asegura que, para cada familia de planos atómicos con su característico espaciado d , existirán muchas partículas cuya orientación sea tal que forme el ángulo θ , logrando cumplir la ley de Bragg.

El difractómetro de rayos X es el equipo en el cual esta técnica se lleva a cabo (Figura 2.4), este cuenta con un tubo de rayos X en donde, tras generar condiciones de vacío, un filamento de tungsteno (cátodo) es calentado a través del paso de una corriente, este emitirá electrones en dirección a un ánodo ubicado frente a este el cual actúa como blanco, los rayos X se generarán por esta interacción entre los electrones y el ánodo. La naturaleza de estos dependerá del material del ánodo (generalmente de Cu, Mo o Fe) y el voltaje aplicado, lo que provocará que las longitudes de ondas aumenten a excepción de la longitud mínima que decrecerá progresivamente, es así como estas son conocidas. Una vez generado los rayos x estos pasan por colimadores que centran el haz y lo dirigen a la muestra que es previamente

introducida en posición 0 (inicial) del porta muestras. Mientras que el tubo de rayos x se encuentra en una posición fija, el porta muestras como el detector están conectados a engranajes independientes que permiten su movimiento de tal manera que mientras el porta muestras gira en un ángulo θ , el detector (o contador) gira 2θ . El detector hará entrar en funcionamiento al registrador que anotará en un gráfico intensidad versus ángulo 2θ las cuentas realizadas para cada familia de planos, formando así los denominados *peaks* de Bragg que se leerán directamente del gráfico en los ángulos 2θ en donde dicha ley es cumplida (Dana *et al.*, 1977).

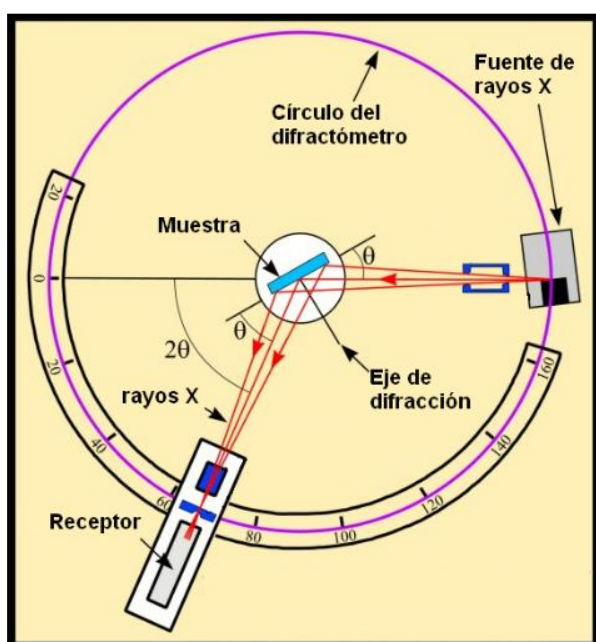


Figura 2.4: Funcionamiento esquemático de un difractómetro de rayos X. Extraído de Maximov, 2008.

2.4.2 Microscopio Electrónico de Barrido/Espectroscopia de Energía Dispersiva (SEM-EDS)

En Renau-Piqueras & Faura (1994), se detallan los principios básicos que rigen en el funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido. Técnica que tiene su origen en el año 1965, donde Cambridge Instrument Co fabrica el primer equipo usando un concepto similar al microscopio electrónico de transmisión (TEM), representando un avance fundamental en el estudio de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Los principios que operan esta técnica radican en la emisión de electrones por un cátodo de tungsteno a través de una columna vertical en presencia de alto vacío (10^{-7} torr), el cual atraviesa lentes condensadores volviendo así al haz de electrones casi puntual con un diámetro final de

aproximadamente 10 nm. El haz en interacción con la superficie de la muestra con una capacidad penetrativa dependiente del número atómico promedio (Z) de la muestra y la energía del haz, lo que impactará en el volumen de emisión de señales de e^- retrodispersados, e^- secundarios, ondas de rayos X y señales de fuerza electromotriz (en caso de materiales semiconductores), estas señales son recogidas por distintos tipos de detectores que finalmente entregarán distinta información. Los detectores del equipo son capaces de recibir las señales de:

- **e^- Retrodispersados (BSE):** Electrones que penetran en la muestra y posteriormente emergen siendo reflejados de esta. Estos son energéticos y la profundidad desde la superficie de la muestra donde son emitidos es entre 100 nm a 1 μm .
- **e^- Secundarios (SE):** Electrones liberados de los orbitales atómicos de los elementos en la muestra producto del bombardeo con electrones primarios provenientes del haz electrónico, este nuevo haz generado es de dirección similar al incidente, pero con sentido contrario, generándose un ángulo entre los e^- primarios y e^- secundarios. La profundidad desde la superficie de la muestra donde es emitida esta señal es no mayor a 50 nm y por ende son menos energéticos que los BSE.

La imagen que se generará a partir de esta información dependerá del tipo de electrones que se esté considerando, los e^- secundarios adoptan trayectorias curvas y al ser de menor energía es más fácil deflektarlos hacia un detector en específico, lo que se representará como una imagen que se encontrará iluminada desde múltiples direcciones, además el contraste para este tipo de señales dependerá de factores como la morfología de la muestra, el Z promedio, la contaminación por e^- reflejados (más energéticos), la generación de electrones secundarios inducida por electrones reflejados o irregularidades en la distribución de cargas que impidan la correcta emisión de e^- secundarios por parte de la muestra. Mientras que para los BSE al ser recolectados siguiendo trayectorias rectilíneas se verán representados en una imagen con un único foco de iluminación y por ende los factores que afectarán el contraste serán únicamente el z promedio y el ángulo de incidencia del haz electrónico. Metodologías que permiten una correcta separación de ambos tipos de partículas es la ubicación del detector tras un campo magnético capaz de atraer la señal de electrones secundarios debido a su mayor facilidad de deflexión, logrando así filtrar los BSE y generando imágenes de mayor resolución (Renau-Piqueras & Faura, 1994).

Por otra parte, en Mohammed & Abdullah (2018), se detallan los principios sobre la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) en donde es posible acoplar al SEM dicha técnica. Los rayos X son una señal de ondas generadas en la interacción del haz de electrones con la muestra, los electrones de diferentes niveles energéticos se ven excitados por esta interacción y pasan a niveles superiores, al momento de que estos vuelven a perder energía retornan a su nivel correspondiente emitiendo rayos X característicos que dependerán de cada elemento y por ende son constantes. Los detectores EDS son capaces recibir estas señales y ser procesadas a través de software en donde se pueden visualizar gráficos de intensidad (ordenadas) y energía (abscisas), en donde los *peaks* (alta intensidad a energías específicas) corresponderán a los rayos X característicos de los elementos en específico.

2.4.3 Mineralogía Automatizada QEMSCAN en base a SEM-EDS

En Gottlieb *et al.* (2000), se detallan los principios básicos que rigen en el funcionamiento de esta técnica, la cual opera de manera complementaria a la técnica de SEM-EDS. Su diseño consta de la utilización de un hardware y módulo de software que controlan al SEM-EDS en donde se obtienen imágenes BSE y espectros EDS, el procesamiento en tiempo real de la muestra a través de una malla de píxeles en los que se toman las mediciones irá asociando la mineralogía según la composición química y el brillo que se presente. Los datos obtenidos para cada análisis puntual se comparan con una base de datos de especies minerales llamada SIP (*Species Identification Protocol*) teniendo en cuenta elementos que deben y pueden estar presentes. Para el caso de minerales que presentan BSE y espectros EDS similares se pueden aplicar relaciones elementales a modo de poder filtrar por uno u otro. Finalmente, el procesamiento entrega datos estadísticos de minerales y partículas y condensa las especies identificadas en agrupaciones minerales que sean especificadas por el usuario según el objetivo, a modo de obtener una mejor interpretación. Los modos con los que cuenta la técnica son:

- **BMA (*Bulk Mineralogical Analysis*):** Realiza el escaneo de manera lineal y se puede utilizar tanto en testigos de sondaje, rocas o muestras particuladas, de manera estándar se leen alrededor de 40.000 a 10.000 puntos en un tiempo aproximado de 60 minutos, este modo obtiene datos de minerales identificados, el largo de estos, número y tipo de

transición entre fases para así entregar información de abundancias, asociaciones minerales y tamaño de partículas.

- **PMA (*Particle Mineralogical Analysis*):** Se utiliza para la caracterización detallada de partículas de tamaño mayor a 1 mm, se analizan las partículas que se encuentran dentro de cada campo de visualización descartando las que se encuentren en bordes o superen los tamaños permitidos, el usuario se encarga de determinar el espaciado entre mediciones (*point spacing*) para leer de manera adecuada la muestra, los resultados entregados son los mismos que en análisis BMA, sin embargo, estos pueden presentar menor exactitud. Por otra parte, es ideal para análisis de liberación.
- **TMS (*Trace Mineral Search*):** Este modo es idéntico al PMA, sin embargo, permite filtrar por especies en específico que se quieran identificar.
- **FieldScan:** Permite generar una imagen completa de la muestra a falso color clasificada según el listado SIP en utilización, lo que permite conocer datos de texturas y ocurrencias minerales.

3. METODOLOGÍA

Todos los materiales, insumos, equipos y software utilizados durante esta investigación se encuentran en el Anexo 1.

3.1 ELECCIÓN DE MUESTRAS

El inicio de la investigación se da con la recopilación bibliográfica de la mineralogía que podría presentar un interés económico, sin dejar de lado la contraparte ambiental. El foco corresponde a los minerales del grupo de los sulfatos e hidróxidos, cuya génesis está ligada fuertemente a la oxidación de la pirita por lo cual se puedan generar en variedad de yacimientos en los que este mineral abunde, por lo que la etapa de recopilación bibliográfica no tiene restricciones geográficas.

En Bigham & Nordstrom (2000), se estudian las principales fases minerales asociadas a DAMs, en donde destacan el grupo de la halotriquita, grupo de la hexahidrita, grupo de la jarosita, melanterita, goslarita, yeso, slavikita, schwertmannita, goethita y ferrihidrita.

En Kirschbaum *et al.* (2012), se analizan los relaves de la mina La Concordia en el límite provincial de Salta y Jujuy en el NW de Argentina, zona caracterizada por la intensa aridez y elevada evaporación, condiciones que favorecen la precipitación de minerales secundarios. En dicho estudio se reportan óxidos y eflorescencias como rozenita, jarosita, szomolnokita, anglesita, norstrandita, ferricopiapita, mopungita y dietrichita.

En Cabrera (2015), se analizan muestras de residuos de la planta sulfometales (actualmente en inactividad), en la zona de Santa Lucía, Cuba. Los yacimientos de esta zona destacan por ser pirítico-baríticos polimetálicos, cobre-polimetálicos y pirítico-polimetálicos, en donde la mineralogía metálica dominante es de pirita, esfalerita y galena acompañada por marcasita, pirrotina y calcopirita. Las muestras fueron analizadas a través de técnicas analíticas que contemplan DRX, FRX, SEM y EAA. Los resultados indicaron la presencia de minerales de los grupos a estudiar como melanterita, rozenita, jarosita, bianchita, krausita, alunita, romboclasa y szomolnokita.

En Morales *et al.* (2021), se analizan suelos agrícolas cercanos a relaves antiguos ricos en sulfuros y óxidos, esto en el estado de Sonora, municipio de San Felipe de Jesús, México.

Dichos PAMs fueron muestreados y analizados a través de DRX, dando como resultado la presencia de minerales como yeso, goethita, jarosita, hidroniojarosita y ferrihidrita.

En Gerding (2022), se analizaron muestras de los relaves Delirio al S de la localidad de Punitaqui, Región de Coquimbo, Chile; y Domeyko al S de la localidad de Vallenar, Región de Atacama, Chile. Ambos relaves estaban conformados por los residuos de la extracción de menas de cobre y oro como lo es común en el norte del país. Los resultados obtenidos a través de DRX indicaron la presencia de hidroniojarosita, yeso, ferricopiapita, aluminocopiapita, magnesiocopiapita, coquimbita, starkeyita, dietrichita, wupatkiita, szomolnokita, rozenita y romboclasa.

Con estos datos de especies que se presentaban de manera predominante y reiterada es que se fue conformando el listado de los minerales objetivos del estudio, además se tomó en consideración las paragénesis comunes de estos para ser añadidos, por último, el listado fue filtrado a las especies que era posible obtener a través de la litoteca del Instituto GEA o la precipitación de cristales sintéticos, conformando así el listado final (Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Composición y propiedades mineraloquímicas teóricas. Los elementos químicos se encuentran medidos en wt%, d es la densidad promedio y Z el número atómico promedio (valores de wt% y d, extraídos de Anthony *et al.*, 2003).

Sulfatos Ácidos he Hidratados										
	Fe	Al	Mg	K	Na	S	O	H	d	Z
Romboclasa	17,40					19,98	59,80	2,83	2,23	12,69
Blödita			7,27		13,75	19,17	57,40	2,41	2,23	10,27
Tamarugita		7,70			6,56	18,31	63,96	3,45	2,06	8,84
Kieserita			17,56			23,17	57,81	1,46	2,57	10,59
Szomolnokita	32,87					18,87	47,08	1,19	3,05	15,44
Rozenita	24,93					14,32	57,15	3,60	2,20	13,67
Melanterita	20,09					11,53	63,30	5,08	1,89	12,60
Epsomita			9,86			13,01	71,40	5,73	1,67	12,44
Pickeringita		6,28	2,83			14,93	70,79	5,16	1,82	9,63
Halotriquita	6,27	6,06				14,41	68,28	4,98	1,84	10,60
Alunógeno		8,32				14,84	71,56	5,29	1,71	9,61
Sulfatos Anhidros con ion Hidroxilo										
Alunita		19,54		9,44		15,48	54,08	1,46	2,74	13,02
Jarosita	33,45			7,81		12,81	44,73	1,21	3,09	13,44
Natrojarosita	34,57				4,74	13,23	46,21	1,25	3,09	12,96
Sulfatos Hidratados con ion Hidroxilo										
Sideronatrira	15,30				12,60	17,57	52,60	1,93	2,25	11,80
Copiapita	22,34					15,39	58,88	3,39	2,10	13,99
Magnesiocopiapita	18,33		1,99			15,79	60,41	3,47	2,12	13,84
Oxihidróxidos										
Goethita	62,85						36,01	1,13	3,80	19,23
Schwertmannita	57,81					4,15	37,26	0,78	3,88	18,68

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.2.1 Preparación de Muestras

Inicialmente se trabajó tanto con muestras de cristales sintetizados provenientes de la litoteca del Instituto GEA y con muestras naturales, que bajo un supuesto inicial deberían presentar la mineralogía en estudio. Estas fueron reducidas por molienda y tamizado para obtener un tamaño menor a 50 μm , posteriormente fueron secadas a temperaturas aproximadas de 40°C, esto para realizar un correcto montaje, punto a tener en consideración al momento de interpretar resultados debido a la posibilidad de deshidratación. Las muestras una vez en el tamaño adecuado y secas son montadas en los discos porta muestras de polvo, en donde se vierten las partículas con ayuda de una pequeña espátula y con esta misma se mezclan los granos y extrae el exceso, esto con la importante finalidad de que los cristales no queden orientados. Luego de montadas las muestras estas fueron ingresadas al difractómetro modelo “D4 Endeavor” de Bruker en donde se obtienen los difractogramas de cada muestra y se almacenan en formato “.raw”.

3.2.2 Análisis de Muestras por DRX

El equipo utilizado es el modelo D4 Endeavor (Figura 3.1) configurado con las siguientes especificaciones, detector PSD: LynxEye, rango de lectura (en 2θ) 3,0 – 70,0, stepsize de 0,02 grados cada 0,5 segundos, voltaje de 40 kV, ánodo de Cu. Una vez el equipo entrega los resultados, el siguiente paso es analizar los gráficos en el software DIFFRAC.EVA V6.0 de Bruker, este cuenta con la base de datos más actualizada a la fecha creada por el International Centre of Diffraction Data (ICDD), dicha base se denomina “PDF-4 Minerals 2025”, esta cuenta con los difractogramas para casi la totalidad de minerales y en caso de especies más complejas cuenta con más de uno. Es en este software en donde se ingresan los archivos “.raw” y se logran asociar los *peaks* a minerales en específico, en el caso de los *peaks* más prominentes el programa logra asociarlos sin problemas, pero en el caso de los más pequeños o que se encuentran en las mismas posiciones que otros es necesario asignar las especies manualmente a través del uso del criterio geológico. Una vez reconocida la mineralogía presente, los difractogramas ya analizados son almacenados en formato “.eva”.



Figura 3.1: Difractómetro de rayos X. Modelo D4 Endeavor de Bruker.

3.3 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

3.3.1 Preparación de Muestras

Tras realizar los análisis de DRX se separaron en 12 bolsas de muestra correspondientemente (Figura 3.2-A). Se elaboraron 20 briquetas pulidas utilizando una proporción entre resina y endurecedor de 4:1, la cual es revuelta para una correcta homogenización del líquido. Posterior a esto los moldes de briqueta son preparados untándoles vaselina, la cual ayuda a que la resina una vez vertida en el molde no sea completamente adherida a las paredes de este y sea más fácil extraer la briqueta. La mezcla es vertida en cada molde, seguido a esto se agregan los cristales correspondientes y se revuelve hasta que todas las partículas se homogenicen con el fluido, finalmente se dejan reposar por 1 día para su completo endurecimiento (Figura 3.2-B). Una vez endurecidas, se observa que las partículas hayan decantado a la cara de la briqueta que se utilizará para el análisis.

El proceso continúa con el pulido, en donde primeramente se realiza en la cara inferior (sin mineral) utilizando una pulidora de disco Knuth-Rotor 2 con lija de grano 80 para un emparejamiento y correcto codificado el cual fue de M-x donde x corresponde al número de la muestra. Luego la cara que si contiene las partículas es pulida inicialmente con una lija de grano 320 (en casos específicos se utilizó grano 500) y finalizando esta etapa con un tamaño

1.200, siempre con ayuda de alcohol 95% desnaturalizado, debido a que la mineralogía es altamente soluble al agua y un pulido en seco no deja la superficie apta para la utilización del SEM (Figura 3.2-C).

Se continua con la realización del pulido fino en una pulidora Planopol-V, se vierte en el paño de pulido pasta de diamante $1\ \mu\text{m}$, y se hidrata el pulido con agua más alúmina $0.3\ \mu\text{m}$, finalmente debido a la facilidad con la que este grupo mineral reacciona a la intemperie es que se almacenan siempre en un desecador.

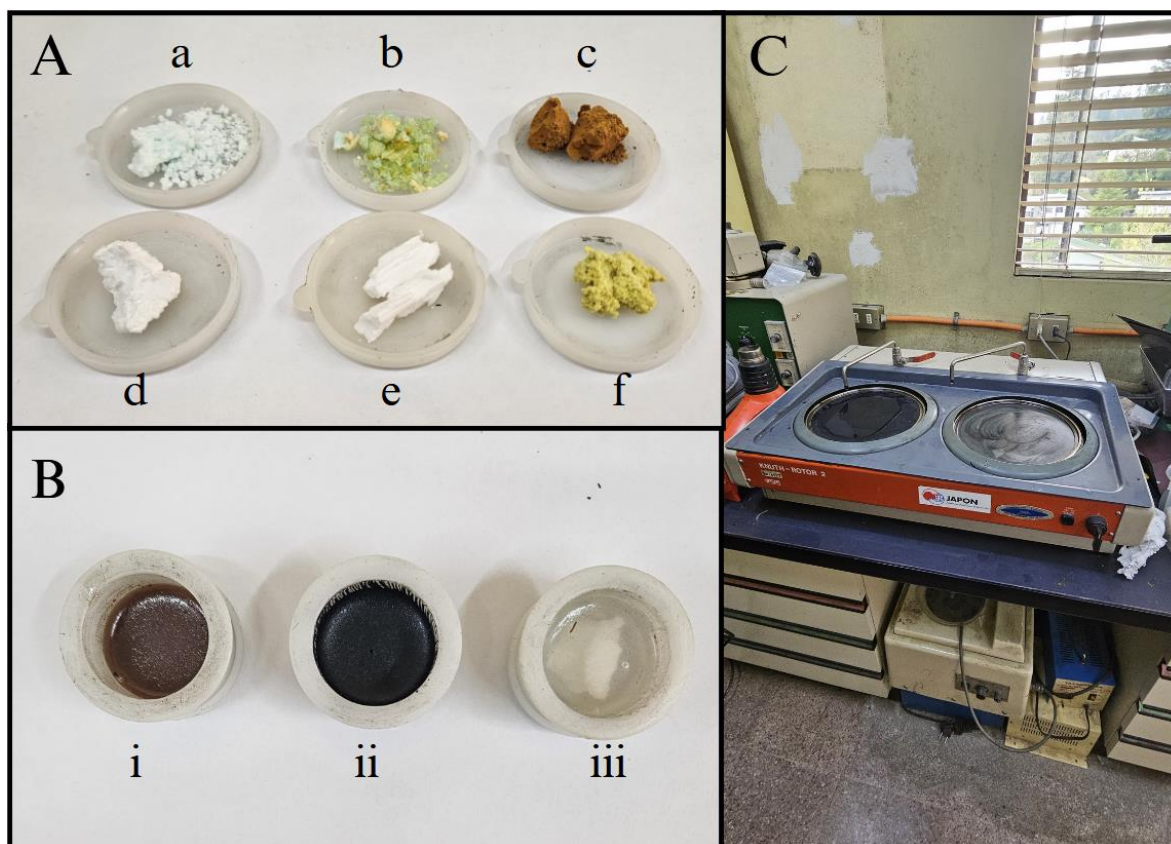


Figura 3.2: Preparación de briquetas. A) Cristales de algunas muestras a utilizar, a: Rozenita, b: Melanterita, c: Goethita, d: Alunógeno+Pickeringita, e: Epsomita, f: Copiapita+Romboclasa. B) Briquetas endurecidas previo fase de pulido, i: Goethita, ii: Melanterita en grafito, iii: Alunógeno+Pickeringita. C) Máquina de pulido Knuth-Rotor 2.

Esta parte de la metodología no está exenta de problemas y requiere un mayor cuidado ya que los minerales son altamente solubles, es por esto que las fases de pulidos se realizan con un mayor cuidado y con menor presencia de una fase líquida como intermediaria, además de disminuir el tiempo del pulido fino estandarizado de 10 min a menos de 5 min, teniendo esto en cuenta es esperable un grado de pérdida por disolución.

Antes de poder utilizar las briquetas en el equipo SEM-EDS se requiere realizar un metalizado en la superficie que será objeto de análisis, el cual es realizado con grafito, en esta etapa es de suma importancia observar cómo reacciona la muestra al procedimiento ya que dentro del equipo las temperaturas ascienden lo suficiente como para lograr producir reacciones en los minerales.

3.3.2 Análisis de Muestras por SEM-EDS

El modelo del equipo SEM-EDS es FEI QEMSCAN 650 con 2 detectores EDS Bruker XFlash 6130 acoplados (Figura 3.3-A), este equipo permite obtener imágenes formadas por la detección de e^- secundarios (SE), e^- retro dispersados (BSE) y espectros de rayos X. Las briquetas se introducen en porta muestras (Figura 3.3-B), los cuales cuentan a su vez con pequeños granos minerales estándares que permitirán la calibración del equipo, este es introducido al equipo y sellado al vacío para una correcta generación del haz de electrones.

Para analizar las superficies pulidas de las muestras se utiliza la imagen BSE, entregando así una imagen en donde el brillo y el contraste de los minerales cambiará en función del Z promedio de la muestra, lo cual permitirá un primer acercamiento a la identificación de diferentes especies (Figura 3.3-C). Además, al estar equipado con un detector EDS es capaz de procesar las señales de rayos X emitidas por la muestra y obtener espectros químicos en ubicaciones definidas por el usuario de manera manual (*spots*).

La adquisición de dichos espectros es a través del software Quantax EDS V1.9 de Bruker, el cual se calibra con Cu y entrega un gráfico en el que se mide la energía en Kev en el eje de las abscisas, e intensidad (número de cuentas) en el eje de las ordenadas, los elementos que se encuentren en dicho punto en específico presentarán *peaks* (alto número de cuentas para una energía determinada) los cuales serán asociables a un elemento en particular, para el caso de *peaks* más pequeños que no fueron automáticamente clasificados, el software cuenta con una tabla periódica que permite asociarlos manualmente, o directamente señalar que especies químicas presentan *peaks* a determinadas energías. Además, el software cuenta con la capacidad de cuantificar el wt% de cada especie química y analizar los *peaks* más pequeños que no fueron clasificados automáticamente a modo de que el operador a través del conocimiento pueda asignarles un elemento (Figura 3.3-D).

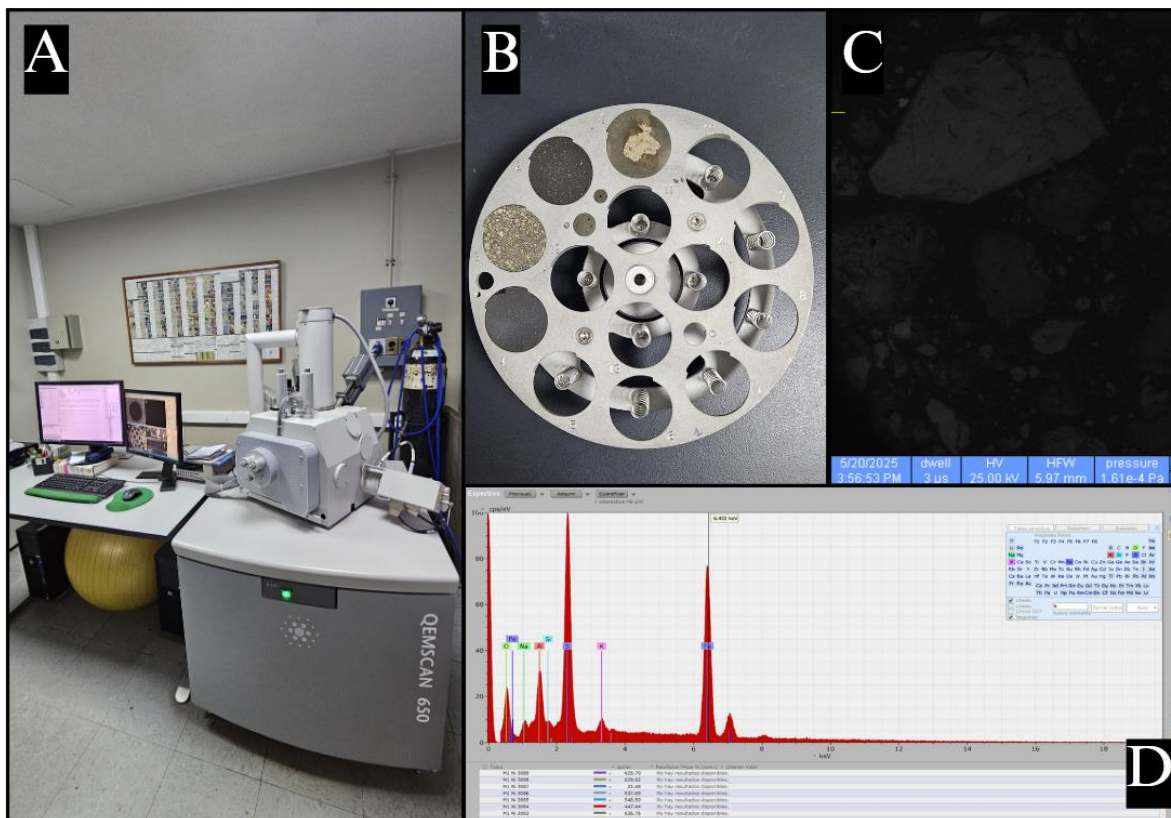


Figura 3.3: Utilización de SEM-EDS. A) Microscopio Electrónico de Barrido FEI QEMSCAN 650 con 2 detectores EDS de Bruker acoplados. B) Porta muestras, desde arriba y en sentido antihorario, M-8: Copiapita+Romboclasa, M-10: Sideronatrita, M-5: Tamarugita+Natrojarosita+Yeso+Blödita, M-9: Schwertmannita. C) Imagen generada por electrones retro dispersados (BSE). D) Espectro de energía dispersiva adquirido con software Quantax EDS. La tabla periódica al costado derecho permite visualizar y agregar *peaks* de elementos manualmente, la línea vertical negra permite saber que elementos presentan *peaks* en dicha posición en específico. La parte inferior de la interfaz almacena todos los espectros adquiridos pudiendo volver a visualizarlos o compararlos posteriormente.

Es así como las briquetas fueron sometidas al proceso de obtención de espectros con dicho equipo para la visualización de resultados preliminares de la mineralogía en estudio. Estos espectros son almacenados en formato “.msa”, y luego etiquetados según los grupos elementales que predominen, estos serán de suma importancia para la etapa de la elaboración de la lista SIP utilizada en QEMSCAN la cual se irá construyendo a partir de estos resultados. Es así como la metodología empleada consta de obtener la mayor cantidad posible de espectros EDS utilizando el software Quantax EDS, a modo de poder contrastar y agrupar los que corresponderían a la misma especie mineral. Se tiene en cuenta que el sistema EDS no identifica los 5 primeros elementos de la tabla periódica, desde el hidrógeno (H) al boro (B), y puede no entregar resultados completamente correctos cuando abundan elementos

ligeros como el Oxígeno (O). El software calcula en wt% la cantidad de cada elemento presente y normaliza los resultados a 100%, debido a la limitación de detectar especies de z bajo como el H, el cual es abundante en los minerales objetivos (dada la alta cantidad de moléculas de H₂O).

3.4 MINERALOGÍA AUTOMATIZADA QEMSCAN EN BASE A SEM-EDS

Para confeccionar un listado SIP capaz de identificar los minerales en estudio, se analizaron las briquetas con los métodos de PMA (*Particle Mineral Analysis*) en donde se ingresaron los parámetros de voltaje de aceleración: 25 Kev; Corriente de filamento: 40 μ m; *Point spacing* (distancia entre puntos): 5-10 μ m; *Spot* 7-8 μ m; N° de partículas: 50.000 (corresponde al N° máximo de partículas que se leerán), para así obtener una vista de todas las partículas registradas por el equipo. La clasificación se basó en un listado SIP previo existente que no reconoce las especies objetivas, obteniéndose imágenes en falso color de las partículas en donde aproximadamente en todas las muestras los píxeles se clasificaban como un mineral erróneo o directamente no eran clasificados. A modo complementario se realizó el método de *fieldscan* para obtener una imagen compuesta completa a falso color de cada muestra (Figura 3.4), se debe tener en cuenta que para este método los parámetros ingresados son los mismos del PMA a excepción del *point spacing* el cual corresponde a 10 μ m, de este modo era posible desplazarse con facilidad por la superficie de la muestra para obtener espectros EDS.

Una vez obtenidas las clasificaciones fueron introducidos los espectros EDS obtenidos por el microscopio electrónico de barrido en formato “.msa” a modo de crear una nueva categoría en el listado SIP con el nombre que se le fuera atribuido a dicho espectro, esto sienta las bases para la identificación de estos minerales. Sin embargo, las propiedades de este nuevo mineral deben ser levemente modificadas debido a que los espectros agrupados inicialmente como pertenecientes a un mismo mineral, siempre presentarán leves variaciones, es por esto por lo que se debe, a través de la comparación y el conocimiento teórico, aplicar rangos en los distintos apartados.

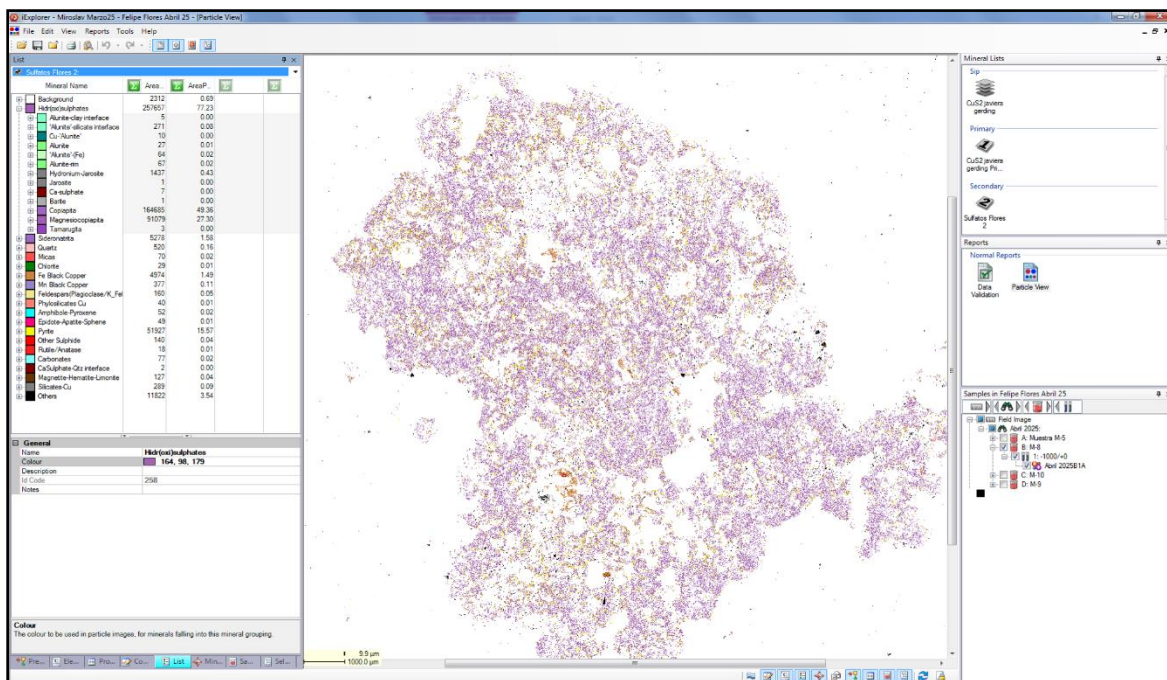


Figura 3.4: Análisis Fieldscan. Imagen a falso color generada por Mineralogía Automatizada QEMSCAN en base a SEM visualizada a través de la interfaz del software iDiscover/iExplorer V5.3.

El sistema jerárquico en que la mineralogía automatizada genera las imágenes a falso color establece que el píxel será categorizado en la primera especie mineral que cumpla con las características desde la primera (más arriba) hasta la última (más abajo). Esto genera complicaciones, ya que, si bien las categorías nuevas creadas en el listado cumplen con lo necesario para definir un mineral, si estas se llegan a asemejar a otro que se encuentre jerárquicamente más arriba, dichos píxeles serán mal clasificados. El listado inicial al no estar adaptado para la identificación de los minerales en estudio presentaba una gran cantidad de píxeles que eran clasificados como minerales erróneos preexistentes en el listado, surge así la necesidad de revisar y especificar de mejor manera los parámetros de estos para no inducir a errores.

4. RESULTADOS

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras minerales seleccionadas de la litoteca del Instituto GEA y de cristales previamente sintetizados fueron sometidas a la técnica de DRX, resultados que se pueden observar en el Anexo 2, en donde se aprecian los minerales identificados entregándonos difractogramas con mayor o menor cantidad de ruido dependiendo de la cristalinidad de la especie (Figura 4.1).

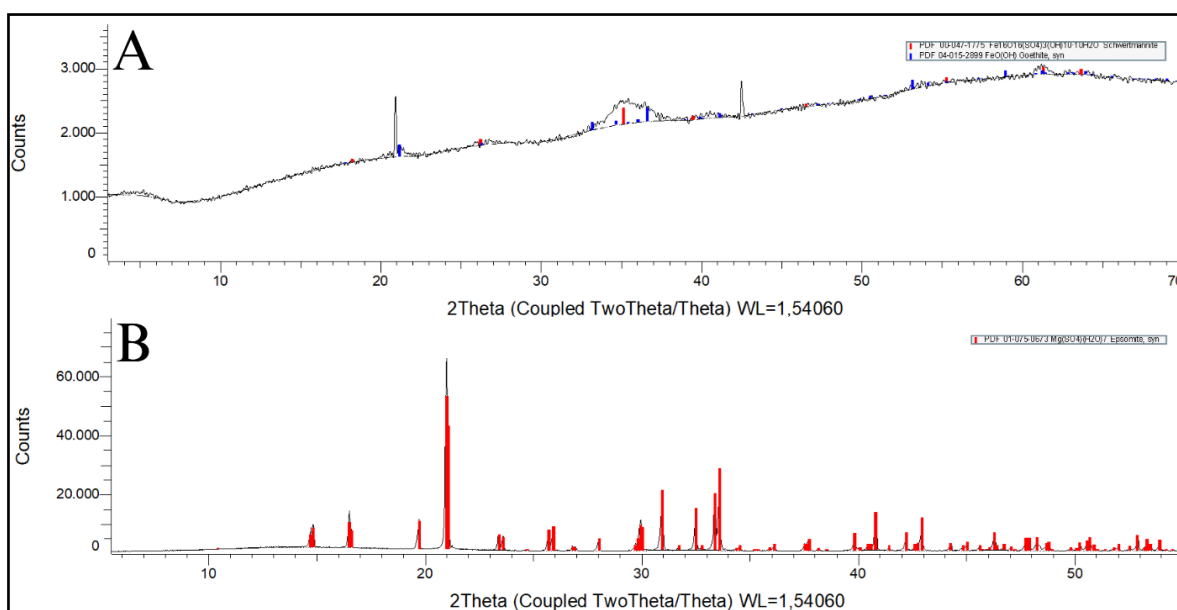


Figura 4.1: Difractogramas obtenidos en laboratorio. A) Difractograma de especies hidróxidos de Fe como goethita y schwertmannita, en donde se observa una alta cantidad de ruido debido a la poca cristalinidad de estos minerales. B) Difractograma de epsomita el cual permite una lectura mucho más clara debido a su alta cristalinidad.

Las muestras fueron codificadas según la estructura M-x, donde x es un número entre 1 y 10. Para el caso de las muestras provenientes de un origen natural, se tenía una idea de la mineralogía que se podría presentar a través de sus características macroscópicas ligándolas a los minerales objetivos de este estudio, en dichas muestras se pudo identificar la presencia de tamarugita, natrojarosita, yeso, blödit, jarosita, hidroniojarosita, schwertmannita, sideronatr, goethita y epsomita.

Para las muestras de origen sintético se necesitaba corroborar que presentaran dicha mineralogía, resultado que fue el esperado encontrando minerales como copiapita,

magnesiocopiapita, romboclasa, melanterita, rozenita, alunógeno, pickeringita y halotriquita (Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Codificación inicial de muestras. Mineralogía y origen asociado a cada muestra. La (g) representa muestras que fueron elaboradas mezcladas con grafito.

Código	Mineralogía	Origen
M-01	Melanterita	Sintético
M-02	Romboclasa	Sintético
M-03	Alunógeno+Pickeringita	Sintético
M-04	Halotriquita+Melanterita	Sintético
M-05	Tamarugita+Natrojarosita+Yeso+Blödita	Natural
M-06	Hidroniojarosita+Jarosita+Yeso	Natural
M-07	Rozenita	Sintético
M-08	Romboclasa+Copiapita+Magnesiocopiapita	Sintético
M-09	Schwertmannita (g)	Natural
M-10	Sideronatrilita (g)	Natural

4.2 PREPARACIÓN DE BRIQUETAS

Ya habiendo delimitado los minerales a estudiar con los resultados obtenidos en con DRX, se elaboraron briquetas con el objetivo de ser sometidas a SEM-EDS y Mineralogía Automatizada, las cuales una vez pulidas fueron codificadas siguiendo la misma estructura y datos mencionados anteriormente.

Inicialmente se elaboraron desde la M-01 hasta la M-10, en donde comenzaron a surgir las problemáticas que serán abordadas posteriormente, es por esto por lo que a continuación se elaboran las M-11, M-14, M-15 y M-16 pasando a realizarse con grafito y una menor cantidad de muestra (Tabla 4.2).

Tabla 4.2: Codificación de muestras duplicadas. Mineralogía y origen asociado a cada muestra. La (g) representa muestras que fueron elaboradas mezcladas con grafito.

Código	Mineralogía	Origen
M-11	Melanterita (g)	Idem M-01
M-12	Alunógeno+Pickeringita	Idem M-02
M-13	Goethita	Natural
M-14	Hidroniojarosita+Jarosita+Yeso (g)	Idem M-06
M-15	Rozenita (g)	Idem M-07
M-16	Halotriquita+Melanterita (g)	Idem M-04
M-17	Epsomita (g)	Natural
M-18	Alunita	Natural

4.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO-EDS

Con la ayuda de esta técnica se adquirieron espectros EDS en cada muestra que fue posible introducir. Las muestras M-01, M-02, M-03, M.04, M-06 y M-07 no fueron analizadas debido a los problemas que presentaron. Es así como en las otras muestras fue posible identificar fases minerales a través de los rayos X característicos de estas (Figura 4.2), todos los espectros obtenidos se pueden revisar en el Anexo 2.

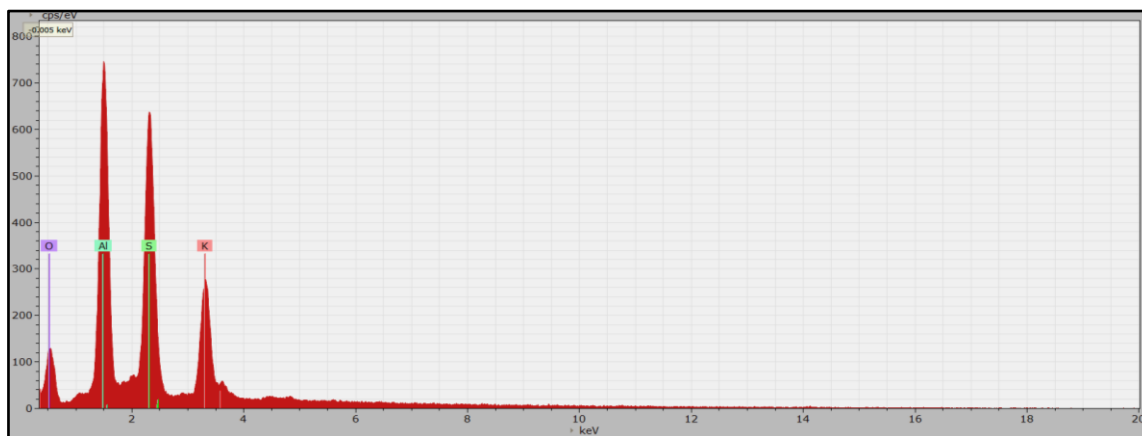


Figura 4.2: Espectro EDS de alunita (M-18).

Fueron además consideradas las imágenes BSE al momento de ir eligiendo los granos para adquirir los espectros, sin embargo, esto no es de suma utilidad debido al bajo contraste que existe entre mineralogía.

4.3.1 Elementos de Interés Económico

En las lecturas realizadas en SEM-EDS se logró encontrar minerales con Cu y Zn en su estructura, elementos que no forman parte de la fórmula química de estas especies.

En M-05 muestra que según DRX presentaba blödita, natrojarosita, tamarugita y yeso, la cantidad de Cu alcanza alrededor de un 2,0% según el cristal. Estas lecturas era posible encontrarlas en diversos cristales de los cuales se obtenía el espectro, si bien se puede asegurar con certeza que se trata de un sulfato gracias a la alta presencia de S y O, no se logra diferenciar cual fue el mineral que retiene este elemento debido a los peaks de Al, Fe, K y Na pudiendo corresponder a tamarugita o natrojarosita (Figura 4.3).

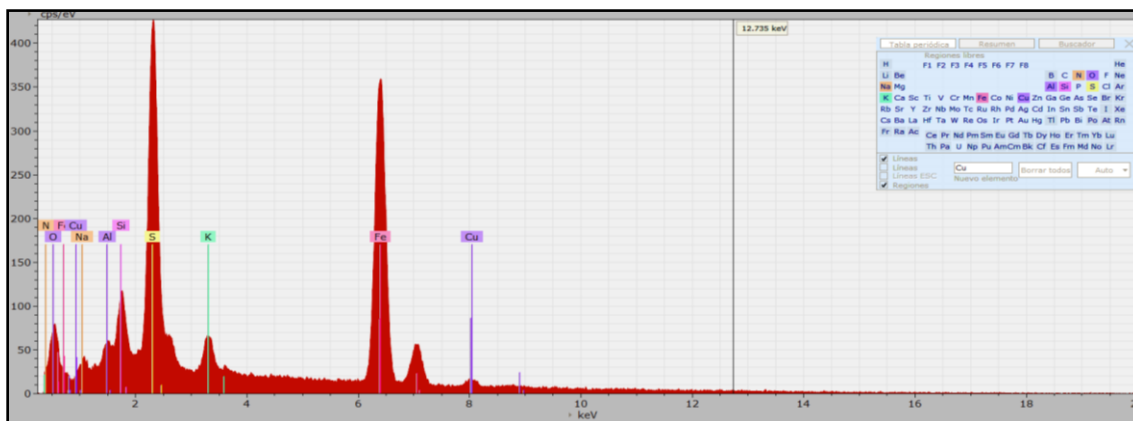


Figura 4.3: Presencia de Cu en M-05.

En lecturas de M-10 correspondiente en su mayoría a sideronatrita se logró identificar igualmente un bajo porcentaje de Cu de aproximadamente 1.3%, el espectro además de tener los elementos correspondientes a dicho mineral se encuentra con un anómalo *peak* de Al (Figura 4.4).

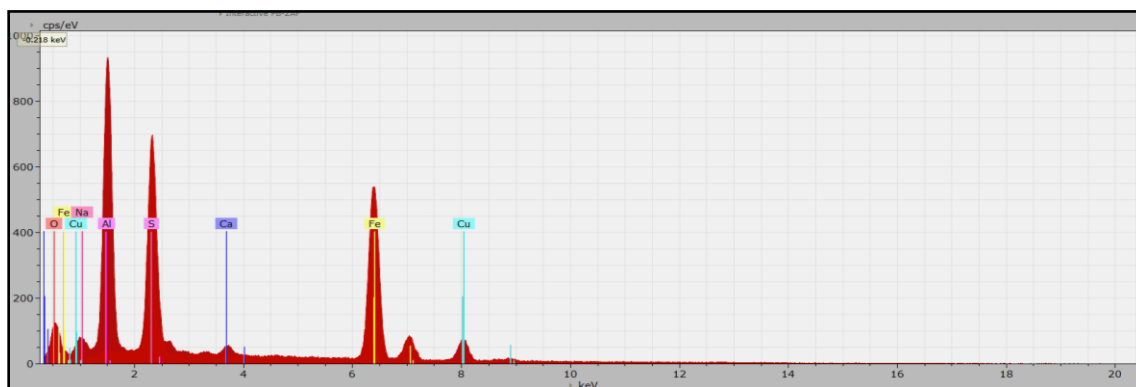


Figura 4.4: Presencia de Cu en M-10.

Por otro lado, en muestras de sulfatos de Fe, más específicamente en presencia de melanterita/rozenita se aprecian pequeñas cantidades de Zn de hasta un 1,0%, esto podría indicar la presencia de una interfase entre melanterita y el mineral descrito como zincmelanterita (Figura 4.5).

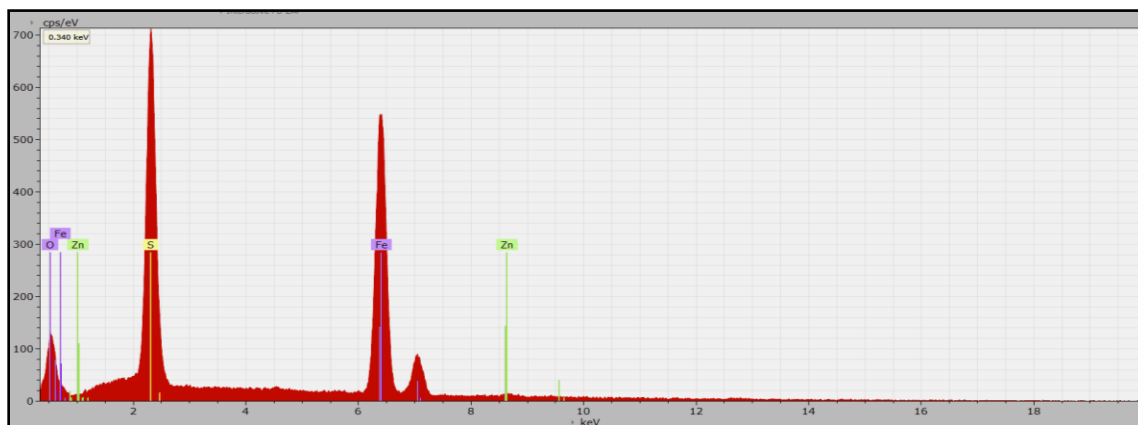


Figura 4.5: Presencia de Zn en melanterita/rozenita.

4.4 MINERALOGÍA AUTOMATIZADA QEMSCAN

La obtención de los espectros EDS de cada briqueta ayuda a contrastar la información obtenida en el análisis DRX, colaborando en la identificación de las fases presentes, estos son utilizados como base para la modificación del listado SIP en Mineralogía Automatizada, estos se pueden observar en el Anexo 3. Las briquetas que pudieron ser analizadas a través de esta técnica debido a las abundantes problemáticas metodológicas que se presentaron fueron M-05 (tamarugita+natrojarosita+yeso), M-08 (copiapita+magnesiocopiapita), M-09 (schwertmannita+goethita), M-10 (sideronatríta) y M-13 (goethita).

4.4.1 Listado SIP

Previamente la organización del listado fue dividida según el elemento principal al cual se une el ion SO_4^{2-} en el caso de los sulfatos; OH^- en el caso de la goethita; y S en el caso de los sulfuros, habiendo agregado las siguientes categorías:

- **Fe-Sulphates:** Copiapita, Magnesiocopiapita, Sideronatríta, Jarosita, Natrojarosita, Hidroniojarosita.
- **Mg-Sulphates:** Epsomita.
- **Al-Sulphates:** Alunógeno, Halotriquita, Pickeringita, Tamarugita.
- **Ca-Sulphates:** Yeso/Anhidrita (Indiferenciables en SEM-EDS).
- **Limonite Group:** Goethita.
- **Rock-Forming:** Cuarzo, Feldespato Potásico, Plagioclasa, Micas, Anfíbol, Piroxeno y Olivino, etc.

- **Sulphide:** Minerales asociados al azufre que pueden ser menas de metales de interés como Calcopirita, Bornita, Blenda, Galena, Molibdenita, etc.

Teniendo esta idea se procedió a agregar en el software editor del listado, los minerales que fuera posible, buscando separar algunas fases, quedando estructurado de la siguiente manera (Figura 4.6).

Mineral Name	Area	AreaP
Background	525	1.64
Fe-Sulphates	8676	27.04
Hydronium-Jarosite	1154	3.60
Jarosite	4	0.01
Copiapite	2415	7.53
Sideronatrite	186	0.58
Magnesiocopiapite	4912	15.31
Natrojarosite	5	0.02
Mg-Sulphates	0	0.00
Epsomite	0	0.00
Al-Sulphates	8366	26.08
Tamarugite	0	0.00
Alunogen	609	1.90
Pickeringite	2935	9.15
Halotrichite	4822	15.03
Ca-Sulphates	72	0.22
Gypsum/Anhidrite	72	0.22
Alunite Group	127	0.40
Alunite-clay interface	15	0.05
'Alunite'-silicate interface	108	0.34
Cu-'Alunite'-clay interface	0	0.00
Cu-'Alunite'	0	0.00
Alunite	3	0.01
Alunite_2	0	0.00
'Alunite'-(Pb)	0	0.00
'Alunite'-(Fe)	0	0.00
Alunite-rim	1	0.00
Bante	0	0.00
Limonite Group	2588	8.07
Goethite	2340	7.29
Limonite	237	0.74
FeOx/Hydrox-silicate trap	3	0.01
Hematite	6	0.02
Magnetite	0	0.00
Ilmenite	0	0.00
Mn-Ilmenite	0	0.00
Ti-Hematite	0	0.00
FeOx/Hydrox trap	2	0.01
Rock-Foming	3316	10.34
Sulphide	5377	16.76

Figura 4.6: Listado secundario elaborado. Organización del listado elaborado para la lectura de manera automatizada de las muestras, la primera agrupación fue según el elemento principal que se une al ion sulfato, mientras que dentro de estas categorías fueron añadidos los minerales que fuese posible diferenciar.

4.4.2 Análisis de M-05 (Blödita+Natrojarosita+Tamarugita+Yeso)

Muestra que presento mayores confusiones al momento de su clasificación en un mineral específico, debido a la gran variedad mineralógica presente y la alta cantidad de elementos que eran leídos por el detector EDS, sin embargo, la caracterización en algún grupo de sulfato fue posible de realizar gracias a su catión mayoritario, encontrando principalmente Fe-Sulphates, que teniendo en cuenta los resultados de DRX podrían corresponder a natrojarosita, Al-Sulphates que fueron clasificados en su mayoría como pickeringita (mineral que posee Al y Mg), marcando una diferencia respecto al DRX donde podría corresponder a tamarugita (Al) o blödita (Mg), sin embargo, durante la utilización del SEM-EDS no se logró encontrar cristales de esta última ni Mg en cantidades considerables por lo que probablemente corresponda a una mala clasificación de la tamarugita. Es por esto, que es más factible la diferenciación por tipo de sulfato que por mineral específico. Fue posible identificar cantidades considerables de Cu diseminadas por toda la muestra utilizando Mineralogía Automatizada, elemento que ya había sido identificado previamente a través de SEM-EDS. Debido a la gran dificultad diferenciar los minerales, se optó por la creación de una categoría llamada Cu-Sulphates, en donde se contabilizó un 8.85% del área total. El resto se distribuyó de manera similar entre minerales del grupo limonita y formadores de roca (Figura 4.7).

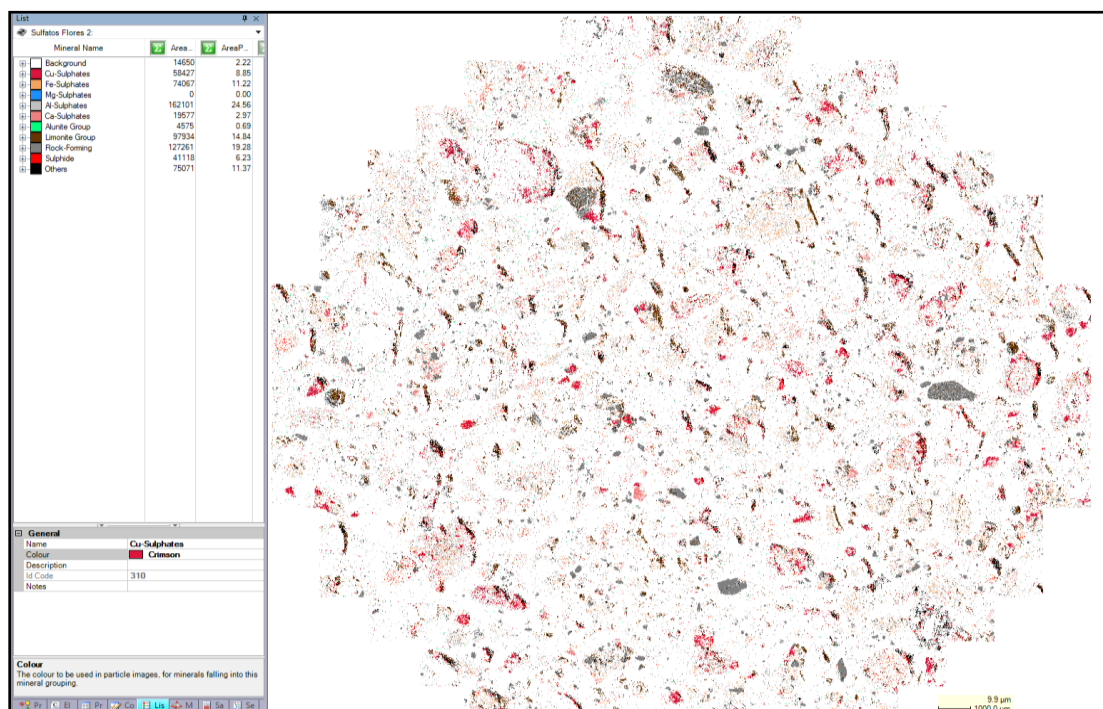


Figura 4.7: Resultados de Mineralogía Automatizada en M-05.

4.4.3 Análisis de M-08 (Copiapita+Magnesiocopiapita+Romboclasa)

El principal tipo de análisis realizado a esta muestra fue FieldScan, en donde se logró obtener una mineralogía compuesta principalmente por copiapita y magnesiocopiapita (Figura 4.8), especies que son diferenciables debido a la presencia del elemento Mg en esta última, la romboclasa no fue posible diferenciarla debido a que presenta los mismos elementos que la copiapita por lo que parte del porcentaje total contabilizado en esta última podría corresponder a dicha especie.

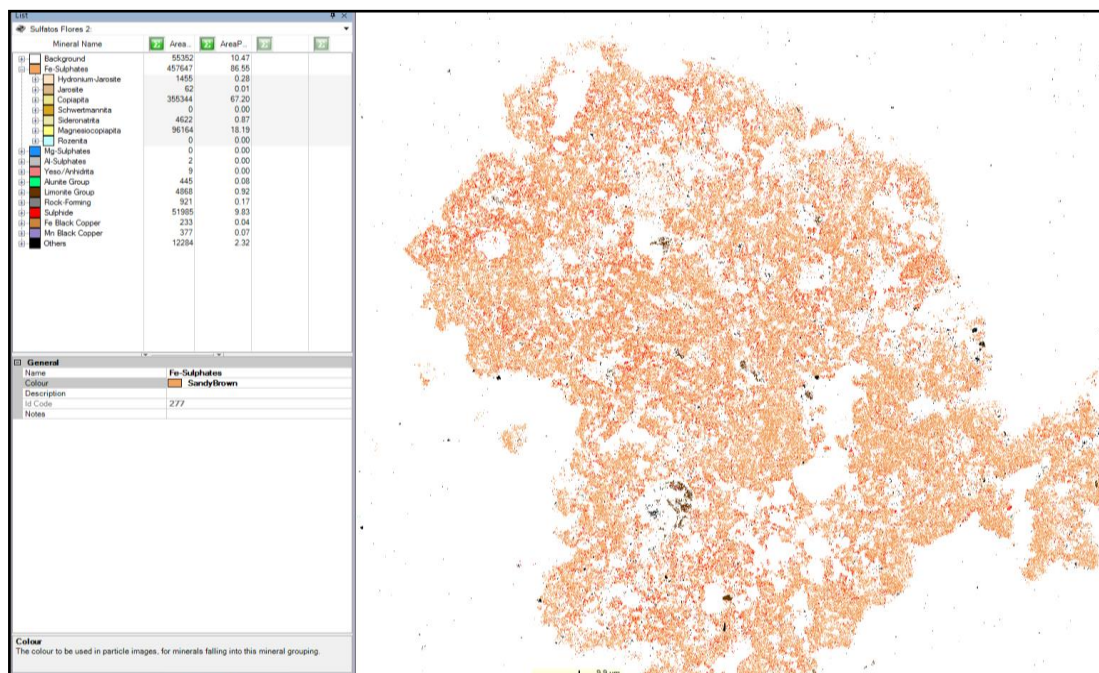


Figura 4.8: Resultados de Mineralogía Automatizada en M-08.

4.4.4 Análisis de M-09 (Schwertmannita)

Muestra de origen natural correspondiente a una zona de oxidación de sulfuros de hierro en donde predomina con un 30.09% los sulfatos de Fe que corresponderían a schwertmannita según lo resultado en DRX, sin embargo, la diferenciación por mineral específico es de gran dificultad, ya que al tener otros sulfatos de Fe puros como la copiapita e hidroniojarosita en el listado, no se logra diferenciar de estos. Por ello, en este tipo de mineral se recomienda clasificar según el tipo de sulfato presente, y no en función de un mineral específico. Por otra parte, presenta una gran cantidad de minerales formadores de rocas y minerales del grupo de la limonita con un 34.26%, porcentaje en el que se puede diferenciar en cierto grado la goethita (Figura 4.9).

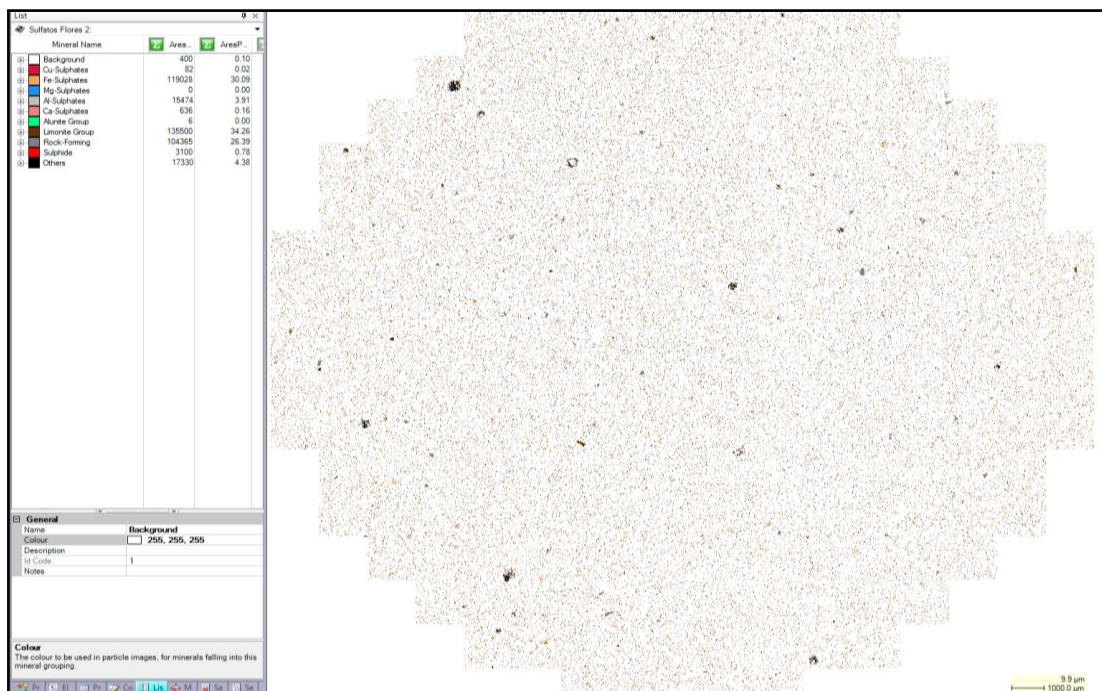


Figura 4.9: Resultados de Mineralogía Automatizada en M-09.

4.4.5 Análisis de M-10 (Sideronatrita)

Muestra de origen natural, correspondiente principalmente a Fe-Sulphates, los datos entregados por DRX indican alta presencia de sideronatrita, mineral que fue posible diferenciar a través de este análisis con un 38,35%, sin embargo, un 11,68% resulto en copiapita, esto debido a que en dichos píxeles no se detectó Na. Por otra parte, fue encontrado un 7,01% de Ca-Sulphates que correlacionando con los análisis previos correspondería a yeso. Además, fue leído un 30,14% correspondiente a minerales formadores de roca los cuales en su mayoría eran cuarzo y micas. Como se especifica más adelante fue posible adquirir espectros EDS con baja presencia de Cu la cual no fue posible diferenciar en esta muestra con Mineralogía Automatizada (Figura 4.10).

4.4.6 Análisis de M-13 (Goethita)

Muestra que obtuvo su mejor expresión con análisis *fieldscan* pudiendo diferenciarse las distintas partículas a simple vista. En donde se logró obtener una mineralogía compuesta principalmente por hidróxidos de Fe pertenecientes al grupo de la Limonita, dentro de este grupo el mayor porcentaje fue expresado como limonita, la cual es una categoría generalizada para expresar la mezcla de minerales óxidos e hidróxidos de Fe, sin embargo, fue posible

diferenciar un porcentaje de esta en goethita, esto debido a los parámetros más específicos con los que cuenta este mineral. El resto del porcentaje del área fue atribuido a minerales formadores de rocas como lo son el cuarzo y micas (Figura 4.11).

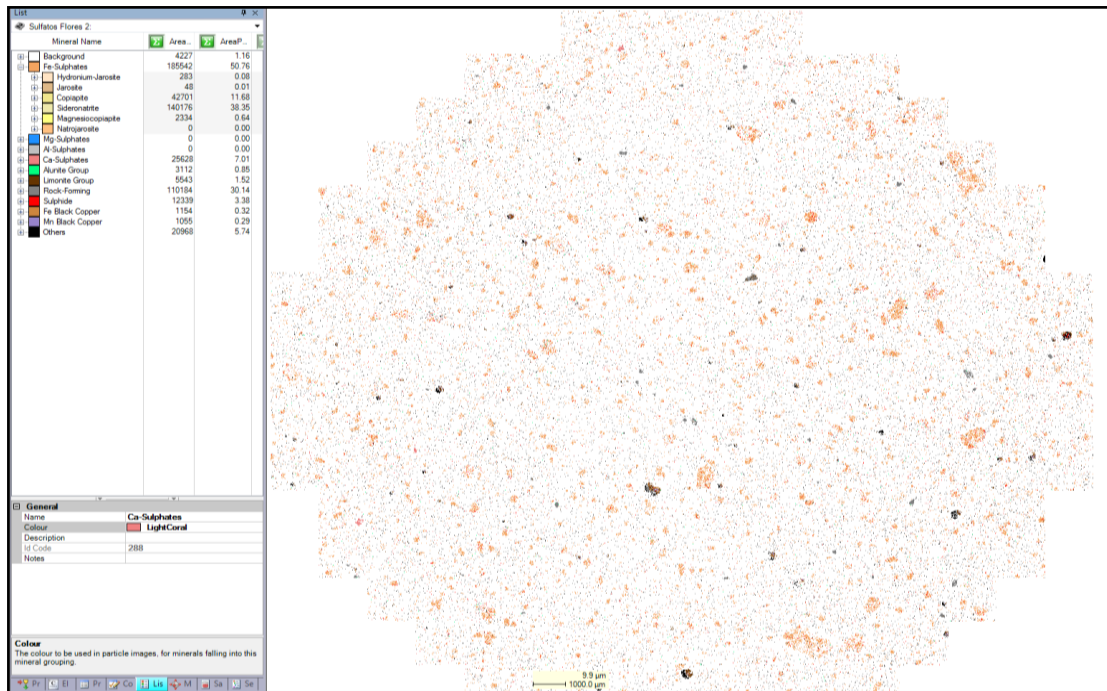


Figura 4.10: Resultados de Mineralogía Automatizada en M-10.

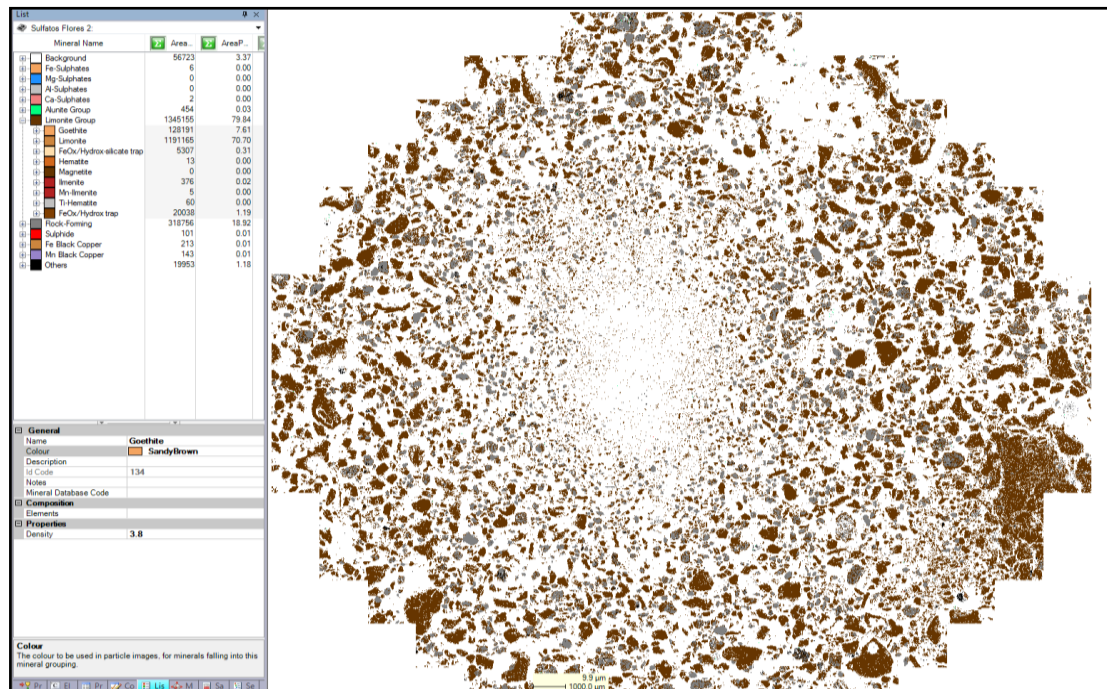


Figura 4.11: Resultados de Mineralogía Automatizada en M-13.

4.5 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA SEGÚN TÉCNICA ANALÍTICA

Parte de la caracterización no fue completamente eficaz en todas las técnicas utilizadas, en la Tabla 4.3 se observan las muestras y que técnica fue apta para su análisis basándose en todas las problemáticas que se presentaron, las cuales se detallan en el siguiente subcapítulo, si bien algunas muestras pudieron ser analizadas mediante distintas técnicas, esto no implica que los resultados sean exactamente los mismos, ya que actúan de forma complementaria, detectándose ciertos minerales únicamente en una técnica como es el caso de la blödita y romboclasa que únicamente fueron diferenciables a través de DRX (Tabla 4.4).

Tabla 4.3: Técnica aplicada a cada muestra. El orden cronológico de aplicación es de izquierda a derecha. La X representa que se realizó la técnica de manera satisfactoria, en caso contrario se especifica la causa por la cual no se pudo llevar a cabo.

Código	DRX	SEM-EDS	QEMSCAN
M-01	X	Disolución y Vacío	
M-02	X	Carbonizado	
M-03	X	Carbonizado	
M-04	X	Vacío	
M-05	X	X	X
M-06	X	Vacío	
M-07	X	Vacío	
M-08	X	X	X
M-09	X	X	X
M-10	X	X	X
M-11	X	X	Detección de partículas
M-12	X	X	Detección de partículas
M-13	X	X	X
M-14	X	X	Detección de partículas
M-15	X	X	Detección de partículas
M-16	X	X	Detección de partículas
M-17	X	X	Detección de elementos
M-18	X	X	X

4.6 PROBLEMÁTICAS Y LIMITACIONES METODOLÓGICAS

Parte de la línea de trabajo consiste en desarrollar una metodología que permita minimizar los errores en los resultados. Dado que la mineralogía objetiva corresponde a un grupo altamente reactivo y soluble, era esperable enfrentar ciertas problemáticas, las cuales, a su vez, han contribuido a comprender mejor la forma más adecuada de abordar el análisis de los sulfatos y así poder ajustar y perfeccionar la metodología, especialmente para la eventual repetición de los análisis de muestras cuando sea necesario. Por esta razón, durante el desarrollo de las pruebas surgieron las siguientes problemáticas.

Tabla 4.4 Minerales identificados según técnica. Se observa que no todas las técnicas fueron eficaces en identificar los mismos minerales. (*) son identificados con baja certeza.

Mineral	DRX	SEM-EDS	QEMSCAN
Melanterita	X	X	
Romboclasa	X		
Alunógeno	X	X	
Pickeringita	X	X	
Halotriquita	X	X	X*
Tamarugita	X	X	X
Natrojarosita	X	X	X*
Sulfato-Ca	X	X	X
Blödita	X		
Jarosita	X	X	X
Hidroniojarosita	X	X	X
Rozenita	X	X	
Copiapita	X	X	X
Magnesiocopiapita	X	X	X
Schwertmannita	X	X	
Sideronatrita	X	X	X
Goethita	X	X	X
Epsomita	X	X	
Alunita	X	X	No realizado

4.6.1 Preparación de muestras

Durante la confección de las briquetas se presentó con frecuencia la disolución de los minerales, por lo que no era posible seguir los protocolos comunes que requerirían una roca común, debiendo tener un mayor control del pulido de la superficie para reducir el número y tamaño de cavidades que inevitablemente se forman (Figura 4.12).

Sulfatos de Fe como la melanterita y rozenita fueron los principales afectados por procesos de disolución (M-01/M-11 y M-07/M-15) resultando en cavidades observables a simple vista, esto finalmente produciría una morfología más bien tridimensional que dificultaría las lecturas por parte de la Espectroscopia de Energía Dispersiva debido a no presentarse una cara completamente pulida.

Además, la baja dureza de estos minerales generaba que el proceso de pulido debiese ser mucho más controlado ya que de excederse, partículas de granulometría muy fina se desprendían de la briqueta y quedaban en los discos pulidores, al ser una muy baja granulometría era difícil observarlos, provocando que la cara que se estaba puliendo se rayara completamente, en caso de que esto sucediese se debía proceder con el lavado completo de los discos pulidores para retirar cualquier partícula que se encontrase.

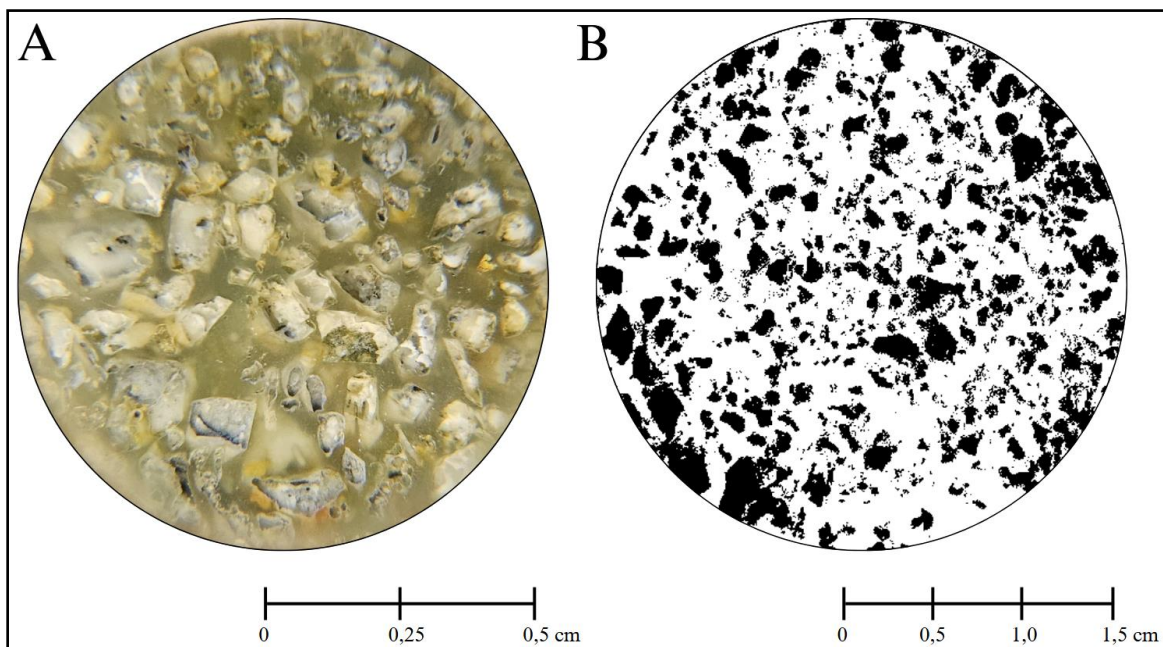


Figura 4.12: Muestras con cavidades por disolución. Proceso de disolución afectando al mineral sulfato de hierro producto del pulido con alcohol, A) Fotografía con aumento de M-01 (melanterita) en donde se aprecian las cavidades. B) Fotografía en falso color de M-04 (halotrichita+melanterita) en donde el color negro representa cavidades evidenciando una pérdida superficial aproximada del 100%.

En la Tabla 4.5 se representan de manera cualitativa el grado de disolución que presentaron las muestras.

Tabla 4.5: Grado de disolución según muestra. La X representa el grado de disolución observado de manera macroscópica en las briquetas.

Código	Mineral	Nulo	Bajo	Medio	Alto
M-01	Melanterita				X
M-02	Romboclasa		X		
M-03	Alunógeno+Pickeringita			X	
M-04	Halotrichita+Melanterita				X
M-05	Blödita+Tamarugita+Natrojarosita+Yeso				X
M-06	Hidroniojarosita+Jarosita+Yeso		X		
M-07	Rozenita				X
M-08	Copiapita+Magnesiocopiapita+Romboclasa		X		
M-09	Schwertmannita	X			
M-10	Sideronatrilita			X	
M-11	Melanterita				X
M-12	Alunógeno+Pickeringita		X		
M-13	Goethita	X			
M-14	Hidroniojarosita+Jarosita+Yeso			X	
M-15	Rozenita				X
M-16	Halotrichita+Melanterita		X		
M-17	Epsomita			X	
M-18	Alunita	X			

4.6.2 Metalizado de muestras

Las primeras muestras preparadas fueron de M-01 a M-05 en donde M-01 (melanterita) y M-03 (alunógeno+pickeringita) reaccionaron al metalizado cubriéndose de una película líquida en la superficie. Durante la preparación de las muestras M-06 a M-10 lo mismo ocurrió con las muestras M-06 y M-07.

Esto se debe al aumento de las condiciones de temperatura dentro del equipo JEOL JEE-4X en donde se alcanzan temperaturas de hasta 200 °C, lo que provoca que al ser minerales tan susceptibles a tener reacciones de hidratación o deshidratación se genere esta película líquida en su superficie, proceso que no ocurrió en las otras muestras (Figura 4.13).

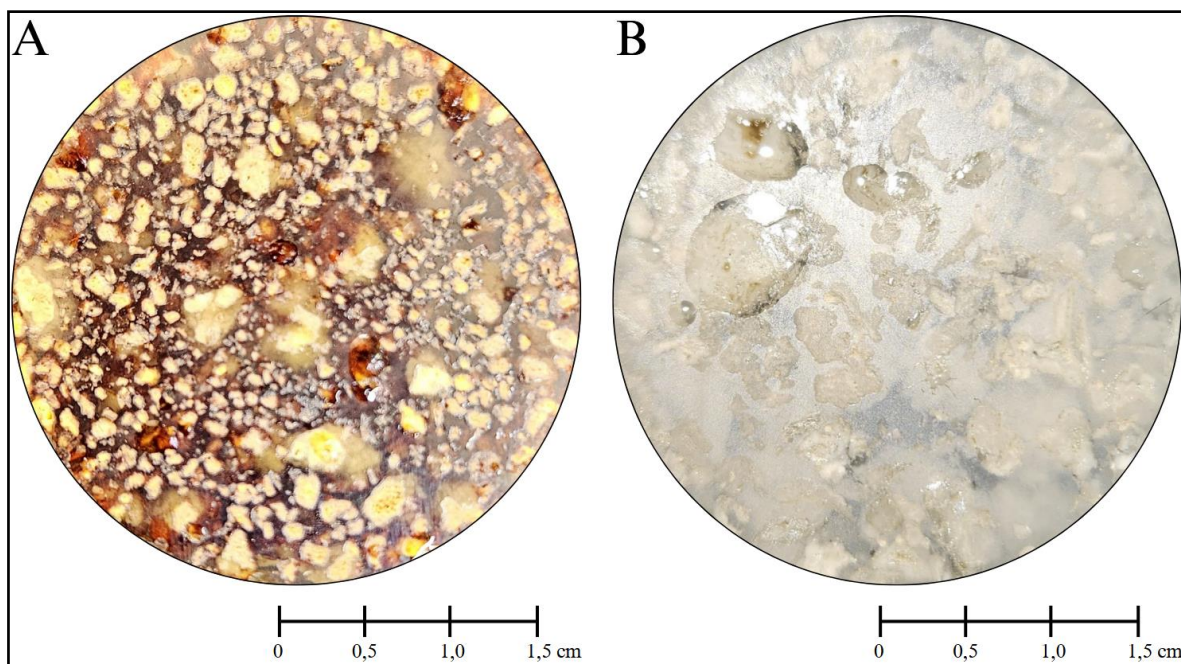


Figura 4.13: Reacción de muestras ante el carbonizado. Muestras M-02 (A) de romboclasa y M-03 (B) de alunógeno con gotas sobre su superficie producto de la carbonización.

4.6.3 Microscopio Electrónico de Barrido

Para trabajar en el equipo, se requiere obligatoriamente generar un alto vacío en su interior, procedimiento que no es posible en presencia de alta humedad, las primeras pruebas fueron realizadas incluyendo hasta 5 muestras por portamuestras, sin embargo, debido a la alta cantidad de agua en la estructura de estos minerales, el equipo no logró realizar el vacío por lo que las muestras solo pudieron ser analizadas individualmente lo cual ralentizaba el trabajo o en ciertos casos no permitía realizar las pruebas. Este tipo de problema fue

presentado por M-01 (melanterita), M-04 (halotriquita+melanterita), M-06 (hidroniojarosita+jarosita+yeso), M-07 (rozenita), M-11 (melanterita(g)) y M-12 (alunógeno+pickeringita).

Además, el constante bombardeo del haz de electrones sobre la superficie de los minerales provoca que estos sufran ablación, generando cavidades que no son producto de la preparación de la muestra, teniendo así un tiempo de vida útil el análisis sobre la briqueta (Figura 4.14).

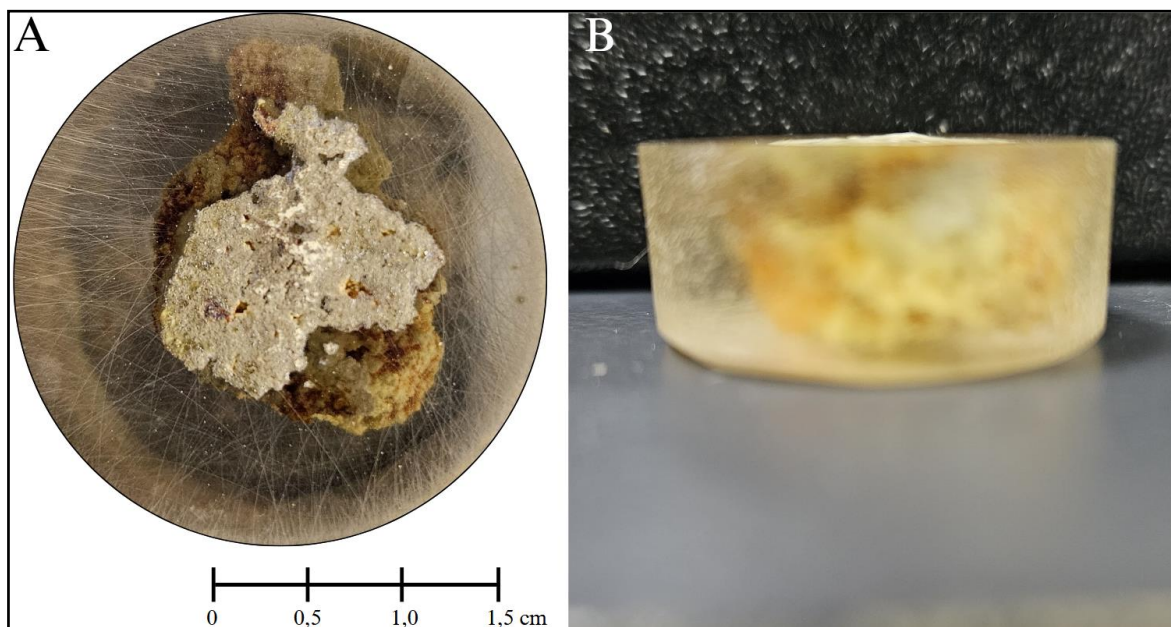


Figura 4.14: Efecto del haz de electrones sobre la briqueta. Muestra M-08 de copiapita+magnesiocopiapita+romboclasa. A) Se observan cavidades formadas por el continuo análisis de la muestra en el SEM, además se puede observar el rayado producto de la disgregación de la muestra durante el pulido. B) Se puede observar a través de una vista lateral como el mineral comenzó a hincharse y sobresalir de la briqueta.

4.6.4 Espectros EDS

Los detectores EDS son eficaces en la detección de los rayos X característicos de elementos pesados, es decir, de alto número atómico, estos detectores directamente no son capaces de realizar lecturas de los primeros 5 elementos de la tabla periódica y elementos como el oxígeno reciben valores poco confiables. Los minerales objetivos de estudio contienen en su mayoría una alta cantidad de oxígeno en su estructura, al no ser captado todo de manera correcta, los espectros EDS teóricos son diferentes a los obtenidos de manera práctica (Figura 4.15).

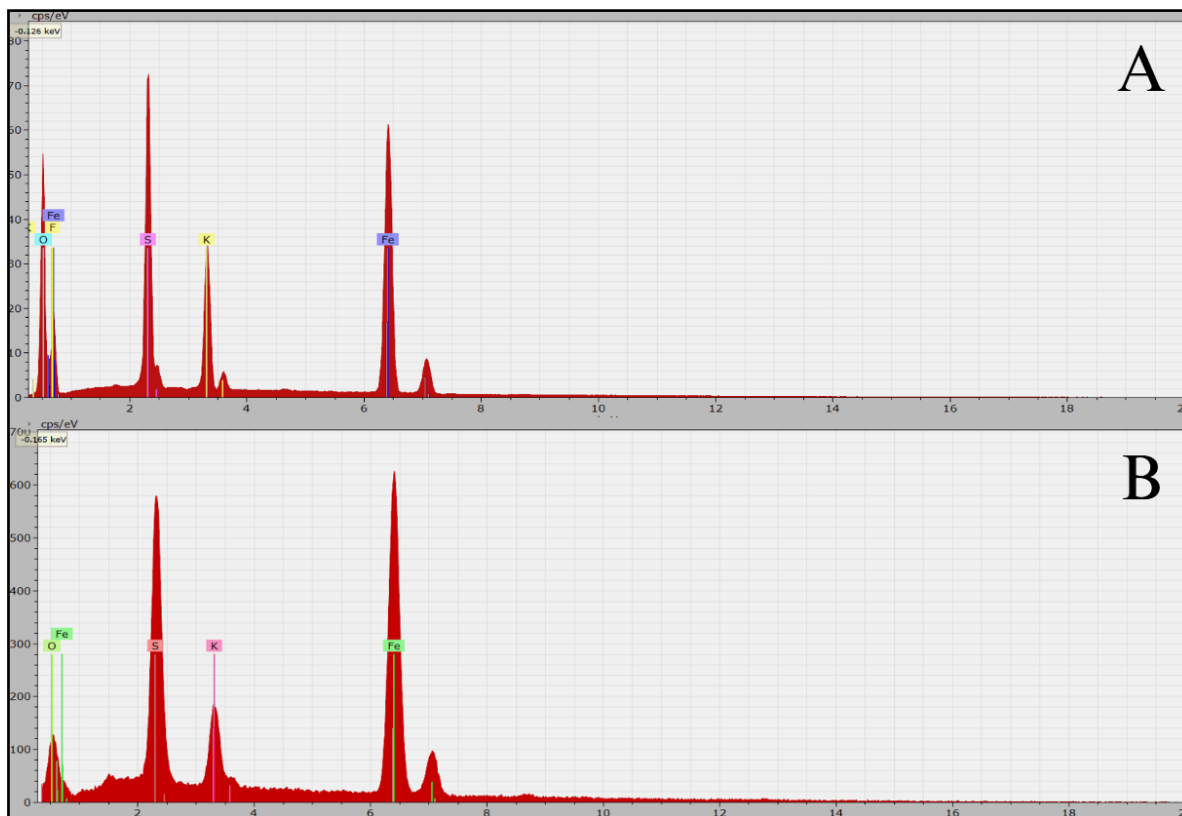


Figura 4.15: Espectro EDS teórico y práctico de jarosita. A) Espectro construido de manera teórica con alto *peak* de oxígeno. B) Espectro obtenido de manera práctica en donde se aprecia una baja proporción de oxígeno respecto a los otros componentes principales de Fe, S y K.

También se reconoce la contaminación principalmente por aluminio en los minerales, lo cual puede ser un error inducido durante el pulido fino de la briqueta, en donde con o sin uso de alúmina $0.3\ \mu\text{m}$ quedan remanentes de esta sustancia en los discos pulidores y debido a la alta solubilidad de los sulfatos podría significar una fuente de adición de elementos que no son parte de la fórmula química de estos minerales (Figura 4.16).

Finalmente, los resultados en la obtención de diversas muestras minerales presentan diferentes proporciones de ruido, esto provoca que, al cargar dichos espectros, el software iDiscover reconozca pequeñas cantidades de una gran variedad de elementos que no se encuentran realmente en la muestra, esta es una complicación mayor debido a que la técnica es sumamente sensible a la clasificación mineralógica según los elementos presentes, por lo que a mayor ruido presente en los espectros, mayor será el error al momento de clasificar las partículas.



Figura 4.16: Contaminación por aluminio en minerales. Espectros EDS obtenidos de M-17 correspondiente al mineral Epsomita (Sulfato de Magnesio), en A se observa el espectro con los elementos correspondientes mientras que en B se leen rayos X característicos del aluminio, elemento que no forma parte de la estructura del mineral natural.

4.6.5 Valor de BSE

Dentro de los parámetros que utiliza la técnica de Mineralogía Automatizada se encuentra la medición de un valor de BSE, el cual corresponde al Z promedio del mineral, estos minerales al tener fórmulas similares y valores de BSE bajos son difícilmente diferenciables a través de estas imágenes en el SEM las que prácticamente se visualizan con igual brillo, por lo que se imposibilita en gran parte guiarse por esta característica.

4.6.6 Conteo de Partículas

La Mineralogía Automatizada es sumamente sensible al tamaño de partículas, estas deben cumplir con los estándares para poder ser contabilizadas y trabajadas de manera correcta, es en este sentido que las muestras M-11 (melanterita), M-12 (alunógeno+pickeringita) y M-15 (rozenita) no tuvieron una lectura correcta por el equipo, resultando en un bajo número de partículas contabilizado y con tamaños muy pequeños para ser representativos (Tabla 4.6) (Figura 4.17).

Tabla 4.6: Partículas contabilizadas por según Mineralogía Automatizada muestra.

Código	N° Partículas
M-05	10.301
M-08	6.560
M-09	10.951
M-10	11.417
M-11	5.047
M-13	50.000
M-14	20.020
M-15	4.140
M-16	46.164
M-17	11.889

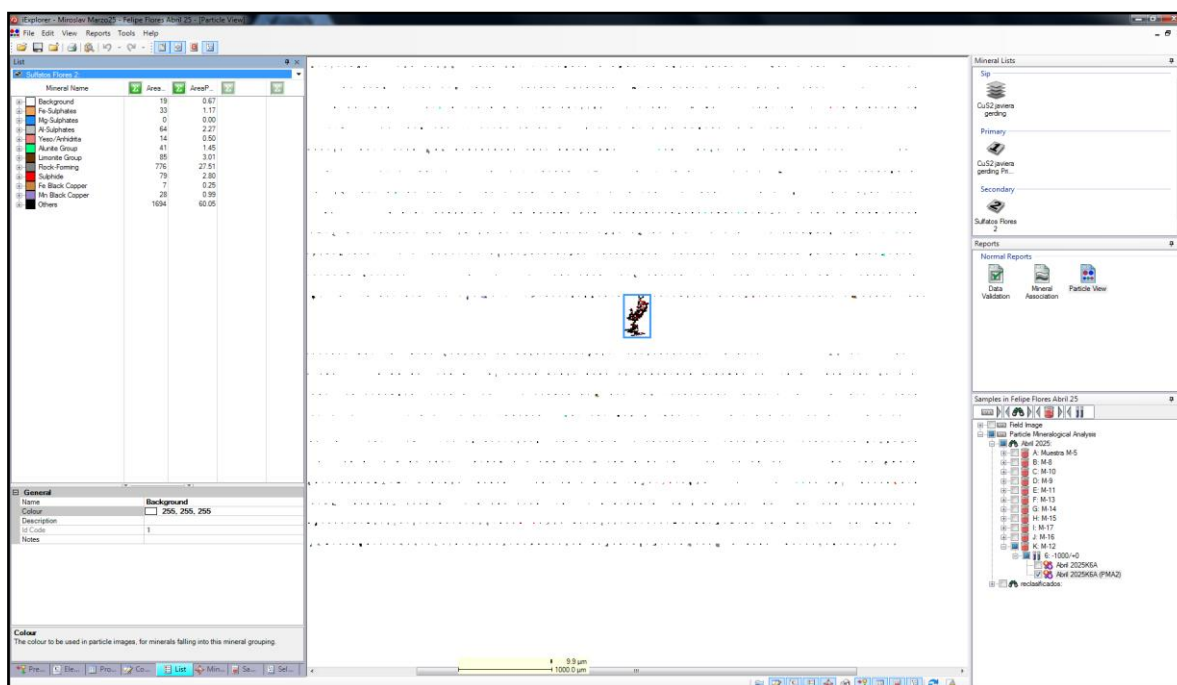


Figura 4.17: Análisis PMA con bajo conteo de partículas. Se observa en la lectura de M-12 (alunógeno+pickeringita), que la mayoría de las partículas detectadas por el equipo no superan los 2 píxeles lo cual genera una baja representatividad de los datos

4.6.7 Detección de elementos en Mineralogía Automatizada

Al momento de obtener la parte química durante una lectura, esta difiere significativamente a hacerlo de manera manual con el software QUANTAX (en SEM-EDS), disminuyendo considerablemente su precisión, esta lectura permite clasificar en base a los *peaks* (número de cuentas) o composiciones calculadas, sin embargo, aunque estas deberían ser iguales o similares, en muchos casos no lo son, leyendo elementos que con seguridad no se deberían encontrar en las muestras (Figura 4.18).

Others
Mn-Fe Black Copper

BSE: 47.2

Element Peak Intensities: 7 elements
Mn: 24.3039
Fe: 40.94327
Co: 25.80699
Cu: 81.65546
Zn: 20.2077
Au: 28.70837
Pb: 25.6

Element Concentrations: 8 elements
Fe: 7.8
Cu: 32.2
Ce: 7.5
Nd: 4.5
Eu: 22.9
Gd: 12.6
Er: 45.3
Tl: 49.7
Confidence: 43.6

Count rate: 24707

$X(\mu\text{m}), Y(\mu\text{m}) = (12007.5274725275, 62227.3846153846)$
 $(X, Y) = (614, 497)$

Figura 4.18: Diferencia entre clasificación por concentración o intensidad. Se observa que elementos como Mn y Au son leídos como *peaks* mientras que como concentración son leídas tierras raras entre otros elementos.

5. DISCUSIÓN

5.1 MINERALES DE CARACTERIZACIÓN COMPLEJA

Como se expone en los resultados, no toda la mineralogía es apta para un análisis en todas las técnicas analíticas utilizadas, es así como no todos los minerales obtenidos a través de DRX fueron observados en SEM-EDS y Mineralogía Automatizada, debiendo restringirse su caracterización a una sola técnica.

5.1.1 Caracterización Compleja en SEM-EDS

Parte de estos minerales fueron los sulfatos de Fe correspondientes a melanterita (M-01 y M-11) y rozenita (M-07 y M-15) los cuales fueron quienes presentaron la mayor solubilidad siendo sometidos a la misma preparación de muestra que las demás briquetas, provocando que fuera prácticamente imposible analizarlas por técnicas que requieran un pulido previo.

Minerales sulfatos de Al igualmente resultaron no aptos para este tipo de análisis, si bien luego de reiteradas pruebas se lograron obtener espectros EDS de estos, se considera que pueden resultar perjudiciales para el equipo analítico.

A diferencia de los minerales anteriormente mencionados en donde el mayor problema fue la disolución, los minerales como el alunógeno y la pickeringita (M-03 y M-12), presentaron como problemática la alta humedad que emiten estas especies al ser minerales con grandes cantidades de H₂O en su estructura (17 y 22 moléculas de H₂O respectivamente). Esto provocó que en la etapa de carbonizado en donde se somete la muestra a altas temperaturas, los minerales reaccionarán sufriendo fusión y evaporación (M-03), no logrando el recubrimiento de esta delgada capa de grafito, sin la cual es imposible observar el mineral en SEM-EDS, diferente fue el caso de M-12 la cual si logró el carbonizado, siendo el problema una limitación del equipo en donde debido a la humedad que emitía la briqueta no se lograba hacer el vacío suficiente para que el equipo trabajase correctamente. Por esta razón, estos minerales no deberían ser analizados por estas técnicas ya que pueden conllevar a mayores problemas por parte del equipo.

5.1.2 Caracterización Compleja en Mineralogía Automatizada

Dentro de las muestras que se pudieron ingresar al equipo SEM-EDS hubo algunas que no se pudieron analizar de manera correcta por Mineralogía Automatizada, esto implica que, si se puedan obtener espectros EDS en tiempo real por el operador, pero no se puedan generar imágenes a falso color confiables con las composiciones de la muestra, sumado a los distintos datos estadísticos que puede entregar dicha técnica.

En este caso tanto M-11 (melanterita) como M-15 (rozenita) las cuales son las muestras réplicas realizadas con grafito de M-01 y M-07 respectivamente, correspondiente a sulfatos de Fe, si fue posible introducirlas al equipo SEM-EDS. Al momento de realizar Mineralogía Automatizada en una primera instancia ocurrió la pérdida del vacío debido a la alta humedad, en un segundo intento de lectura estas fueron mal clasificadas debido a la baja cantidad de partículas leídas, entregando datos erróneos y poco representativos.

El mineral de schwertmannita (M-09) tampoco fue posible ser diferenciado de otros sulfatos de Fe a través de esta técnica, esto debido al pequeño tamaño en el que se presenta, preferentemente con un hábito terroso, solamente identificando píxeles aislados sobre la resina que no caracterizaban correctamente el mineral. Para este caso es más factible la identificación del grupo mineral (Fe-Sulphate).

Por otra parte, en el caso del mineral epsomita (M-17), el equipo no logró reconocer de manera correcta los elementos, esto aún después de volver a pulir la muestra y repetir los análisis PMA, entregando como resultado principalmente altas cantidades de corindón lo cual no es posible.

5.2 METODOLOGÍA ADECUADA

Durante el desarrollo de la investigación se utilizaron diversas técnicas analíticas con la finalidad de elaborar la metodología más eficaz para el estudio de este grupo mineral, siempre teniendo en cuenta las propiedades físicas que en muchos casos generan limitaciones o problemáticas, sin embargo, también la búsqueda de estas últimas, entrega un entendimiento sobre los pasos a seguir y que pueden ser mejorados en futuros análisis.

Entendiendo lo anterior, la mejor forma de caracterizar estos minerales es utilizando más de una técnica analítica, ya que el uso de una única técnica difícilmente entregara toda la información necesaria para una correcta caracterización.

Inicialmente análisis de DRX a cualquier especie de sal que se tenga, esto nos entregara el primer acercamiento al contenido de la muestra, si bien estos resultados son más cualitativos y presentan un límite de detección más alto que técnicas que impliquen un haz de electrones, para este grupo mineral es la más eficaz, se debe agregar además que la preparación de las muestras para esta técnica no requiere de una fase líquida de por medio, agente que en la mayoría de los casos genera problemáticas, si bien la preparación es invasiva ya que somete la mineralogía a pulverización, no se requiere de fuerzas de fricción que generen superficies cuidadosamente pulidas lo cual es dificultoso para minerales de muy fácil disgregación y hábito terroso.

Posteriormente se recomienda hacer uso de la técnica SEM-EDS, la cual es de carácter semicuantitativo. Para esto existen dos opciones según lo que se requiera, el SEM es capaz de obtener imágenes micrométricas de la morfología de las partículas, esto es de gran utilidad en el caso de que se desee ver el hábito de estos cristales, la limitante de esto es que se debe saber con anterioridad a través del uso de otra técnica a que mineral corresponde, la otra opción corresponde a la obtención de los espectros de rayos X característicos a través de los lectores EDS lo que nos entregara un análisis químico, sin embargo, esto no está exento de complicaciones, ya que como se observa en los resultados, las superficies pulidas estándares para este tipo de análisis son muy complejas de lograr diferenciándose mucho de muestras con presencia de minerales resistentes, como lo son los silicatos o minerales de menas como sulfuros y óxidos. Por ello, en minerales como lo son melanterita/rozenita, alunógeno, pickeringita y blödita no se recomienda realizar este tipo de preparación.

Posteriormente se puede realizar la técnica de Mineralogía Automatizada para así poder representar los resultados con una visión más completa, logrando ver las paragénesis, la liberación de las partículas y las relaciones mineralógicas, no obstante, el hecho de que mucha de la mineralogía eflorescente sea de baja dureza y muy deleznable se debe tener en consideración un tamaño de grano suficiente para que sea detectado por el software. Para este tipo de análisis no es recomendable realizarlo en minerales como romboclasa, halotriquita, epsomita y schwertmannita, esto en vista de la dificultad para el equipo de diferenciar estas especies.

Minerales como lo son del grupo copiapita, grupo jarosita, alunita, sideronatrita, tamarugita e hidróxidos como la goethita si es factible realizar estos análisis obteniendo

resultados positivos, aun así, no del todo confiables, esto por la facilidad con la que el software identifica variedad de elementos que no se encuentran realmente en la muestra lo que complica la creación de categorías en el listado SIP ya que en muchos casos se requerirían modificaciones adicionales según el tipo de muestra, lo que implicaría que la técnica no fuese del todo automatizada, un ejemplo común de esto debido a la sobre lectura de elementos es la confusión de los sulfatos por óxidos o sulfuros de elementos menos comunes.

Se debe tener en consideración, además, que el hecho de las complicaciones en etapas de pulido induce a errores en el trabajo de un software automatizado, lo cual de manera manual por un usuario puede ser interpretado directamente, por ello, para aplicar este tipo de técnicas se requieren más estudios y un manejo atento sobre el comportamiento de estos minerales en el listado SIP al momento de leer las muestras (Figura 5.1).

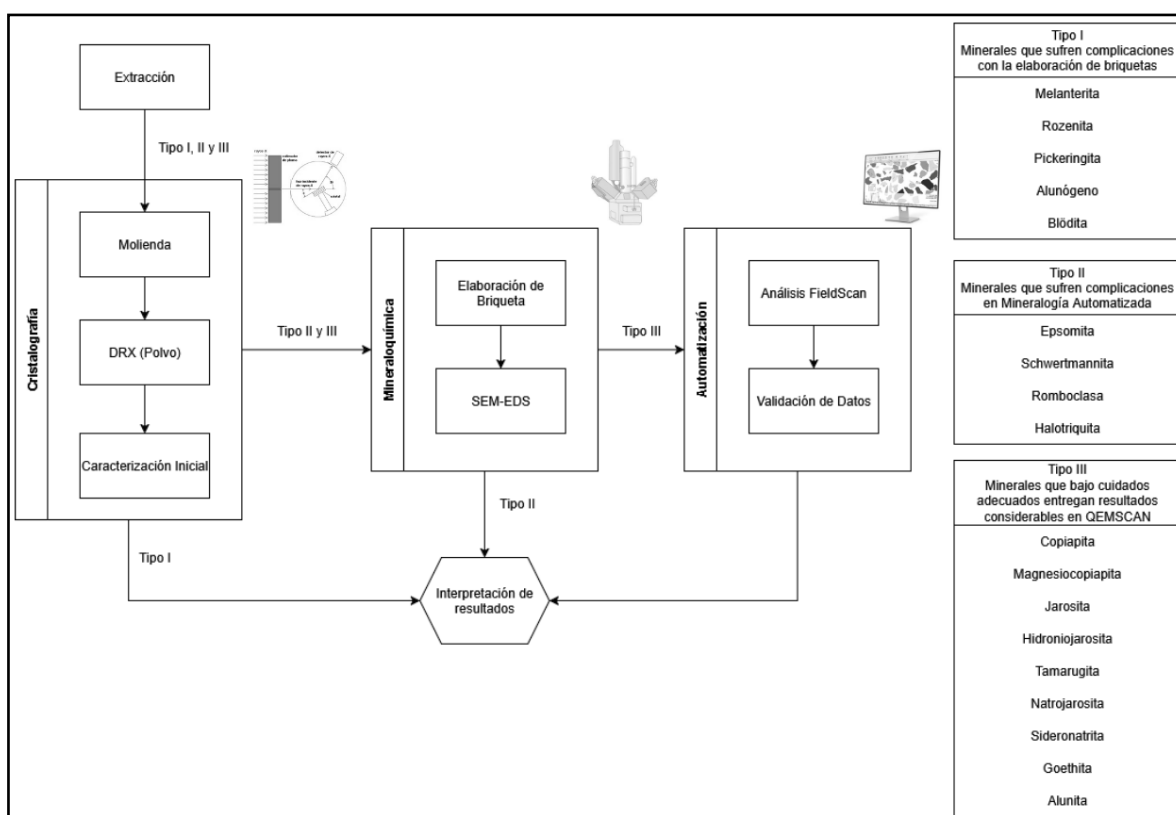


Figura 5.1: Metodología propuesta para la caracterización de sales eflorescentes. Se agrupan los minerales en Tipo I, II y III, según la técnica analítica que es viable realizar. Se considera la Etapa de Cristalografía como la primordial seguido de la Etapa Mineraloquímica para encontrar elementos de interés, para Etapa de automatización se requiere un mayor cuidado y control de las condiciones para que se puedan obtener resultados considerables.

5.3 RELEVANCIA DE MINERALOGÍA SECUNDARIA LA INDUSTRIA

Como se mencionó en el capítulo 1 y 2, la mineralogía tratada durante este estudio supone una fuente importante de información que debe ser considerada por la industria minera. Actualmente es un tema relativamente reciente en donde ya se están realizando estudios de factibilidad para contar con la utilización de estos minerales que conforman las sales eflorescentes ya sea con un enfoque económico o ambiental.

Trabajos previos como Carmona *et al.* (2009), ya analizaban muestras de sales eflorescentes en el distrito minero de Mazarrón en España, en busca de metales de interés, encontrándose con enriquecimiento de Cu, Cd, Pb y Zn en muestras de sulfatos secundarios como copiapita, apjohnita, hexahidrita y sulfato de Zn, por sobre los resultados obtenidos en análisis de muestras de suelos superficiales y sub superficiales del mismo lugar, lo cual nos da a entender que estos minerales son buenos concentradores de dichos elementos por sobre otros materiales.

Más recientemente en Cala-Rivero (2018), se realizan estudios preliminares en zonas mineras de la provincia de Huelva, España. En donde se analizan la posibilidad de concentrar estas sales a modo de facilitar su extracción para y subsecuente recuperación de cobre, proponiendo que el mejor modo de concentrarlas es en llanuras aluviales secas y planas que podrían crearse mecánicamente para aumentar la evaporación del agua de las soluciones ácidas.

En Arranz-González *et al.* (2025), durante el 2024, en España se realizaron estudios al S del municipio de Nerva en la provincia de Huelva siguiendo la misma línea investigativa del trabajo anteriormente mencionado. Se trabajó sobre material correspondiente a un embalse de retención de fluidos lixiviados, el cual se compone de una parte superior de escombros en la que los metales ya fueron removidos, una parte inferior de acumulación de material erosionado proveniente de la parte anteriormente mencionada y una zona llana donde se juntan los fluidos meteóricos y ácidos productos de la lixiviación, las muestras analizadas corresponden a los escombros, sales eflorescentes en las superficies y aguas. Los resultados entregan altas concentraciones de Cu, As y Zn con menores, pero no despreciables medidas de Ni y Co (Tabla 5.1), lo cual nos da a entender que este tipo de material es un buen concentrador de estos elementos, de igual manera se plantean métodos extractivos similares a las salinas en donde se podrían concentrar las soluciones en piscinas que producto de la

evaporación favorezcan una fácil extracción de estas eflorescencias. Por otra parte, los cálculos obtenidos a través de estas concentraciones podrían indicar hasta 422 kg por hectárea de Cu soluble (Tabla 5.2).

Tabla 5.1: Valores elementales medidos en sales sulfatadas eflorescentes. Elementos seleccionados en la medición con resultados expresados en ppm (partes por millón). EF: Muestra de sal eflorescente. Valores extraídos de (Arranz-González *et al.*, 2025).

Elemento	EF1	EF2	EF3	EF4	EF5	EF6
As	1.377,0	443,0	872,0	1.190,0	1.654,0	1.347,0
Co	54,1	49,1	56,1	42,6	58,8	43,0
Cu	3.931,0	3.452,0	5.939,0	2.470,0	3.706,0	2.244,0
Ni	33,9	28,8	24,5	14,0	25,8	17,2
Pb	390,0	351,0	631,0	112,0	526,0	141,0
Sb	15,3	12,3	24,9	16,5	15,4	17,0
Zn	3.972,0	3.869,0	4.275,0	2.511,0	3.511,0	2.325,0

Tabla 5.2: Cantidad de elementos solubles extraíbles. Valores en kg*Ha extraídos de (Arranz-González *et al.*, 2025).

Elemento	Cantidad (kg/Ha)
Cu	422,0
Zn	376,0
As	104,0
Co	6,3
Ni	2,2

En Pérez (2024), se tiene un enfoque más experimental con trabajo en laboratorio, analizando la precipitación de sales eflorescentes y como estas captan elementos de interés, enfocado en muestras de minerales del grupo de las halotriquititas, en donde se tiene como resultado una alta incorporación de As en las muestras en presencia de apjonhita, halotriquita, rozenita/melanterita, pickeringita y hexahidrita (Figura 5.2), información de gran relevancia ambiental, ya que las altas concentraciones de este elemento son tóxicas y perjudiciales para la salud y la naturaleza.

Por otra parte, en Piñuñuri (2025), se sigue una línea de trabajo similar, enfocado en el grupo mineral de la copiapita, resultando en valores interesantes de coprecipitación de la copiapita con el Cu, lo cual indicaría un enfoque más bien económico (Figura 5.3).

Si bien durante la presente investigación no fue posible observar elementos críticos de interés en dichos minerales mencionados en estos trabajos, en donde se entregan datos de captación de elementos como el Cu, Zn y Co como posible material extractivo y As como elemento tóxico por parte del grupo de las Halotriquititas y Copiapitas respectivamente.

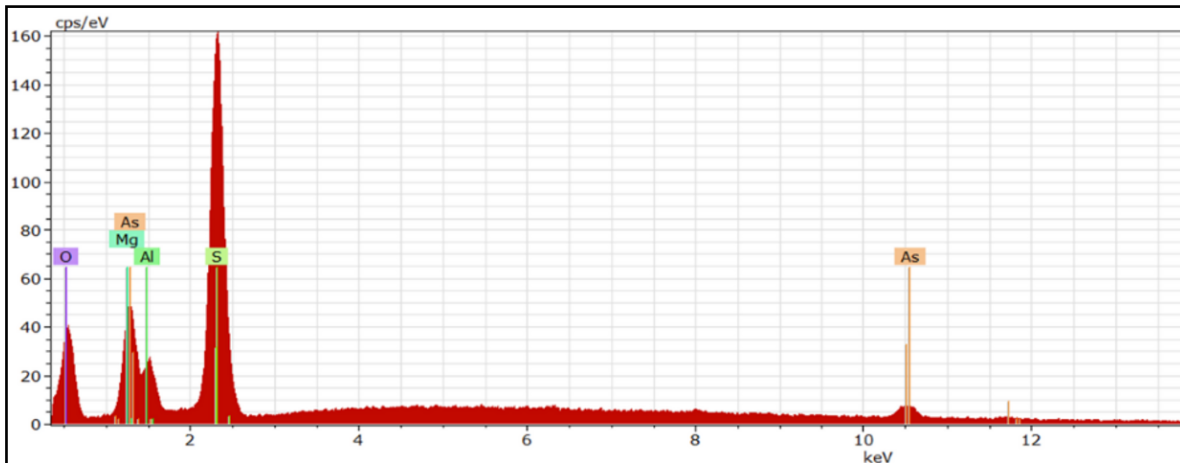


Figura 5.2: Espectro EDS de pickeringita con As. Extraído de Pérez. 2024.

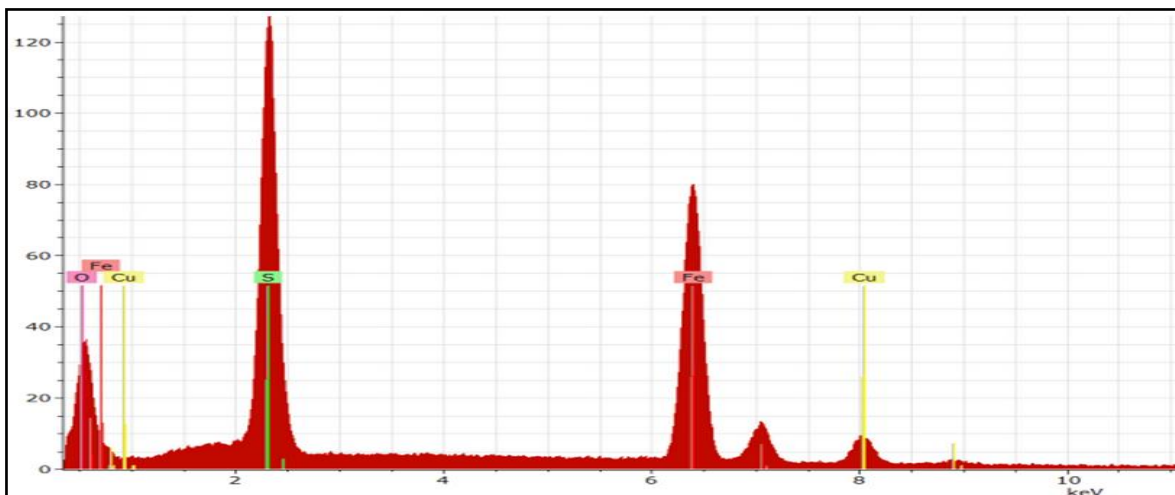


Figura 5.3: Espectro EDS de copiapita con Cu. Extraído de Piñuñuri (2025).

Fue posible identificar pequeñas cantidades de Cu en sideronatrita (M-10) y tamarugita o natrojarosita (M-05), siendo imposible diferenciarlas al momento de la lectura. Se propone que dicho mineral correspondería a natrojarosita, ya que a diferencia de la tamarugita este posee altas cantidades de Fe en su estructura y es capaz de captar K (Anthony *et al.*, 2003). Además, de la presencia de Zn en melanterita/rozenita (M-11 y M-15). Por otra parte, la presencia de Al podría deberse a la anteriormente mencionada contaminación por aluminio producto de la preparación de muestras.

6. CONCLUSIÓN

La presente investigación llevó a cabo el análisis de 18 muestras compuestas de diversos minerales del grupo de los sulfatos, grupo que, debido a sus propiedades fisicoquímicas presenta un desafío particular al momento de aplicar técnicas analíticas para su caracterización. La metodología planteada evalúa la factibilidad de la utilización de Difracción de Rayos X, Microscopio Electrónico de Barrido con Espectroscopia de Energía Dispersiva (SEM-EDS) y Mineralogía Automatizada QEMSCAN.

La Difracción de Rayos X resultó ser la técnica más efectiva al momento de caracterizar estos minerales, logrando identificar 18 minerales sulfatos con composiciones variadas compuestos por cationes como Fe, Mg, Al, Na y K, además, se identificó 1 mineral hidróxido correspondiente a goethita. Por ello, resulta ser la técnica analítica más apropiada e indispensable para dar inicio al estudio.

La obtención de espectros EDS en el Microscopio Electrónico de Barrido es una técnica viable en la búsqueda de elementos críticos de interés como lo pueden ser el Cu, Co, Ni, Zn o tóxicos como el As, química que no es entregada por DRX. En M-05 se identificó Cu en presencia de natrojarosita y tamarugita, mientras que en M-10 fue leído Cu en sideronatrita, y en M-11 se identificó Zn en presencia de melanterita/rozenita. Esta información se complementa con los estudios de Piññuri (2025), en donde se describe captación de Cu y Co en magnesiocopiapita y copiapita, y As en copiapita; Pérez (2024), en donde se describe la retención de estos mismos elementos en pickeringita, halotriquita y apjonhita; y Arranz-González *et al.* (2025), en donde se calculan cantidades interesantes de Cu, Zn y As en mayor medida y Ni, Co en menor medida hospedados en sales eflorescentes compuestas por el grupo copiapita, grupo coquimbita, szomolnokita y romboclasa, voltaíta y alunógeno. Sin embargo, no es recomendable realizarla en todo tipo de muestras debido a los daños que puede provocar al equipo, esto principalmente en minerales como la melanterita, rozenita, alunógeno, pickeringita.

La utilización de Mineralogía Automatizada no es recomendada para la lectura de estos minerales debido a las variadas condiciones restrictivas que se requieren para un correcto funcionamiento, resultando en una difícil aplicación y de baja precisión, no obstante, puede

entregar resultados útiles para minerales como la copiapita, jarosita, sideronatrilita, tamarugita y natrojarosita en donde se podrían hospedar elementos de interés económico.

Por lo anteriormente mencionado, se recomienda realizar la búsqueda de estos elementos principalmente a través de espectros EDS obtenidos manualmente por el operador, de modo que sea posible aplicar el criterio geológico en su caracterización. La utilización de Mineralogía Automatizada aún requiere de más estudios para lograr una implementación adecuada.

7. REFERENCIAS

- Álvarez, M. O.; Lláñan, J. M. N.; Sarmiento, A. M. & Cánovas, C. R.** 2010. La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Junta de Andalucía: 166 pp. Huelva.
- Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K. W. & Nichols, M. C.** 2003. Handbook of Mineralogy (Volume V - Borates, Carbonates, Sulfates). Mineral Data Publishing: 813 pp. Tucson.
- Arranz-González, J. C.; Fernández-Naranjo, F. J. & Rodríguez-Gómez, V.** 2025. Preliminary study of the suitability of an abandoned mining area for harvesting efflorescent sulfate salts in the Iberian pyrite Belt, Nerva (Spain). *Minerals Engineering*, Vol. **227**.
- Betejtin, A. & Vládov, L.** 1977. Curso de Mineralogía. Editorial MIR: 738 pp. Moscú.
- Bigham, J.M. & Nordstrom, D.** 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in sulfate minerals: crystallography, geochemistry & environmental significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. **40**: 351-403.
- Cabrera Díaz, I.** 2015. Influencia del pasivo minero sulfometales sobre el drenaje ácido y elementos potencialmente tóxicos en el manglar. Tesis para optar al Título Académico de Máster en Geología. Universidad de Pinar del Río, Facultad de Ciencias Técnicas: 126 pp. Pinar del Río.
- Cala-Rivero, V.; Arranz-González, J. C.; Rodríguez-Gómez, V.; Fernández-Naranjo, F. J. & Vadillo-Fernández, L.** 2018. A preliminary study of the formation of efflorescent sulfate salts in abandoned mining areas with a view to their harvesting and subsequent recovery of copper. *Minerals Engineering*. Vol. **129**: 37-40.
- Castaño Meana, D.** 2019. Estructuras atómicas de superficies estudiadas mediante difracción de rayos X. Tesis para optar al Grado en Física. Universidad de Oviedo, Facultad de Ciencias: 87 pp. Oviedo.
- Carmona, D. M.; Cano, Á. F. & Arocena, J. M.** 2009. Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain. *Geoderma*. Vol. **150** N° 1-2: 150-157.

- Claussen, P.; Zuñiga, E.; Díaz, B. & Fernández, B.** 2019. Plan nacional de depósitos de relaves para una minería sostenible. Editora e imprenta Maval SpA: 224 pp. Santiago.
- Cuadra, P.** 2022. Especies Minerales Chilenas un aporte al conocimiento del geopatrimonio de Chile. Sociedad Geológica de Chile: 55 pp. Santiago.
- Dana, J. D.; Klein, C. & Hurlbut Jr, C. S.** 1976. Manual de mineralogía de Dana. Editorial Reverté: 679 pp. Barcelona.
- Decreto No. 148 art. 23,** Aprueba reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos, Junio 12, 2003, Biblioteca del Congreso Nacional de Chile [B.C.N.C].
- Decreto No. 248 art. 4,** Aprueba reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves, Diciembre 29, 2006, Biblioteca del Congreso Nacional de Chile [B.C.N.C].
- Escobar Quiroz, I.** 2020. Caracterización de los minerales secundarios de Fe(III): Schwertmannita, Jarosita e (Hidr)óxidos, provenientes de residuos minero-metalúrgicos y su reactividad de retención de iones contaminantes. Tesis para optar al grado de Doctora en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado Ciencias de la Tierra: 148 pp. Ciudad de México.
- Falappa, M. B.; Lamy, M. & Vazquez, M.** 2019. De una Economía Lineal a una Circular, en el siglo XXI. Tesis para optar al Título de Contador Público Nacional y Perito Partidor. Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ciencias Económicas: 44 pp. Mendoza.
- Gázquez, M. J.; Contreras, M.; Pérez-Moreno, S. M.; Guerrero, J. L.; Casas-Ruiz, M. & Bolívar, J. P.** 2021. A Review of the commercial uses of sulphate minerals from the titanium dioxide pigment industry: The case of Huelva (Spain). *Minerals*. Vol. 11 N° 6: 517-532.
- Gerding, J.** 2022. Erosión y transporte eólico de material particulado en relaves mineros: contraste entre clima árido y semiárido. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas. Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas: 138 pp. Concepción.

- Gottlieb, P.; Wilkie, G.; Sutherland, D.; Ho-Tun, E.; Suthers, S.; Perera, K.; Jenkins, B.; Spencer, S.; Butcher, A. & Rayner, J.** 2000. Using quantitative electron microscopy for process mineralogy applications. *Jom*, Vol. **52** N° 4: 24-25.
- Julca, D.** 2022. La economía circular en la minería peruana. Naciones Unidas Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL): 103 pp. Santiago.
- Kirschbaum, A.; Murray, J.; Arnosio, M.; Tonda, R. & Cacciabue, L.** 2012. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol **29** N° 1: 248-264.
- Kriscautsky, A.; Colombo, F. & de Brodtkorb, M.** 2012. Deshidratación de sulfatos de magnesio: Formación de starkeyita y kieserita a partir de hexahidrita en muestras procedentes de la mina Santa Elena, San Juan. Congreso Argentino de Estudiantes de Geología N° 6: 4 pp. Catamarca.
- Ley No. 19.300**, Aprueba ley sobre bases generales del medio ambiente, Marzo 01, 1994, Biblioteca del Congreso Nacional de Chile [B.C.N.C].
- Ley No. 20.551 art. 2**, Regula el cierre de faenas e instalaciones mineras, Octubre 28, 2011, Biblioteca del Congreso Nacional de Chile [B.C.N.C].
- MacArthur, E.** 2013. Towards the circular economy. Ellen MacArthur Foundation: 96 pp. Ámsterdam.
- Mankiw, N. G. & Rabasco, E.** 2007. Principios de Economía. Cengage Learning Editores: 857 pp. Ciudad de México.
- Maximov, S.** 2008. Análisis calorimétrico y de difracción de rayos X de aleaciones base cobre, obtenidas por alead mecánico. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Mecánico. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Mecánica: 98 pp. Santiago.
- MINMINERIA.** 2021. Evaluación Ambiental Estratégica de la Política Nacional Minera 2050. Ministerio de Minería: 178 pp. Santiago.
- Mohammed, A. & Abdullah, A.** 2018. Scanning electron microscopy (SEM): A review. International conference on hydraulics and pneumatics-HERVEX: 1-9. Băile Govora.

- Pérez, J.** 2024. Análisis de la coprecipitación de metales críticos en el grupo de sales denominado Halotriquitas. Memoria para optar al Título de Geóloga. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra: 84 pp. Concepción.
- Piñuñuri, E.** 2025. Precipitación fraccionada del grupo copiapita, y su capacidad para captar metales críticos de interés económico. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra: 59 pp. Concepción.
- Renau-Piqueras, J. & Faura, M.** 1994. Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. Reunión Científica en Biología Celular y Molecular N° 2: 73-92. Valencia.
- Romero, A. A. & Flores, S. L.** 2010. Reúso de relaves mineros como insumo para la elaboración de agregados de construcción para fabricar ladrillos y baldosas. *Industrial data*, Vol. 13 N° 2: 75-82.
- Russi, D.; Puig, I.; Ramos, J.; Ortega, M. & Ugnar, P.** 2003. Deuda Ecológica ¿Quién debe a quién?. Icaria Editorial: 72 pp. Barcelona.
- SERNAGEOMIN & BGR** 2008. Manual de evaluación de riesgos de faenas mineras abandonadas o paralizadas FMA/P. Golder Associates: 500 pp. Santiago.
- Strunz, H.** 1966. Mineralogische Tabellen. Editorial Academica Geest & Portig K.-G: 560 pp. Leipzig.
- Vallejos, J. P.** 1994. Historia y minería en Chile: estudios y fuentes. *América Latina en la Historia Económica*, Vol. 1 N° 1: 65-88.
- von Moltke, A.; Van Vore, M.; Leigh, S.; van der Ven, C. & Bodourogrou, C.** 2020. Sustainable Trade in Resources: Global Material Flows, Circularity and Trade. United Nations Environment Programme: 75 pp. Nairobi.
- Williams, R. B. G. & Robinson, D. A.** 1998. Weathering of sandstone by alunogen and alum salts. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, Vol. 31 N°4: 369-373.
- Zacarias, A.** 2018. ¿Qué es la economía circular y cómo cuida del medio ambiente?. <https://news.un.org/es/interview/2018/12/1447801> (abril 2025).

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

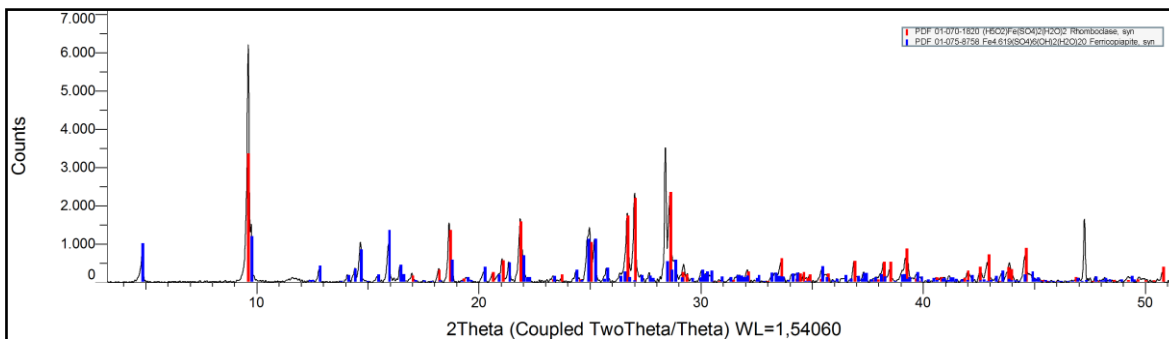
Anexo		Página
1	INSUMOS, EQUIPOS Y SOFTWARE.....	71
2	DIFRACTOGRAMAS DE MUESTRAS.....	72
3	ESPECTROS EDS	75

ANEXO 1: INSUMOS, EQUIPOS Y SOFTWARE.

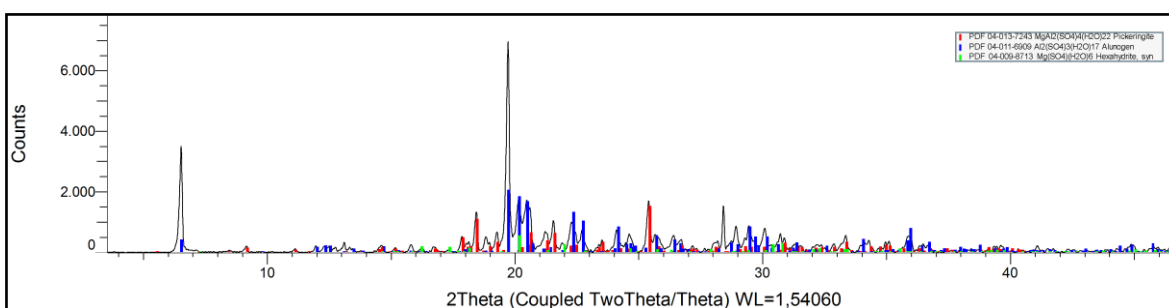
INSUMOS	EQUIPOS	SOFTWARE
Resina EpoxiCure2 20-3430-064, Buehler	Pulidoras Knuth-rotor 2 y Planopol-V	IMeasure
Endurecedor EpoxiCure2 20-3432-016, Buehler	FEI QEMSCAN 650 con 2 EDS Bruker	iDiscover/iExplorer V5.3
Alcohol Etílico 95% desnaturalizado	Difractómetro D4 ENDEAVOR de Bruker	QUANTAX EDS V1.9
Moldes de Briquetas	Evaporador JEOL JEE-4X	DIFFRAC.EVA V6.0
Vaselina		
Lijas circulares de grano 80, 500 y 1200		

Anexo 1.1: Listado de insumos utilizados para la preparación de briquetas, equipos utilizados en técnicas analíticas y software para análisis de datos según técnica.

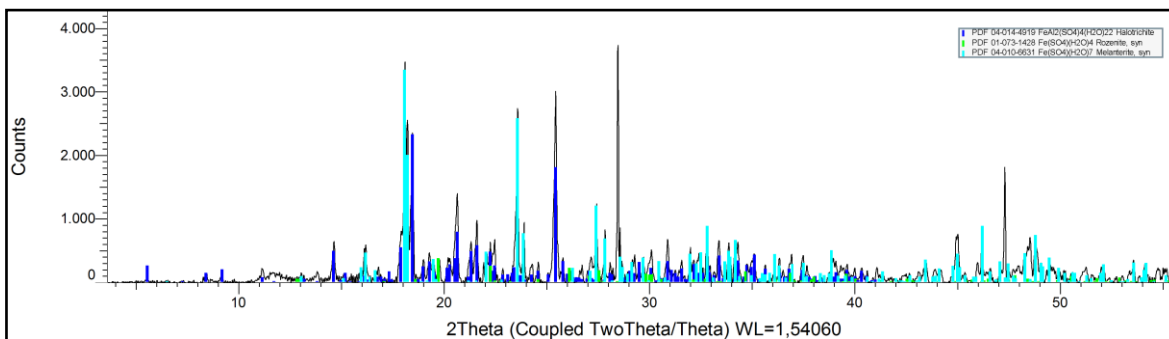
ANEXO 2: DIFRACTOGRAMAS DE MUESTRAS.



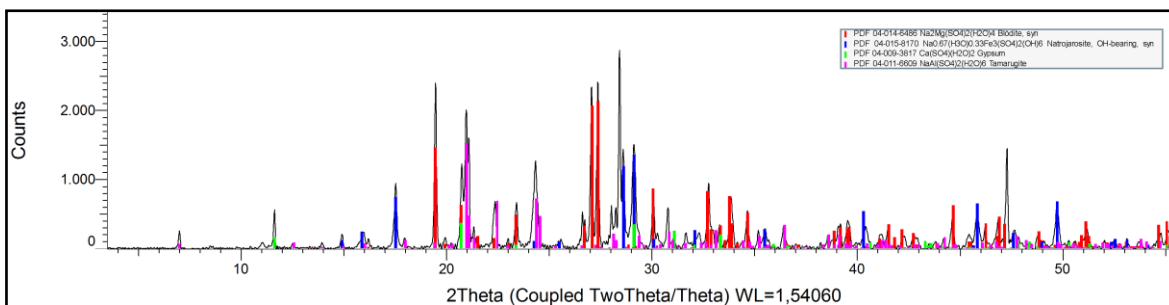
Anexo 2.1: Difractograma de M-02.



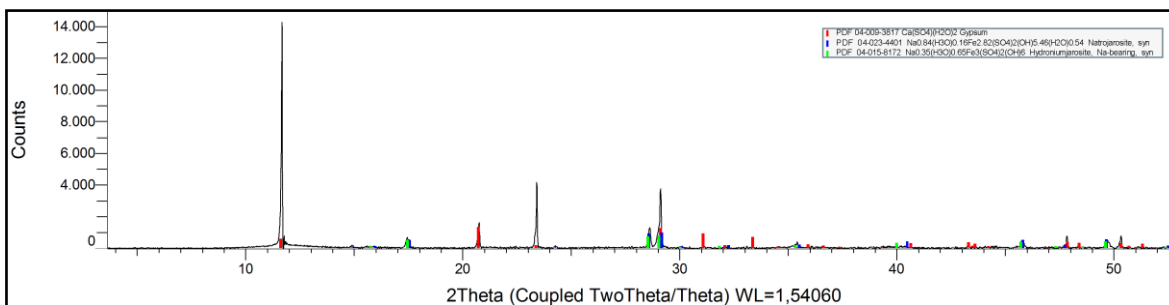
Anexo 2.2: Difractograma de M-03.



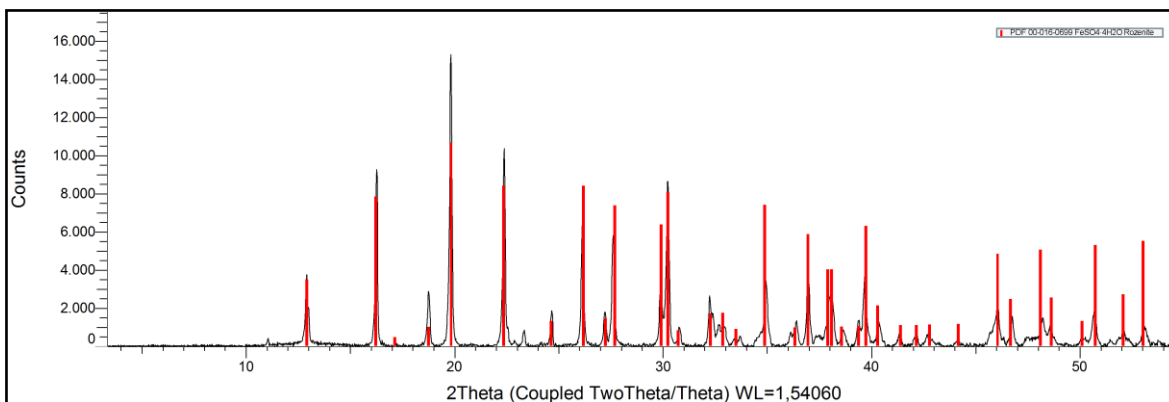
Anexo 2.3: Difractograma de M-04.



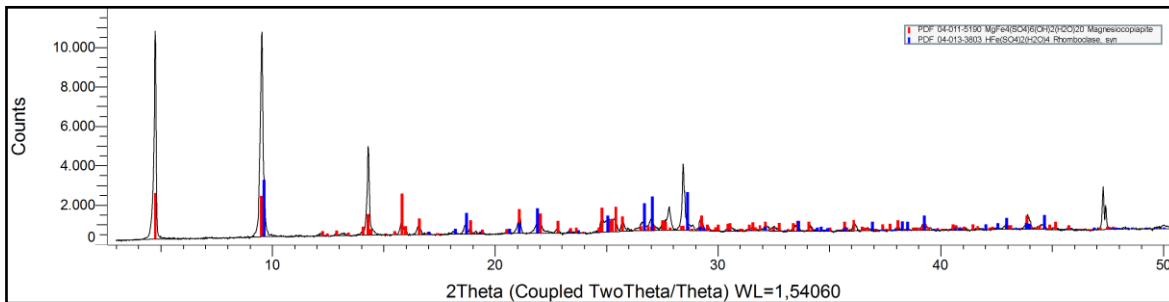
Anexo 2.4: Difractograma de M-05.



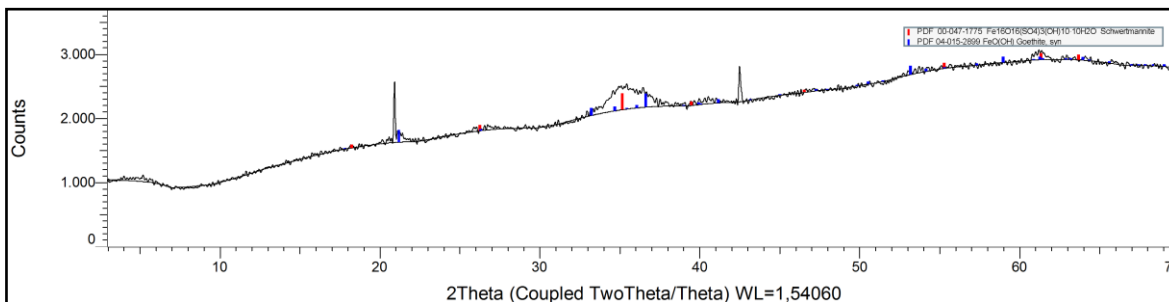
Anexo 2.5: Difractograma de M-6.



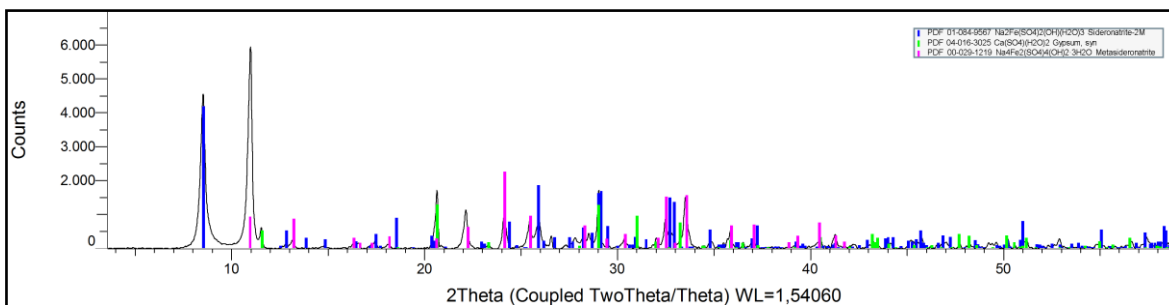
Anexo 2.6: Difractograma de M-07.



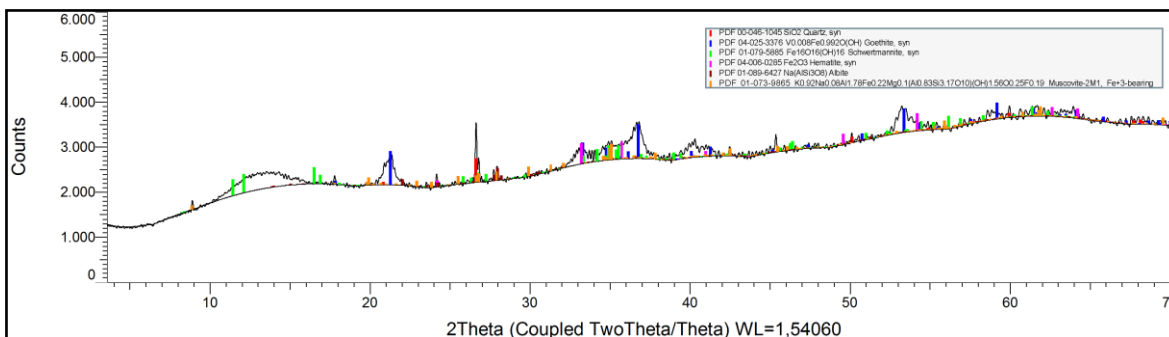
Anexo 2.7: Difractograma de M-08.



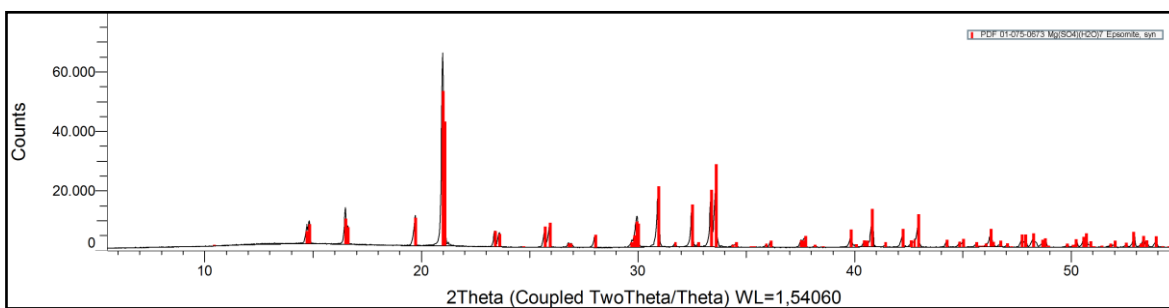
Anexo 2.8: Difractograma de M-09.



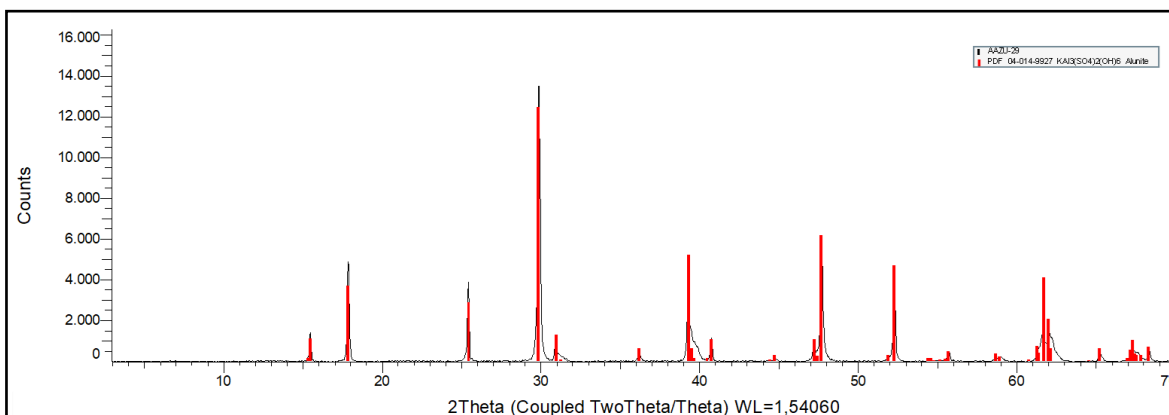
Anexo 2.9: Difractograma de M-10.



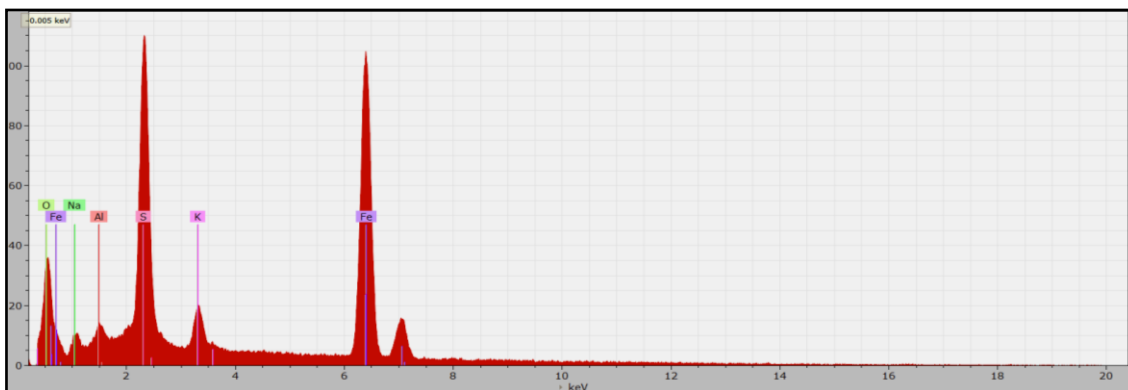
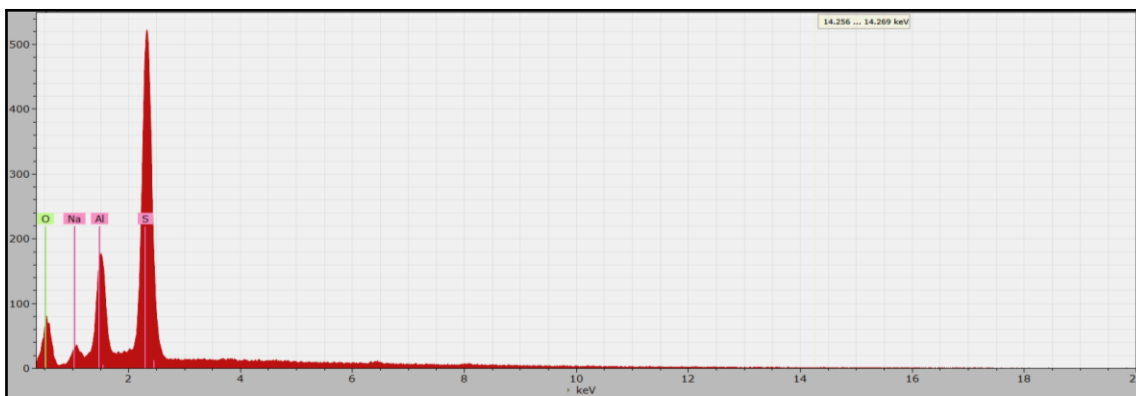
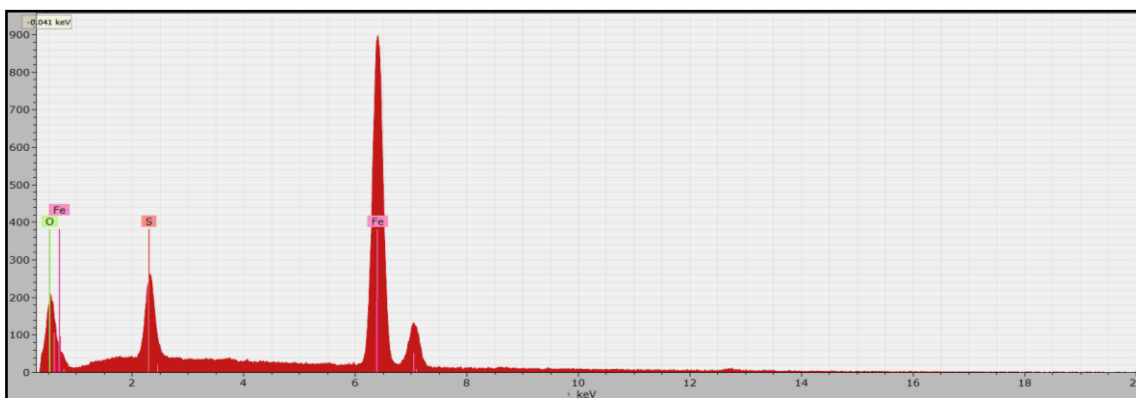
Anexo 2.10: Difractograma de M-13.

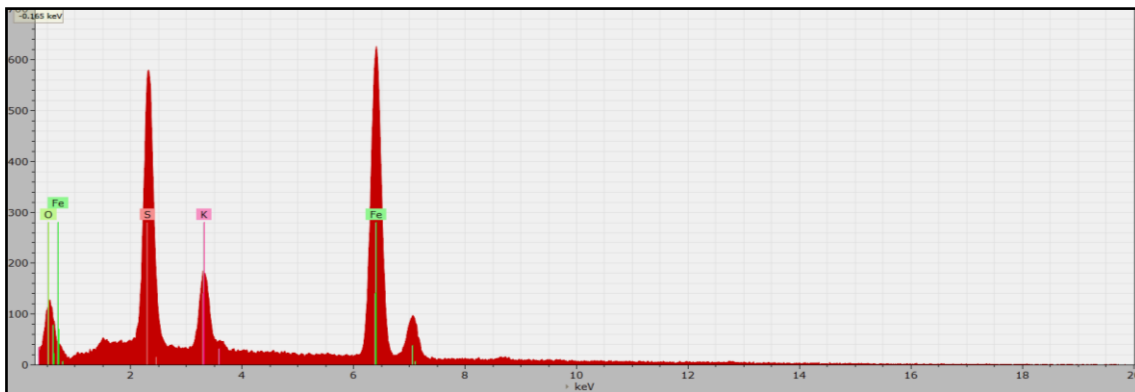


Anexo 2.11: Difractograma de M-17.

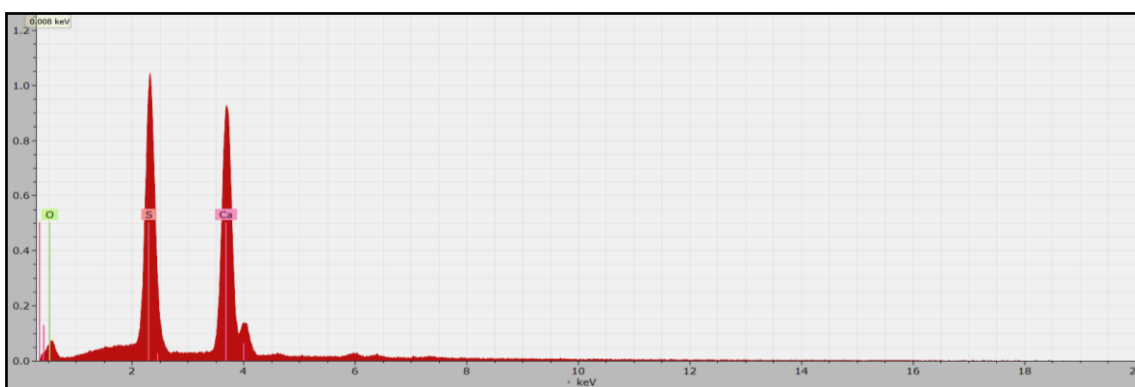


Anexo 2.12: Difractograma de M-18.

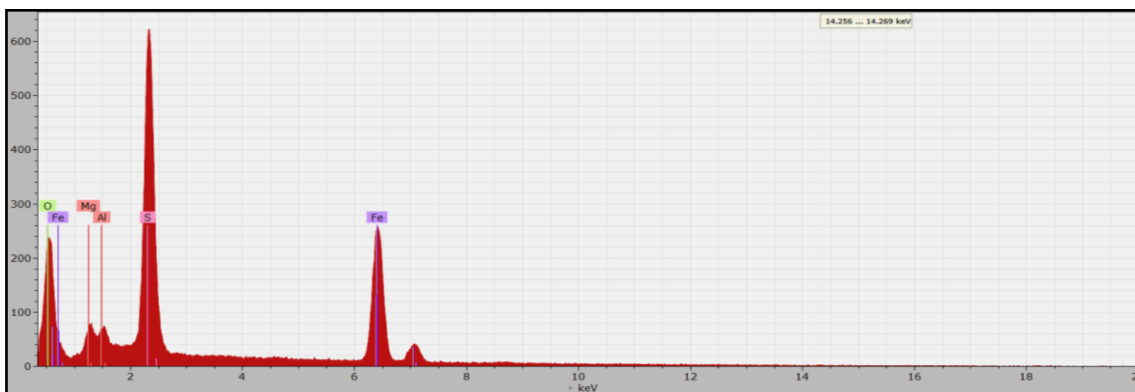
ANEXO 3: ESPECTROS EDS**Anexo 3.1: Espectro de natrojarosita (M-05).****Anexo 3.2: Espectro de tamarugita (M-05).****Anexo 3.3: Espectro de hidroniojarosita (M-06).**



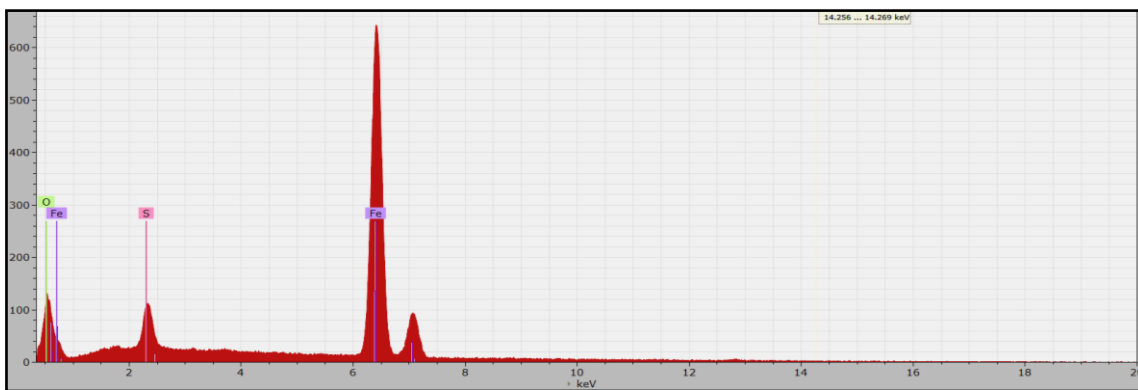
Anexo 3.4: Espectro de jarosita (M-06).



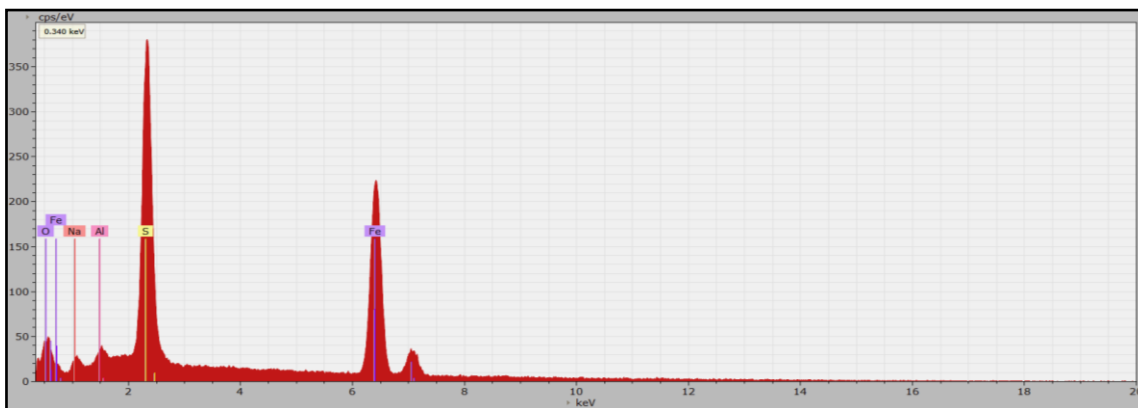
Anexo 3.5: Espectro de sulfato de Ca (Anhidrita/Yeso, M-06).



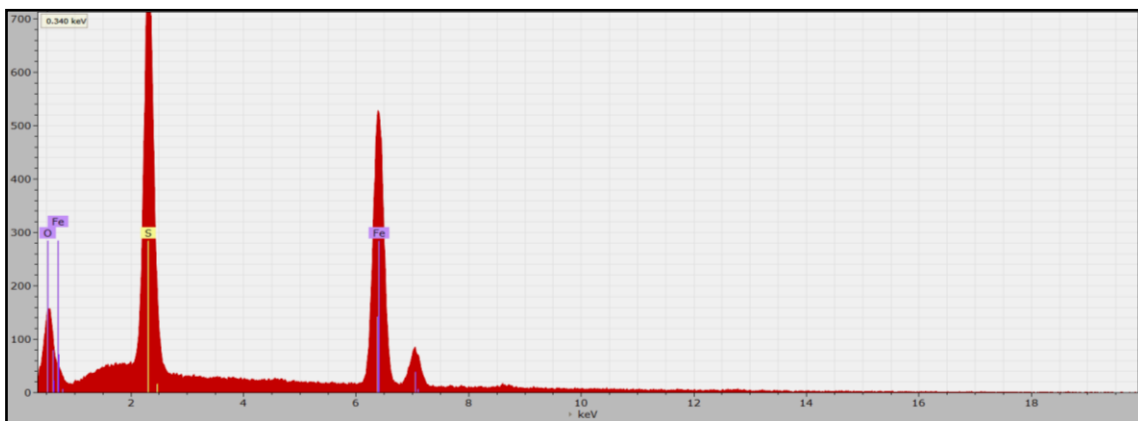
Anexo 3.6: Espectro de magnesiocopiapita (M-08).



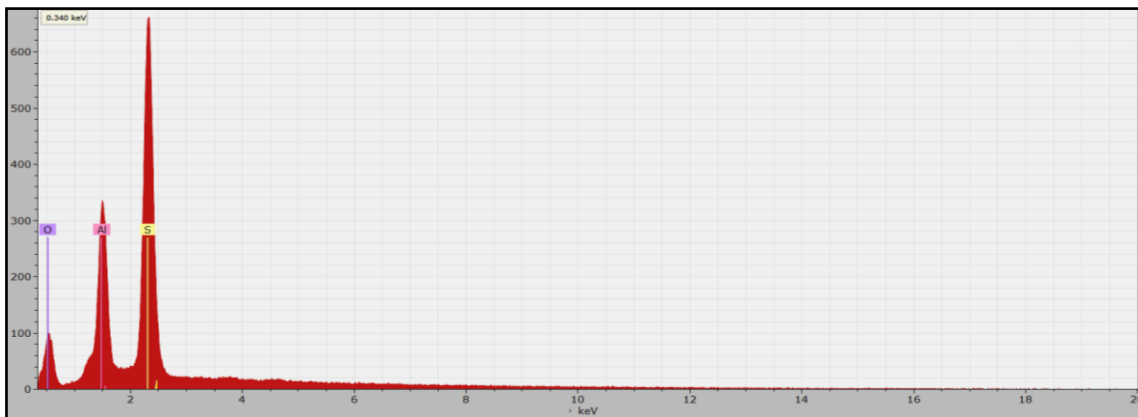
Anexo 3.7: Espectro de schwertmannita (M-09).



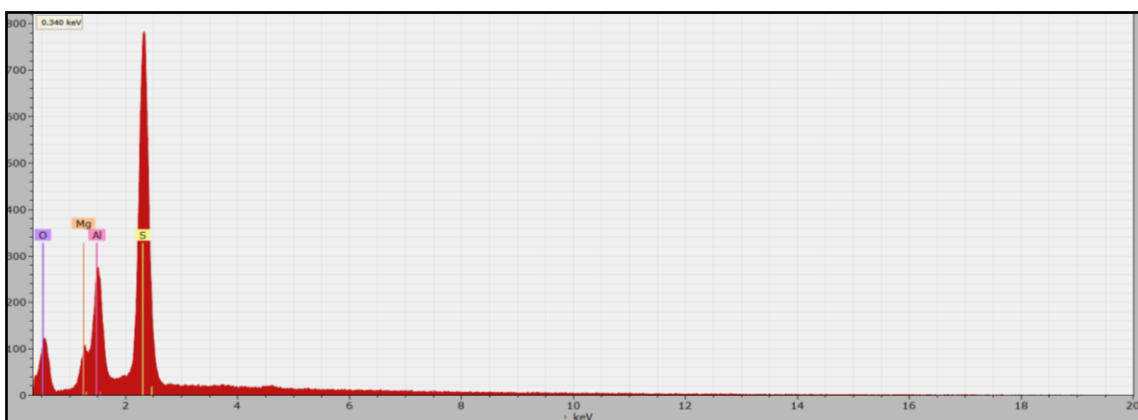
Anexo 3.8: Espectro de sideronatrite (M-10).



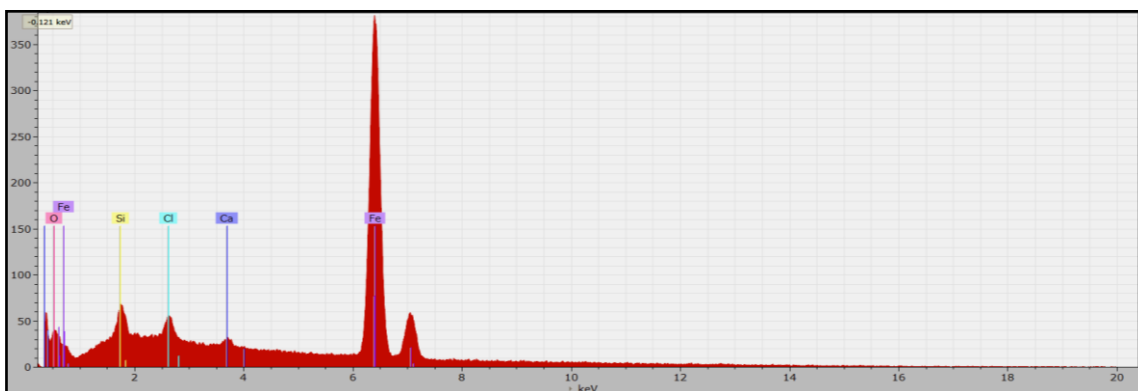
Anexo 3.9: Espectro de melanterita (M-11).



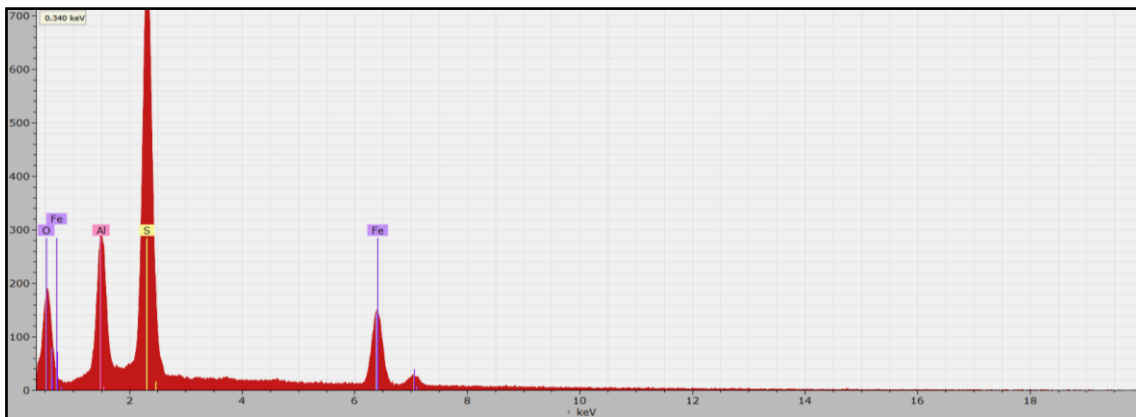
Anexo 3.10: Espectro de alunógeno (M-12).



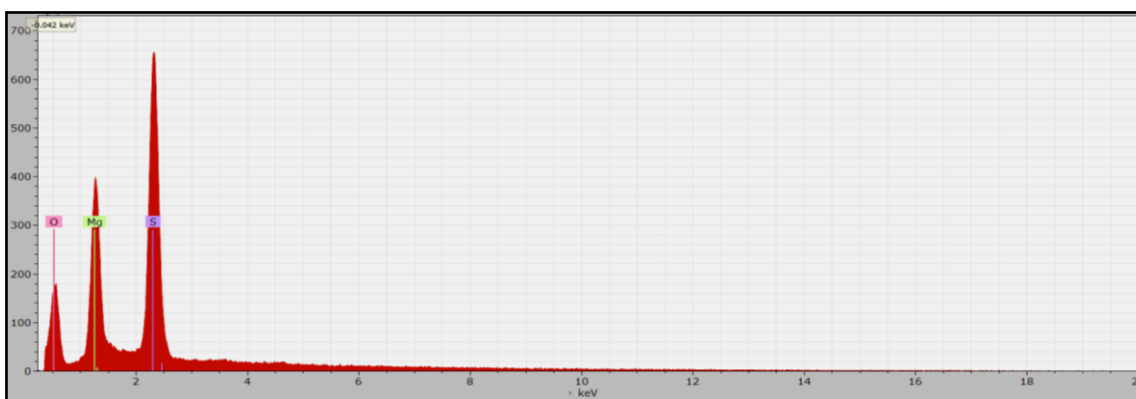
Anexo 3.11: Espectro de pickeringita (M-12).



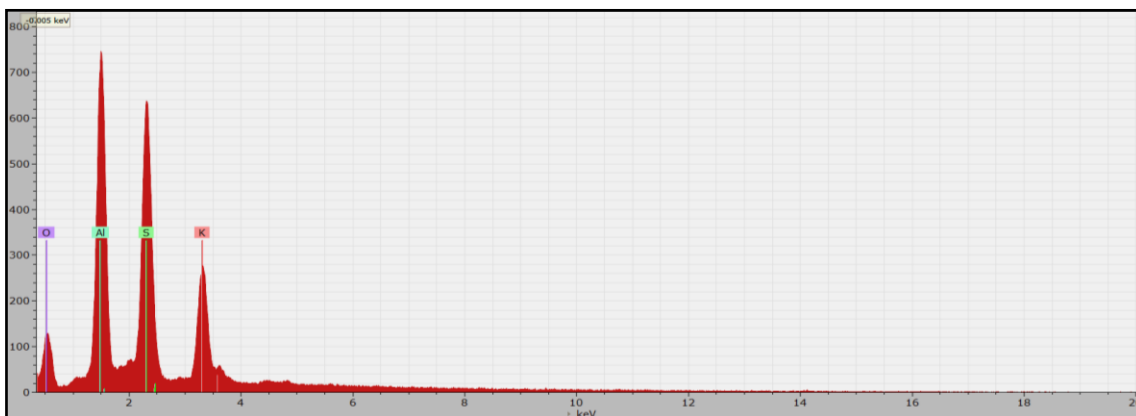
Anexo 3.12: Espectro de goethita (M-13).



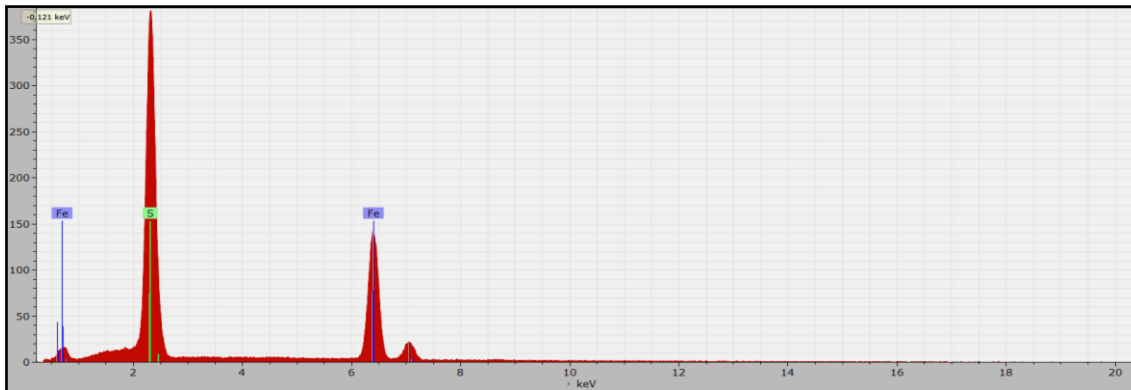
Anexo 3.13: Espectro de halotrichita (M-16).



Anexo 3.14: Espectro de epsomita (M-17).



Anexo 3.15: Espectro de alunite (M-18).



Anexo 3.16: Espectro de pirita.