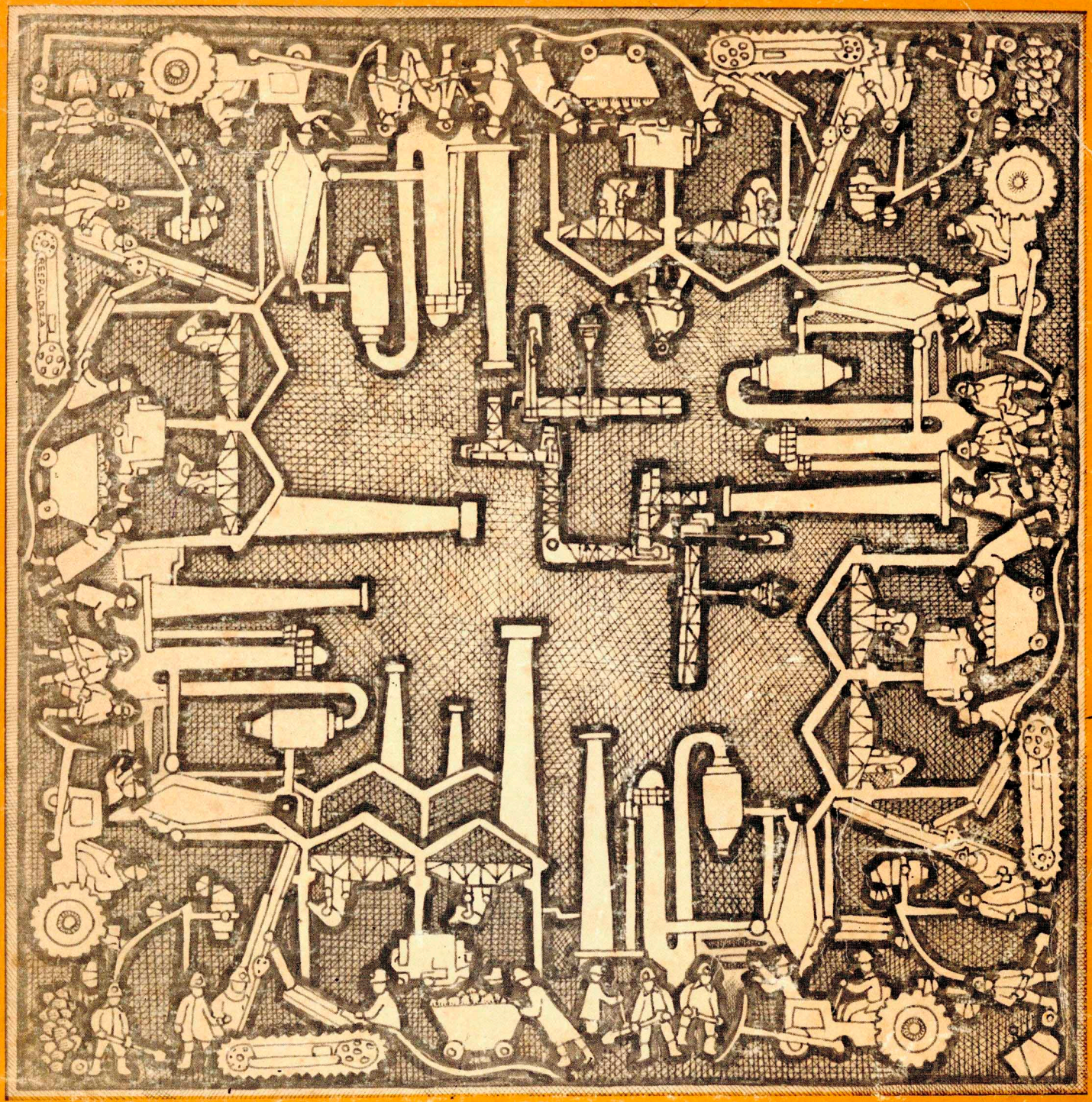


ACEM

REVISTA DEL
INSTITUTO CIENTIFICO
Y TECNOLOGICO MINERO
No. 3 AÑO 1977
SECTOR ENERGIA Y MINAS
LIMA – PERU

El Instituto Científico y Tecnológico Minero, (INCITEMI), fue creado por Decreto Ley No. 18880 (Ley General de Minería). Es una persona jurídica de derecho público interno y posee autonomía administrativa y económica. Su finalidad es: el fomento, promoción y conducción de investigaciones científicas y tecnológicas aplicadas a la industria minera; la promoción y desarrollo de actividades de normalización técnica; la elaboración de estudios y proyectos; la prestación de servicios tecnológicos y la promoción de los recursos humanos necesarios para la investigación científica y tecnológica.

Malecón Balta 758
Lima 18 – Perú

COMITE DE SELECCION DE TRABAJOS
Ing. César Sotillo
Ing. Henry Walqui
Ing. Norman Castillo

COORDINACION GENERAL DE EDICION Y PUBLICACION
Unidad de Documentación e Información Técnica

IMPRESION:
Servicio de Copias S.C.R. Ltda.
Pachacútec 915 - Jesús María
telf. 242343

INCEMMET
BIENES CULTURALES
54.81033756
INVENTARIO 1996

GESEPI S.R.L.
INVENTARIO
2003

INVENTARIO 1997

CITEM

REVISTA DEL
INSTITUTO CIENTIFICO Y
TECNOLOGICO MINERO

INDICE GENERAL

Editorial: Unidad de Documentación e Información Técnica - INCITEMI . . .

1.– Edades K–Ar de los principales eventos geológicos de Cerro Verde.
Por: Ing. Flavio Estrada Ch. - INCITEMI . . . . . .

2.– Nuevos aspectos acerca del Yacimiento de Colquijirca
Por: R. W. Lehne . . . . . .

3. Estimación óptima de bloques de explotación mediante la técnica del Krigeage
Por: Ing. Mario Bendezú Ch. . . . . .

4.– Oxígeno en las soluciones Iónicas líquidas
Por: Dr. Andrés Block Bolten . . . . . .

5.– Pautas para la utilización de Microorganismos en Lixiviación
Por : Ing. Luis Moscoso Y. - INCITEMI . . . . . .

6. La Tostación
Por: Ing. José Vidalón G. - INCITEMI . . . . . .

7.– Solución Numerica de Ecuaciones de Equilibrio
Por: Ing. Diógenes Uceda - MINERO PERU . . . . . .

Curriculum profesional de nuestros colaboradores

EDITORIAL

El Instituto Científico y Tecnológico Minero (INCITEMI) pone a disposición de los profesionales interesados, el tercer número de su Publicación Anual CITEM (Ciencia y Tecnología Minera) cuyo objetivo fundamental es divulgar trabajos de alto nivel científico o tecnológico relacionados a la problemática minera, propiciando el conocimiento y la aplicación de tecnologías adaptables a la realidad del país.

El Instituto, con el fin de darle mayor impulso a la Investigación Científica y Tecnológica Minero- Metalúrgica, durante el año 1977, ha priorizado a la Capacitación Permanente como Actividad fundamental dentro de las tareas del año, capacitación en el país o en el extranjero no sólo de los profesionales del INCITEMI sino también capacitación de los profesionales de las instituciones y empresas del Sub-sector. De otro lado, ha estado empeñado en la identificación de los profesionales mineros del país con la finalidad de conocer el potencial humano capacitado en el Campo Minero y brindarle la Información Científica y Tecnológica que requiera con el fin de despertarle el interés por la Investiga - ción.

Paralelamente a las actividades mencionadas, el INCITEMI ha continuado en el desarrollo de investigaciones tales como el estudio de la hidrometalurgia del cobre mediante lixiviación bacterial, la desarsenización de los concentrados de cobre con alto contenido de arsénico, la metalurgia de la plata, etc. Así mismo, ha impulsado la Prestación de Servicios a la Minería, porque pensamos que la Minería requiere de servicios inmediatos que contribuyan a la solución de sus problemas, habiéndose efectuado estudios de estabilidad de taludes en minas a cielo abierto, sostenimiento en minas subterráneas, servicios de información técnica dirigidos a la minería, etc.

Los trabajos que publicamos en el presente número son fruto de nuestras experiencias vividas y del esfuerzo contínuo realizado por investigadores que bajo los auspicios del INCITEMI están contribuyendo al desarrollo de nuestra Tecnología.

Finalmente, queremos aprovechar la oportunidad para hacer una invocación a los profesionales mineros del país manifestándoles que el INCITEMI tiene las puertas abiertas para toda sugerencia que contribuya al desarrollo de nuestra minería y de nuestro país.

OFICINA DE DOCUMENTACION
E INFORMACION TECNICA

EDADES K-Ar DE LOS PRINCIPALES EVENTOS GEOLOGICOS DE CERRO VERDE

RESUMEN

En este trabajo se muestra y discute los primeros resultados de los análisis radiométricos K–Ar efectuados en biotitas correspondientes a los principales eventos geológicos de Cerro Verde. Estos tuvieron lugar en un período comprendido entre los 76 y 56 millones de años. Se ha obtenido un valor de 56.9 ± 1.9 millones de años en biotita secundaria de la alteración potásica, este valor guarda íntima relación con la edad obtenida para el pórfido dacítico (58.3 ± 2.4 m.a.), granodiorita Tiabaya (56.8 ± 2.0 m.a.) granodiorita Yarabamba (58.9 ± 2.0 m.a.), rocas asociadas a la mineralización del depósito.

Ing. FLAVIO ESTRADA CH. *

* Geólogo encargado de las Investigaciones Metalogenéticas del INCITEMI.

En la presente serie de trabajos sobre edades K–Ar, de los principales eventos geológicos de los pórfidos del Sur del Perú, se trata de presentar toda la información hasta ahora disponible sobre este rubro, en la forma secuencial cronológica y metodológica, como originalmente se plantearon estos programas sobre datación radiométrica en el Sur del Perú. Se muestra también, como los resultados han determinado los pasos subsiguientes, e igualmente, lo que éstos nos plantean para el futuro.

Los resultados aquí mostrados, servirán de punto de partida, comparación y discusión con relación a otros de similar naturaleza que se obtengan posteriormente.

Como podrá apreciarse, algunos datos de las muestras datadas no han podido incluir la información complementaria, pero sí pudo conservarse el dato más importante como es la edad.

Gran parte de la información de campo y datos analíticos han sido tomados del trabajo de tesis del suscrito "Estudio Geológico y Edades Radiométricas en los Alrededores de Cerro Verde", realizado como resultado de los trabajos geológicos de campo ejecutados para la concesionaria de Cerro Verde, Andes del Perú (Anaconda), durante los años 1968-1970.

Introducción y Marco Geológico

El Yacimiento de Cerro Verde está ubicado en el distrito de Uchumayo, provincia y departamento de Arequipa, a 24 Km. al Sur Oeste de la ciudad de Arequipa, alrededor de las coordenadas geográficas 71° 34' de longitud Oeste y 16°33' de latitud Sur, a una elevación de 2,650 m.s.n.m. (Ver fig. No. 1)

En este artículo se describe el proceso de datación radiométrica K–Ar de los principales eventos geológicos de Cerro Verde, uno de los yacimientos del tipo pórfido de cobre más importante del Perú.

El gneis de Cerro Verde es la roca basal del área de la región Sur del Perú, sobre esta roca y mediante superficie discordante de erosión están los conglomerados y brechas Tinajones de edad Pre-Jurásico Inferior. Sobre esta roca y en discordancia, yace una secuencia de flujos y brechas volcánicas andesíticas intercalados con algunos horizontes sedimentarios principalmente calizas, correspondientes a la formación Chocolate. Una secuencia de calizas de la formación Socosani de edad Jurásico Medio, sobreyace a la formación Chocolate.Sobre la anterior formación yace un miembro del grupo Yura de edad Jurásico Superior, compuesto por cuarcitas intercaladas con lutitas, calizas y pizarras, que constituyen la última formación mesozoica que aflora en el área de Cerro Verde.

La anterior secuencia es intruída por diques, plutones y stocks de composiciones que varían de dioríitica a granítica. El evento de mineralización-alteración hidrotermal, brechas hidrotermales, está relacionado con el emplazamiento de los stocks pórfido dacítico-monzonita cuarcífera. Por dataciones radiométricas efectuadas, materia del presente trabajo, estos eventos tuvieron lugar en un período comprendido entre 76-56 millones de años.

Remanentes de cenizas, arena e ignimbritas volcánicas, constituyen el último evento geológico del área estudiada (Ver figura No. 2).

Datación Radiométrica

Las determinaciones K–Ar han sido efectuadas por Geochron Laboratories Inc. en Cambridge, Massachusetts, U.S.A. El proceso analítico de análisis utilizado, es el que se muestra en el diagrama esquemático de la Fig. No. 3.

La colección de las muestras de campo para análisis isotópicos han sido cuidadosamente seleccionadas, después de detallados estudios geológicos de campo. Se han efectuado estudios microscópicos petro - mineralógicos con la finalidad de verificar los eventos a determinar.

Generalidades del método K–Ar

Este método está basado en la variación natural de un isótopo radioactivo en relación a formas estables, en este caso se trata del isótopo Ar 40 como elemento inestable con relación al K 40 en forma estable. El potasio se encuentra en mayor proporción en la biotita, y en menores cantidades en la hornblenda y el feldespato potásico, se ha utilizado el primero por ser de mayor ocurrencia y facilidad de extracción.

Evaluación del método K–Ar y fuentes de error

Los resultados obtenidos de mediciones radiométricas están sujetos a consideraciones de carácter geológico y deben ser evaluados teniendo en consideración los siguientes factores :

a) Comparación directa

1. por varias determinaciones de la misma

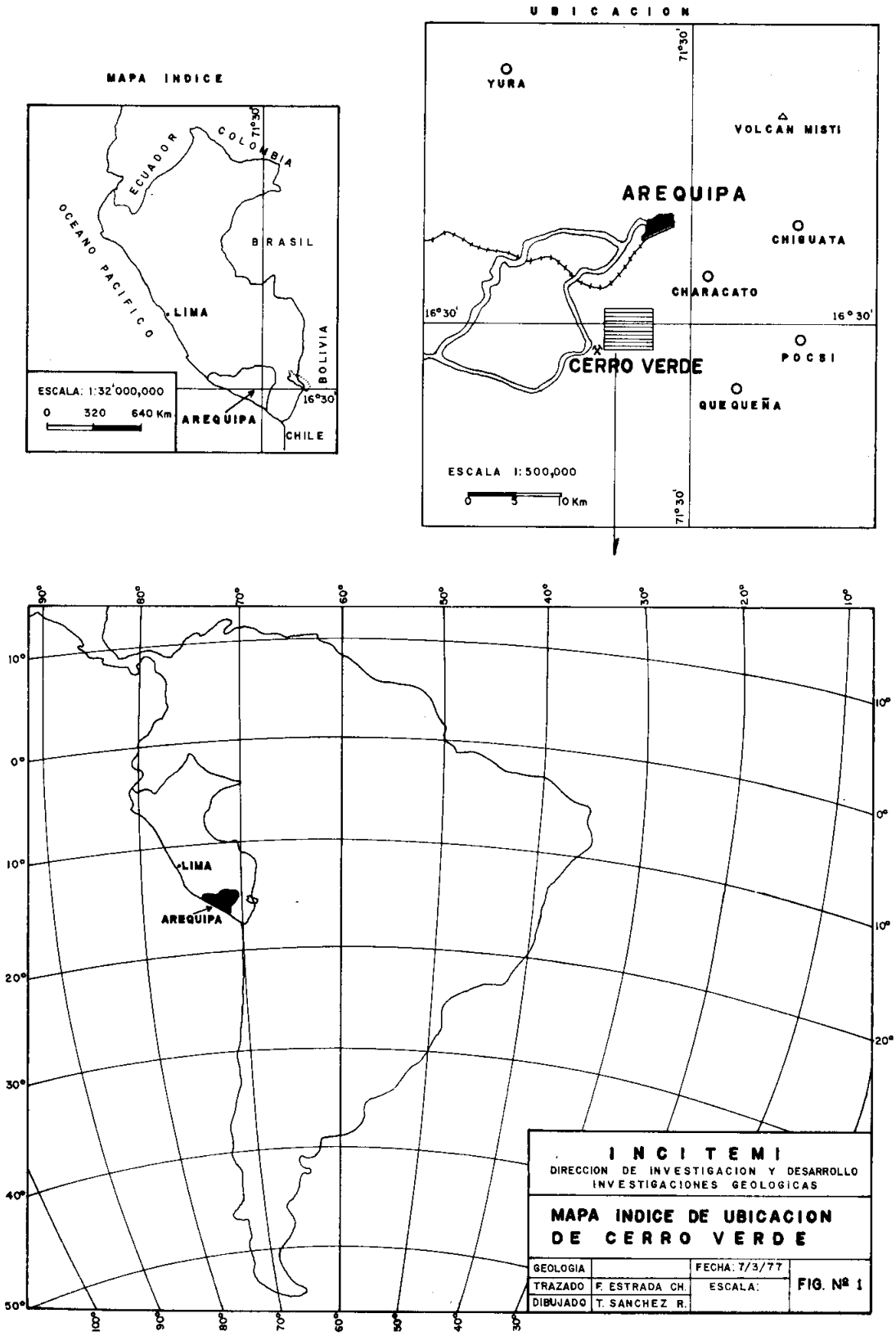
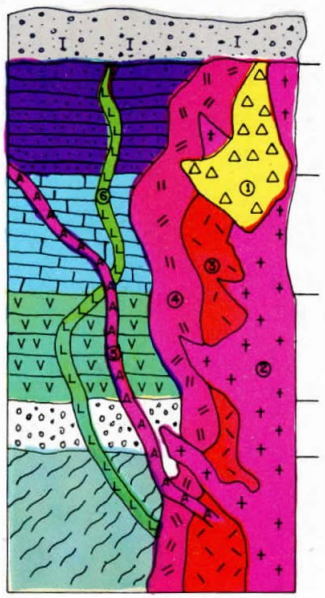

MAPA INDICE
ECUADOR
COLOMBIA
71°30'
BRASIL
OCEANO PACIFICO
LIMA
BOLIVIA
ESCALA: 1:32'000,000
0 320 640 Km
AREQUIPA
16°30'
CHILE
UBICACION
YURA
VOLCAN MISTI
AREQUIPA
CHIGUATA
CHARACATO
16°30'
CERRO VERDE
POCSI
QUEQUEÑA
ESCALA 1:500,000
0 5 10 Km
90°
80°
70°
60°
50°
40°
30°
20°
10°
0°
LIMA
AREQUIPA
INCITEMI
DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
INVESTIGACIONES GEOLOGICAS
MAPA INDICE DE UBICACION
DE CERRO VERDE
GEOLOGIA
TRAZADO F. ESTRADA CH.
DIBUJADO T. SANCHEZ R.
FECHA: 7/3/77
ESCALA:
FIG. Nº 1

FIG. Nº 2.— COLUMNA GEOLOGICA GENERALIZADA DE CERRO VERDE



EDAD	DESCRIPCION
Cuaternario. Rec. Terc. - Cuater.	Ceniza, arena volcánica, ignimbritas, material aluvial
Jurásico Superior	Cuarcitas y areniscas con algunas intercalaciones de caliza, lutitas
Jurásico Medio e Inferior	Calizas intercalado con algunos estratos calcáreos con lamelibranquios, calizas pizarrosas
Jurásico Inferior	Interestratificación de caliza silicificada con flujos y brechas volcánicas tipo andesítico, cuarcitas pizarrosas y lutitas
Pre - Jurasico Inferior	Clastos angulosos y redondeados de gneis bandeado, granito gneisico, pegmatita, cuarzo, matriz mayormente clástica
Pre - Cámbrico	Gneis con bandas claras de feldespato potásico y cuarzo; y bandas obscuras de biotita y otros minerales obscuros

INCITEMI - METALOGENIA - FECHA, DIC. 1976

1 Brecha Hidrotermal (Proceso alteración - mineralización)
2 Pórfido Dacitico - Monzonitico Cuarcifero - Granito
3 Granodiorita Tiabaya
4 Granodiorita Yarabamba
5 Diques de tipo andesítico - Pórfido Cuarcífero
6 Diques de tipo Lamprofídico

Lámina Nº 2

undiad
2. por varias determinaciones de diferentes minerales en la misma unidad
3. por diferentes métodos en la misma unidad.

b) Comparación indirecta
1. controles estratigráficos
2. controles paleontológicos
3. relaciones de intrusión

DIAGRAMA ESQUEMATICO PARA ANALISIS K— Ar.

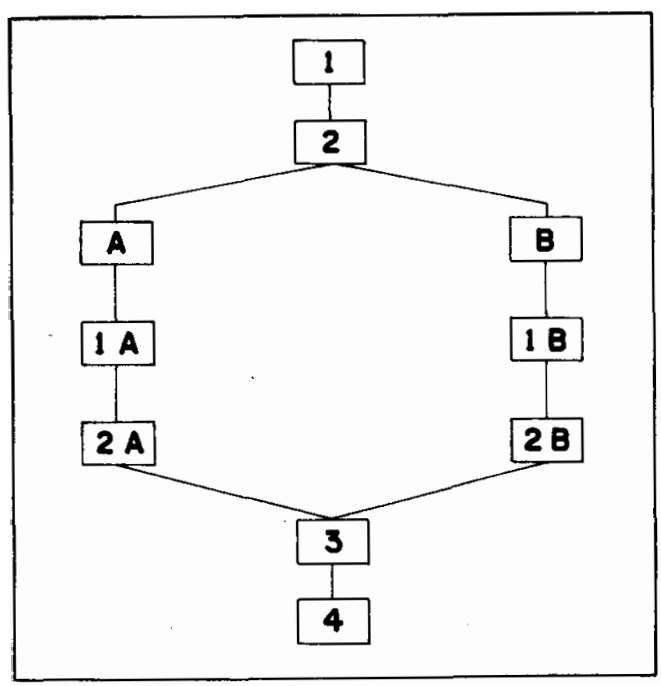


Fig. No. 3

Diagrama esquemático para análisis K–Ar. 1, selección de muestra. 2, preparación - separación de mineral o separación de la roca entera. A, Análisis de argón que comprende: 1A, extracción del gas, 2A, espectrometría de masa. B, análisis de potasio que comprende: 1B, solución o preparación de la muestra; 2B, determinación fotocalorimétrica, dilución isotópica, etc. 3, cálculo de edad. 4, evaluación de cálculo.

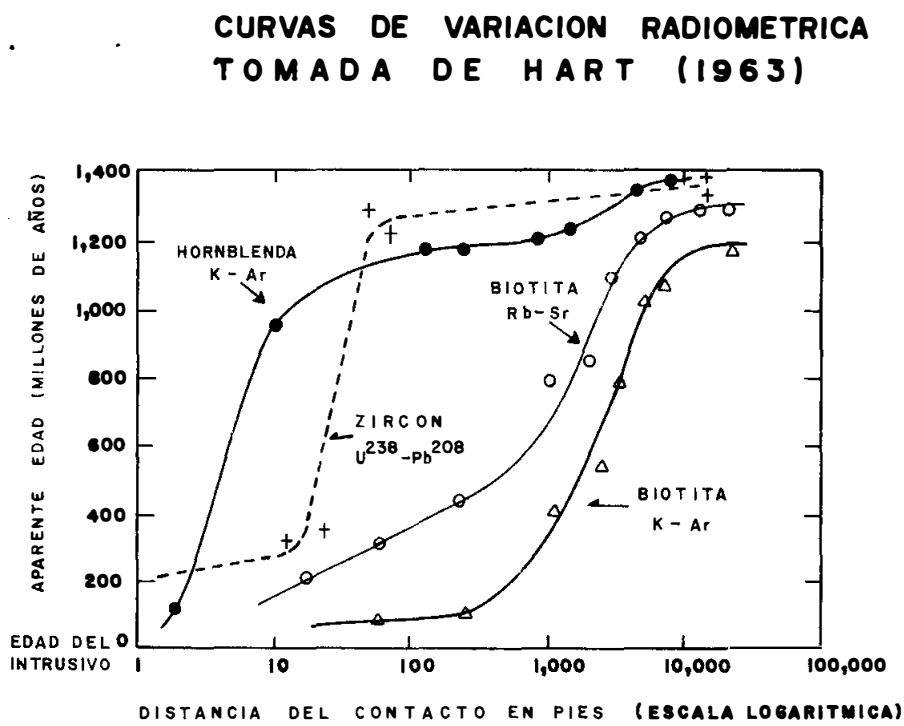
Las situaciones anómalas en el caso de no corresponder a los puntos anteriores, pueden deberse a:

a) Errores de muestreo, asignación geológica o paleontológica incorrecta, errores analíticos.

b) Cuando las edades determinadas son demasiado antiguas, esto puede ser debido a:
   1) que el mineral usado tiene exceso de argón radiogénico,
   2) la roca analizada ha sido contaminada por material más antiguo, que no ha sido completamente asimilado, o
   3) el mineral ha sufrido pérdida de potasio, este último fenómeno muy raro.

c) Cuando las edades determinadas parecen excesivamente jóvenes, pueden ser debidos a:
   1) la poca retención de argón por el mineral analizado,
   2) alteración de la roca y consiguiente pérdida de argón,
   3) enriquecimiento de potasio,
   4) por el recalentamiento después del emplazamiento que se traduce en pérdida de argón radiogénico.

De todas las fuentes de error mencionadas el recalentamiento es considerado como la más común. Recientes trabajos de Hart (1964), Kistler, Bateman y Brannock (1965) demuestran que la pérdida de argón radiogénico debido al recalentamiento de rocas antiguas por intrusivos más jóvenes, es de singular importancia, ya que las rocas antiguas resultan con edades muy reducidas. Señalan, también, que la biotita es particularmente susceptible a efectos termales en las cercanías a un intrusivo y que la edad K–Ar de la biotita de una roca intruída puede ser significativamente más baja, aún a distancias del contacto comparable al ancho de la masa intruyente (ver Fig. No. 4). La intensidad del recalentamiento y con ello la pérdida de Argón radiogénico están en función del ancho de intrusivo y de la distancia de la muestra con respecto al contacto del intrusivo joven.



Fig, No. 4
Curvas de variación radiométrica. Tomada de Hart (1963)

Muestras tomadas para la determinación radiométrica

Se ha tomado ocho muestras de las formaciones descritas anteriormente, para efectuar determinaciones radiométricas en biotita por el método K–Ar:

1) Muestra CV–639 en el gneis bandeado
2) Muestra CV–646 de la matriz biotítica del gnesis brechado
3) Muestra CV–645 de la matriz de conglomerados y brechas
4) Muestra CV–647 de dique lomprofídico
5) Muestra CV–643 granodiorita Yarabamba
6) Muestra CV–640 granodiorita Tiabaya
7) Muestra del pórfido dacítico
8) Muestra de la roca "M"

Las primeras seis muestras han sido tomadas lejos de la influencia de la alteración hidrotermal.

Las determinaciones radiométricas fueron efectuadas para la Compañía Minera Andes del Perú por Geochron Laboratories Inc. en Cambridge, Massachusetts, EE.UU.

Los resultados pueden observarse en las tablas 1 y 2 y en la Fig. No. 5, donde se han ploteado las edades absolutas representadas por el eje menor de un rombo, con sus errores analíticos representados por el eje mayor del rombo.

Para evaluar estos resultados, se ha tenido en cuenta el efecto térmico como fuente de variación de las edades absolutas, produciendo la pérdida de Argón radiogénico a causa de intrusiones posteriores a la roca datada, siendo la biotita particularmente sensible a estos efectos.

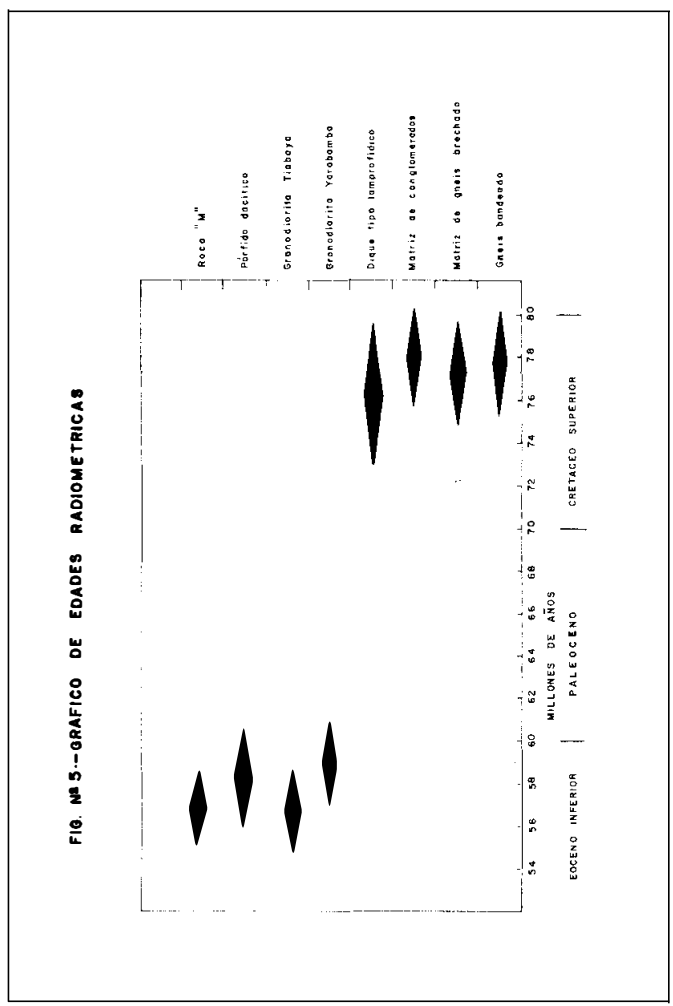


FIG. Nº 5.–GRAFICO DE EDADES RADIOMETRICAS

T A B L A No. 1

Datos analíticos de muestras datadas por el método K–Ar.

Roca	Muestra No.	Mineral	o/oK	o/oAr 40*/Ar 40	Edad M.A.
Gneis bandeado	CV – 639	biotita	7.174	0.817	77.8 ± 2.5
Matriz de gneis brechado	CV – 646	biotita	6.271	0.829	77.3 ± 2.5
Matriz de conglomerado y Bxs.	CV – 645	biotita	7.370	0.860	78.0 ± 2.4
Dique tipo lamprófido	CV – 647	biotita	2.136	0.661	76.2 ± 3.3
Granodiorita Yarabamba	CV – 643	biotita	5.622	0.733	58.9 ± 2.0
Granodiorita Tiabaya	CV – 640	biotita	4.710	0.711	56.8 ± 2.0
Pórfido dacítico		biotita			58.3 ± 2.4
Roca "M"		biotita			56.9 ± 1.9

* Ar = Argón radiogénico

TABLA No. 2

Muestra edades absolutas K–Ar, con edades relativas conteniendo errores constantes; y con secuencia geológica de acuerdo a datos de campo

R o c a	Millones de años reportados por K–Ar. (M.A.)	Edad relativa omitiendo errores constantes (M.A.)	Secuencia geológica
Roca "M"	56.0 ± 1.9		más joven
Pórfido dacítico Monzonítico.	58.3 ± 2.4		
Granodiorita Tiab.	56.8 ± 2.0	56.8 ± 1.4	
Granodiorita Yar.	58.9 ± 2.0	58.9 ± 2.5	
Dique tipo lampro.	76.2 ± 3.3	76.2 ± 2.5	
Gneis brechado	77.3 ± 2.5	77.3 ± 1.7	
Conglomer. y Bxs.	78.0 ± 2.4	78.0 ± 1.6	
Gneis bandeado	77.8 ± 2.5	77.8 ± 1.7	

Discusión de los resultados

Gneis de Charcani :

Los resultados obtenidos, tanto del gneis bandeado de 77.8± 2.5 millones de años como del gneis brechado de 77.3 M.A., son similares teniendo en cuenta el margen de error analítico.

De acuerdo a su posición estratigráfica, el gnesis es la roca basal sobre la que descansa, mediante superficie erosional, el conglomerado Tinajones de edad mínima pre-Jurásica Inferior. Sabemos por estudios geológicos regionales efectuados por Bellido Guevara (1963), Paredes Pacheco (1964), que el gnesis de Charcani tiene una posible edad Pre-Cámbrica o Pre-Devónica por el grado de metamorfismo que presenta esta roca.

En consecuencia la edad de 77 millones de años se puede interpretar como un efecto térmico posterior a la formación original del gneis.

Conglomerados y brechas Tinajones:

La muestra CV–645 correspondiente a la matriz de los conglomerados y brechas, nos da una edad de 78.0 ± 2.4 M.A., también similar a las anteriores.

Sabemos que estratigráficamente estos conglomerados se encuentran infrayaciendo a la formación Chocolate del Jurásico Inferior o sea que tiene por lo menos 135 millones de años de antigüedad; por consiguiente, toda esta secuencia ha sido afectada por el mismo efecto térmico al cual ha sido sometido el gneis en una segunda etapa.

Siendo los componentes del conglomerado, fragmentos del gnesis de Charcani, podemos entonces definir por lo menos dos períodos de metamorfismo:

a) Metamorfismo Pre-Devónico o Pre-Cámbrico de carácter regional (o sea el metamorfismo(s) original del gneis),
b) Metamorfismo en el Cretáceo Superior a los 77 millones de años posiblemente de contacto.

Diques lamprofídicos :

La muestra CV–647 tomada de un dique lamprofídico da una edad de 76.2 ± 3.3 M.A., similar a las anteriormente mencionadas considerando el margen de error analítico. Dicho dique no presenta señales del metamorfismo que ha afectado a las formaciones descritas anteriormente; considerándose a este dato radiométrico como la edad original del emplazamiento del dique y la causa de las edades obtenidas en el gneis y los conglomerados, o sea que el emplazamiento del enjambre de estos diques ha producido un efecto termal modificando las proporciones de argón radiogénico en las rocas adyacentes (Ver. Fig. No. 6).

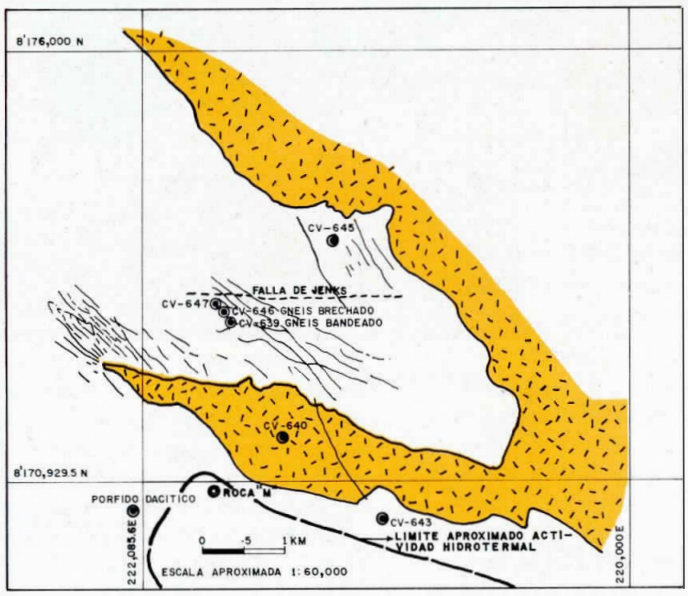


FIG. Nº 6.—DIQUES DE TIPO LAMPROFIDICOS Y DIORITICOS (PRINCIPALMENTE) RELACIONADOS CON LA GRANODIORITA DE TIABAYA—UBICACION DE MUESTRAS

Granodiorita Yarabamba:

La muestra CV–643 da una edad radiométrica de 58.9 ± 2.0 M.A., fue tomada a 300 metros del contacto con la granodiorita Tiabaya, no descartándose la posibilidad que la primera haya sido afectada por efectos termales causados por la intrusión de la granodiorita Tiabaya resultando una edad menor que la original. (Ver Fig. No. 7).

Granodiorita Tiabaya:

Se ha obtenido una edad absoluta de 56.8 ± 2.0 M.A., para una muestra de granodiorita Tiabaya (CV –640) tomada lejos de cualquier contacto con algún intrusivo posterior que hubiese podido tener un efecto modificatorio de su contenido de Argón radiogénico, por lo tanto se considera como una edad bastante exacta para el emplazamiento de esta roca.

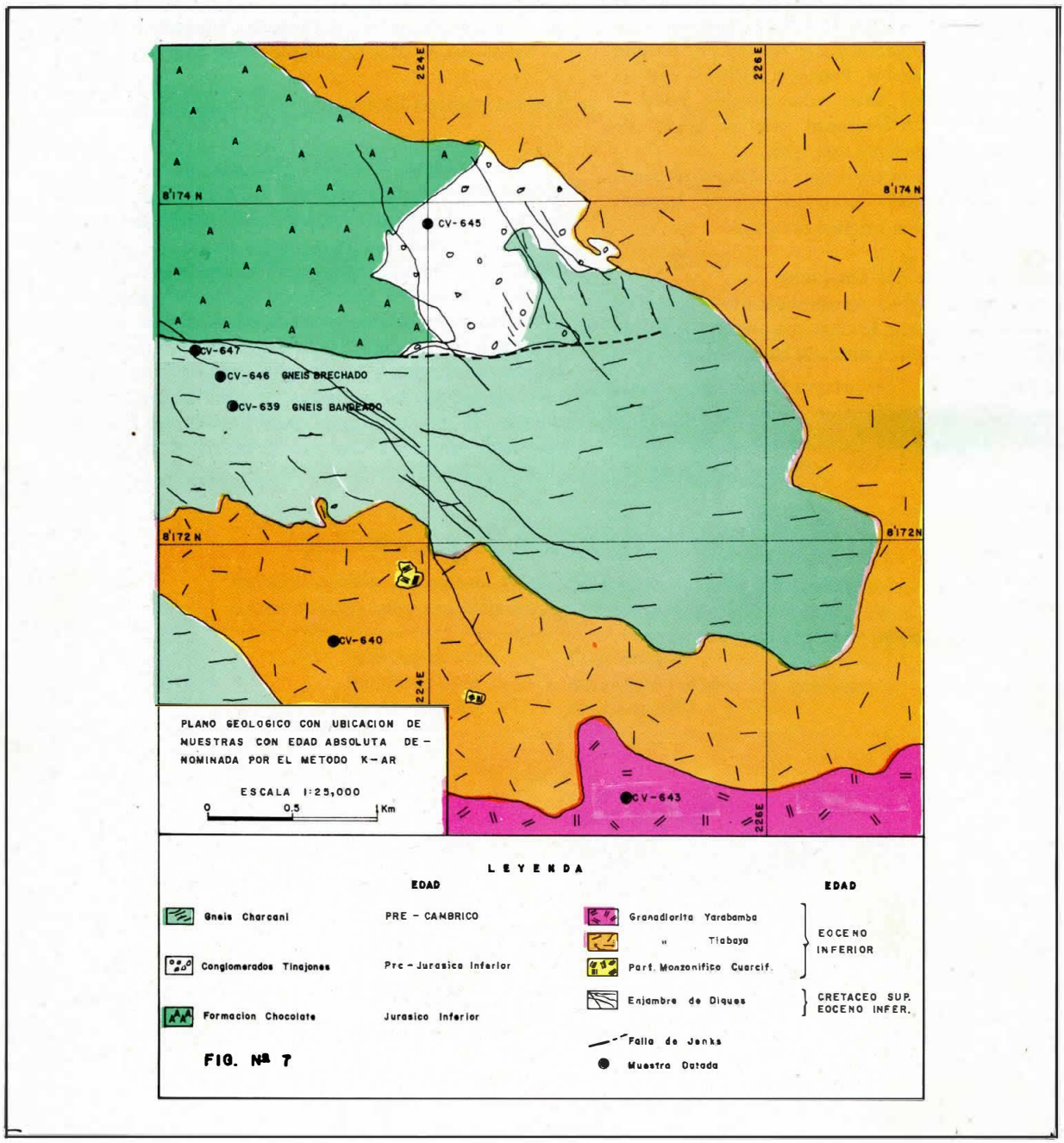


FIG. Nº 7

Pórfido Dacítico:

En el pórfido dacítico se ha datado la biotita fresca y magmática, cuyo análisis arroja una edad de 58.3 ± 2.4 M.A. Por relaciones de campo este stock intruye a la granodiorita Yarabamba y a la granodiorita Tiabaya. Por lo tanto, de acuerdo a su margen de error analítico, se considera esta edad dentro del límite aceptable (Ver Fig. No. 8).

Los procesos de alteración - mineralización de Cerro Verde y Santa Rosa están asociados a este intrusivo.

Roca "M":

Para el análisis de esta roca se ha utilizado la biotita secundaria, cuyo resultado arroja una edad de 56.9 ± 1.9 M.A. En este trabajo se mantiene el nombre de roca "M" aquella roca metasomática compuesta principalmente por biotita, menor feldespato potásico y sericita, minerales constituyentes de la zona de Alteración Potásica de Cerro Verde.

Por razones de campo y mineralógicas, la biotita pertenece a un ambiente hidrotermal o a condiciones tardío magmáticas (Burnham 1962; Hemley y Jones 1964; Meyer y Hemley 1968, Creasey 1966; Gustafson 1975). En cualquiera de ambos casos, representa condiciones posteriores al emplazamiento de los cuerpos intrusivos y está relacionada con la mineralización hipógena de Cerro Verde. Por lo tanto, al margen del error analítico, inferior a las anteriores edades, la edad reportada se considera correcta y representa la edad de uno de los principales eventos de mineralización de Cerro Verde.

Interpretación de los resultados

Como se puede ver en el gráfico de edades radiométricas, estas edades determinan dos grupos bien definidos:

a) un grupo alrededor de 77 millones de años
b) otro alrededor de 57 millones de años.

a) El primer grupo corresponde al intervalo de 76 a 79 M.A. que se considera como de la misma edad, dado el margen de error analítico; proviene de las edades radiométricas obtenidas para el gneis de Charcani, las brechas y conglomerados y los diques lamprofídicos. Estos resultados como se acaba de decir, pueden interpretarse como el efecto metamórfico producido por el emplazamiento de los diques en las formaciones adyacentes. La presencia de hornblenda y biotita autígenas en la matriz de los conglomerados y brechas puede interpretarse como un efecto metamórfico correspondiente al mismo fenómeno.

b) El segundo grupo corresponde al emplazamiento de los principales intrusivos de la región, la granodiorita Yarabamba granodiorita Tiabaya y pórfido Dacítico, de 58.9 ± 2.0, 56.8 ± 2.0 y 58.3 ± 2.4 millones de años respectivamente, considerándose en un grupo debido al margen de error analítico. Se observa igualmente, un decrecimiento de la edad con el incremento de la composición ácida de los intrusivos (Ver Fig. No. 9).

Las relaciones de campo entre los intrusivos y las diferentes formaciones del área de Arequipa, no contradicen estos resultados.

En la Fig. No. 6 se muestra el enjambre de diques, Estos se ramifican del contacto granodiorita Tiabaya con las formaciones adyacentes, pero en unos pocos casos los diques lamprofídicos cortan a la granodiorta.

Por consiguiente, el emplazamiento de los diques se podría consdierar como un proceso contínuo, controlado por un sistema de estructuras NW–SE, que se llevó a cabo antes y después del emplazamiento de la granodiorita Tiabaya.

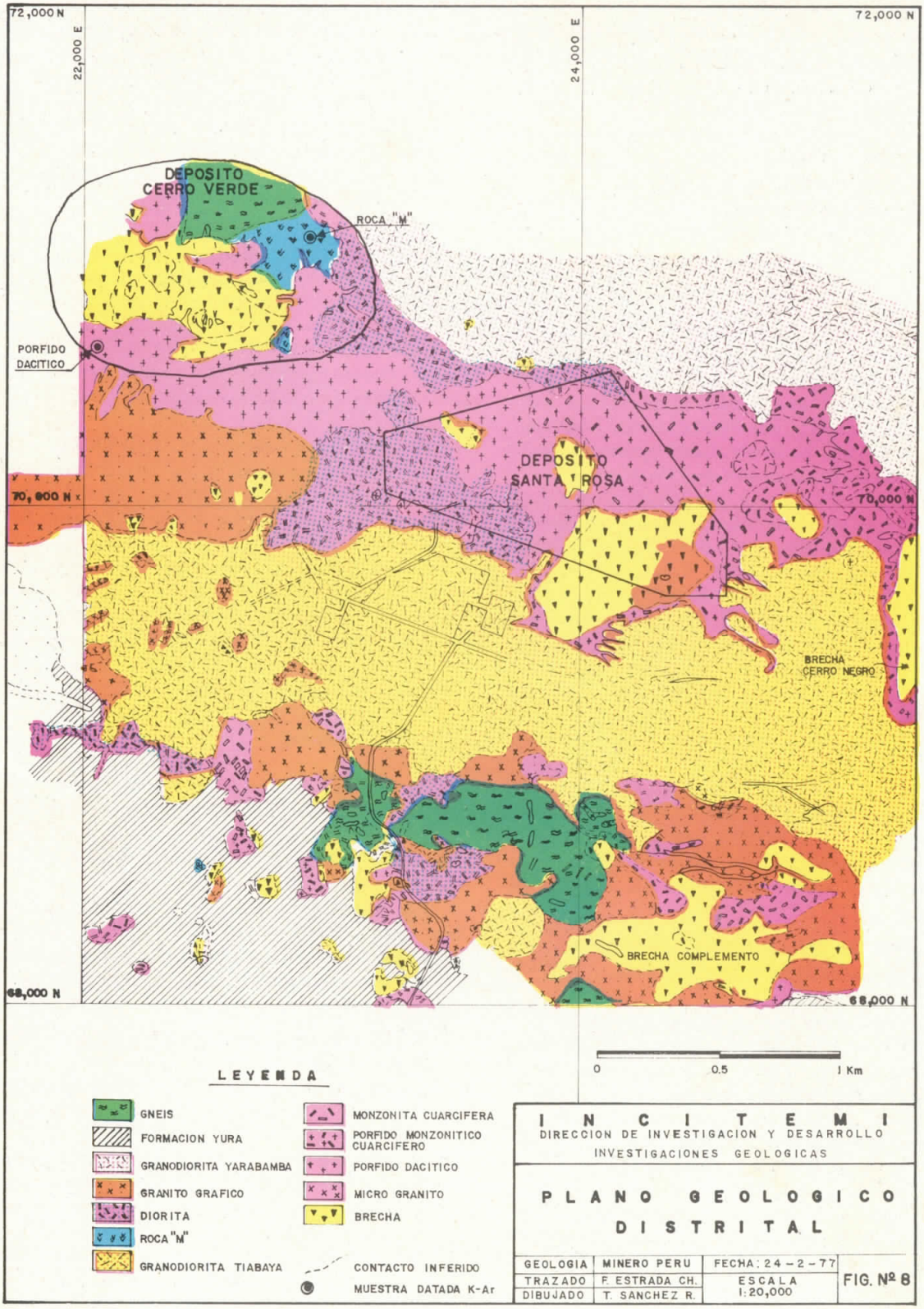
En otro grupo se puede considerar el evento de alteración hidrotermal hipógena, posterior al emplazamiento de los cuerpos intrusivos que en nuestro caso es a partir de los 56.9 ± 1.9 millones de años. Se debe mencionar que no se ha tratado de determinar el período de duración del proceso hidrotermal.

Algunas conclusiones

En realidad, en base a los resultados mostrados, son muchas las conclusiones y usos que pueden arribarse, según el punto de vista o aplicaciones que se quiere dar a estos datos (estructural, metamórfico, tectónico, etc.)

Las principales conclusiones que aquí se describen, están ilustrados en la Fig. No. 10, de la cuál se deducen los principales eventos geológicos; en base a los datos radiométricos (negro) e informaciones de campo (blanco):

a) Metamorfismo(s) original del gneis. Pre-Devónico ó Pre-Cámbrico
b) Brechamiento del gneis, Pre - Cretáceo Superior.
c) Emplazamiento de diques lamprofídicos. Cretáceo Superior.
d) Metamorfismo posiblemente de contacto, producido por el emplazamiento de los diques, afectando las formaciones Pre - Cretásicas del área estudiada. Cretáceo Superior.
e) Intrusión de la granodiorita Yarabamba , granodiorita Tiabaya y Pórfido Dacítico. Eoceno Interior.


72,000 N
22,000 E
24,000 E
72,000 N
DEPOSITO
CERRO VERDE
ROCA "M"
PORFIDO
DACITICO
DEPOSITO
SANTA ROSA
70,800 N
70,000 N
BRECHA
CERRO NEGRO
BRECHA COMPLEMENTO
68,000 N
68,000 N
0
0.5
1 Km
LEYENDA
GNEIS
FORMACION YURA
GRANODIORITA YARABAMBA
GRANITO GRAFICO
DIORITA
ROCA "M"
GRANODIORITA TIABAYA
MONZONITA CUARCIFERA
PORFIDO MONZONITICO CUARCIFERO
PORFIDO DACITICO
MICRO GRANITO
BRECHA
CONTACTO INFERIDO
MUESTRA DATADA K-Ar
I N C I T E M I
DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
INVESTIGACIONES GEOLOGICAS
PLANO GEOLOGICO
DISTRITAL
GEOLOGIA MINERO PERU FECHA: 24-2-77
TRAZADO F. ESTRADA CH. ESCALA 1:20,000
DIBUJADO T. SANCHEZ R.
FIG. Nº 8

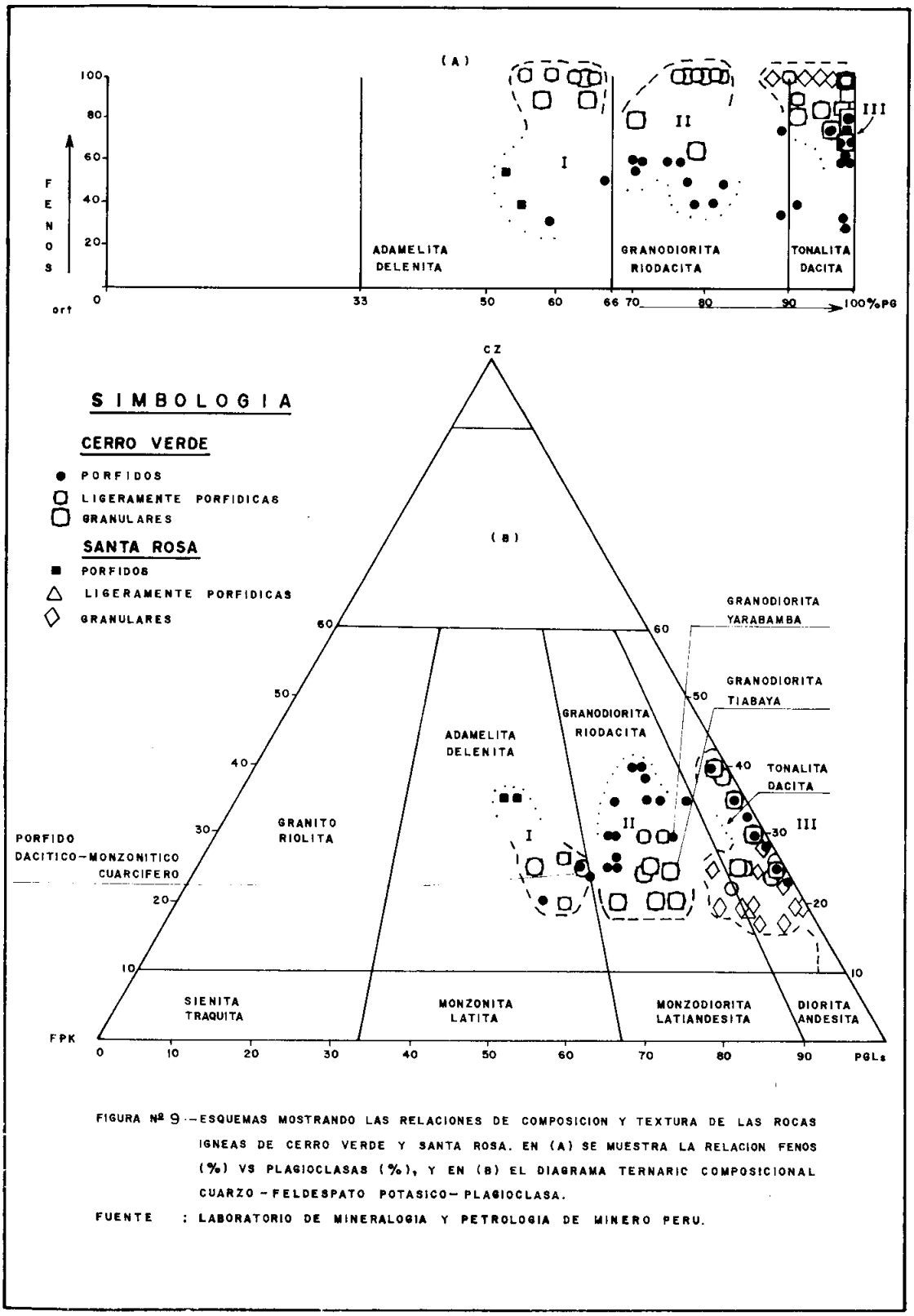
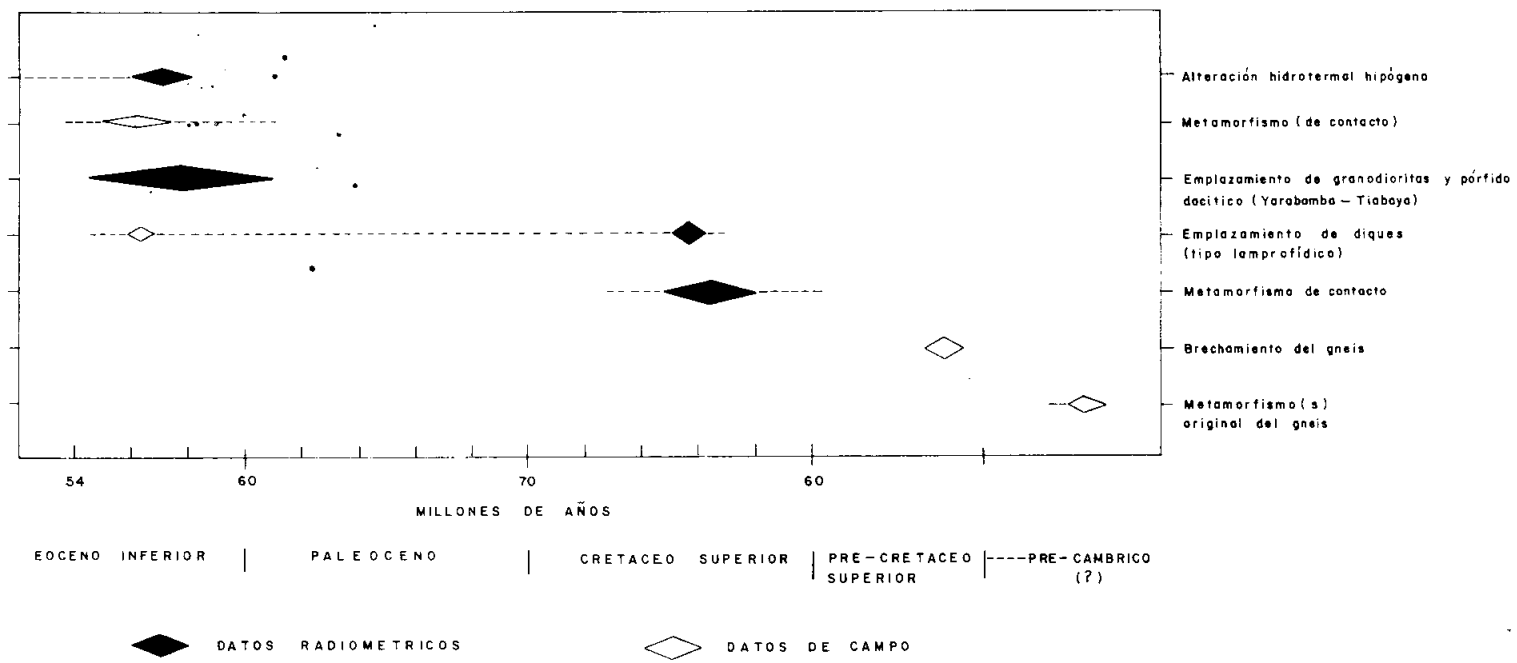


FIGURA Nº 9.-ESQUEMAS MOSTRANDO LAS RELACIONES DE COMPOSICION Y TEXTURA DE LAS ROCAS IGNEAS DE CERRO VERDE Y SANTA ROSA. EN (A) SE MUESTRA LA RELACION FENOS (%) VS PLAGIOCLASAS (%), Y EN (B) EL DIAGRAMA TERNARIC COMPOSICIONAL CUARZO - FELDESPATO POTASICO- PLAGIOCLASA.

FUENTE : LABORATORIO DE MINERALOGIA Y PETROLOGIA DE MINERO PERU.

FIG. Nº 10 .— INTERPRETACION DE DATOS RADIOMETRICOS CON INFORMACION DE CAMPO



f) Metamorfismo de contacto ocasionado por el emplazamiento de las granodioritas, afectando una angosta faja de las rocas adyacentes. Eoceno Inferior.
g) Emplazamiento de diques lamprofídicos como continuación del proceso iniciado en el Cretáceo Superior. Eoceno Inferior.
h) Alteración - mineralización hipógena responsable de deposición mineral. Eoceno Inferior.

Agradecimiento

La ejecución de este trabajo ha sido posible gracias a las facilidades brindadas por el Instituto Científico y Tecnológico Minero (INCITEMI), especialmente por el decidido apoyo de su Consejo Directivo, a quienes va mi profundo agradecimiento. Asimismo, a todas aquellas personas que de una u otra forma ha permitido la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Bellido, E. y Guevara, C., 1963: geología de los cuadrángulos de la Punta de Bombón y Clemesí. Boletín No. 5 de la Comisión Carta Geológica Nacional.
2. Banks, Norman G., Cornwall, Henry R., Silberman, M. L., Creasey, S.C. and Marvin, Richard F.: Chronology of Intrusion and Ore Deposition at Ray, Arizona: Part I K–Ar Ages. Economic Geology, Vol. 67, No. 7, 1972.
3. Banks, Norman G., and Stuckless, John S. Chronology of Intrusion and Ore Deposition at Ray, Arizona: Part II – Fission - Track Ages. Economic Geology, Vol. 68, No. 5, 1973.
4. Benavides, V., 1964; Estratigrafía Pre-Terciaria de la región de Arequipa. Tesis de Dr. de la Universidad Nacional San Agustín de Arequipa.
5. Berger, 1923: Der Chimismus der Lamprohre (tomado de Turner y Verhoogen en P. Nigli: Gestein und Mineral provinzen).
6. Billings, M., 1963: Geología estructural. Editorial universitaria de Buenos Aires.
7. Burnham C.W., 1962, Hydrothermal fluids at the magmatic stage, in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. H. L. Barnes (ed). New York, Holt, Rinehart and Winston, Inc.
8. Creasey, S.C. 1965, Geology of the San Manuel Area, Pinal County, Arizona. U.S. Geological Survey. Professional paper 471.
9. Dalrymple, G.B. and Lamphere, M.A., 1969, Potassium argon dating - Princíples, techniques and applications to geochronology. San Francisco, W. H. Freeman.
10. Escala geológica de tiempo después de Arthur Holmes, 1960, de Geochron Laboratories, Inc., Cambridge, Massachussetts, EE.UU.
11. Estrada CH. F. 1971: Estudio Geológico y edades radiométricas en los alrededores de Cerro Verde, Arequipa, Tesis de grado. Univ. San Agustín ,inédita.
12. García W. 1968: Geología de los cuadrángulos de Mollendo y La Joya, servicio de Geología y Minería. Boletín No. 19.
13. Geochron Laboratories, Inc. 1968: The Use of Potassium Argon Determination in Mineral Exploration Programs. Technical Bulletin No. 2.
14. Gustafson, L.B., and Hunt, J.P. The Porphyry Copper Deposit at El Salvador, Chile. Economic Geology, Vol. 70, No. 5.
15. Hart, S.R., 1964: The Petrology and Mineral Age Relations of a Contact Zone in Front Range, Colorado. Journal of Geology, Vol. 72, pp. 493 - 524.
16. Hemley, J.J. and Jones W.R., 1964: Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. Economic Geology, Vol. 59, pp. 538-569.
17. Inédito: K–Ar Dating. A summary of principles and techniques.
18. Instituto Geográfico Militar. Cuadrícula transversal Mercator cada4 Km. Zona 19, esferoide internacional.
19. Jenks, V. 1948: Geología de la hoja deArequipa. Boletín Ministerio de Fomento.
20. Jenks, V. y Harris, E. 1953: Boletín No. 26, Sociedad Geológica del Perú.
21. Kistler, R.W., Bateman P.C. y Brannock, W.W., 1965: Isotopic Ages of Minerals from Granitic Rocks of the Central Sierra Nevada and Inyo Mountains, California. Geological Society Bulletin, Vol. 76, pp. 155-164.
22. Laughlin, A.W.; Damon, P.E. y Watson, B.N., 1968: Potassium - Argon Dates from Toquepala and Michiquillay, Perú. Economic Geology, Vol. 63, No. 2, pp. 166-168.
23. Livingston, D.E. ; Mauger, R.L. y Damon, P.W., 1968: Geochronology of the Emplacement, Enrichment and Preservation of Arizona Porphyry Copper Deposits. Economic Geology, Vol. 63, No. 1, pp. 30-36.
24. Moore, W. J., Lamphere, M.A. y Obradovich, 1968: Chronology of Intrusion, Volcanism and Ore Deposition at Bingham, Utah. Economic Geology, Vol. 63, No. 6, pp. 612-621.
25. Page, B. W. and Mc. Dougall, Ian, Geochronology of the Panguna Porphyry Copper Deposit, Boungainville Island. New Guinea, Economic Geology, Vol. 67, No. 8. 1973.
26. Paredes, P., 1964: Estratigrafía del Paleozoico en la Costa del Departamento de Arequipa. Tesis de Bachiller de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
27. Richard, K. y Courtringht, J.H., 1958: Geology of Toquepala, Peru, Mining Engineering, pp. 262-266.
28. Roubault, M., 1961: Sur les porphyroblastes de feldspaths, quelques remarques sur leur signification petrogenetique. Norsk Geologisk Tidsskrift, Tomo 42, Copenhague.
29. Tilling, R.F.; Kepper, M.R. y Obradovich, J.D., 1968: K–Ar Ages and Time Span of Emplacement of the Boulder Batholith, Montana. American Journal of Science, Vol. 266, No. 8, pp. 671-689.
30. Winkler, H.G.F., 1965: Petrogenesis of Metamorphic Rocks Springer - Verlag.

NUEVOS ASPECTOS ACERCA DEL YACIMIENTO DE COLQUIJIRCA

RESUMEN

En la serie Calera de edad Terciaria, donde está emplazada el depósito de Colquijirca se ha determinado la presencia de argilitas bituminosas y carboníferas. En estrecha relación con estas argilitas que se depositaron bajo condiciones reductoras, se formó pirita framboidal y esfalerita.

La mineralización no es solamente estratoligada sinó mayormente estratiforme, estructuras sinsedimentarias afectan rocas tanto mineralizadas como no mineralizadas.

En la parte sur de la mina se ha encontrado piritas que poseen estructura zonada, las zonas contienen valores de 3 a 4.5 o/o de Cu.

R. W. LEHNE

* Diplom - Mineraloge del Instituto de Petrología y Mineralogía

de la Universidad de Heildelberg

La mina Colquijirca se encuentra en el Departamento de Pasco, Perú, aproximadamente 8 Kms. al sur de la ciudad de Cerro de Pasco, sus coordenadas geográficas son :

76º16' longitud Oeste

10º45' latitud Sur

La actividad minera en Colquijirca es posiblemente una de las más antiguas de todo el Perú. La mina fue evidentemente conocida por los Incas con el nombre de Colquijirca que viene del Quechua y significa "Cerro de Plata". En el tiempo del Virreynato la mina fue explotada por los españoles a través de tajos abiertos y medias barretas, las cuales siguen el rumbo y buzamiento de los estratos. De esta actividad quedan hasta ahora restos de antiguos tajeos, algunos de los cuales son todavía accesibles. La minería moderna se inicia a comienzos de este siglo, la cual es conducida por la familia Fernandini. Colquijirca fue en las tres primeras décadas, la mina de plata más productiva de todo Sudamérica. Actualmente se explota sobre todo cobre, plomo y zinc.

Los trabajos científicos más importantes de la mina fueron realizados por Ahlfeld (1932), Lindgren (1935) y Mc Kinstry (1936). Todos ellos han clasificado a Colquijirca como un yacimiento epigenético de reemplazamiento.

En los alrededores de la mina (radio de 4 Kms) afloran rocas del Devónico hasta el Terciario (lámina 2).

Las fillitas devónicas de la formación Excelsior se encuentran discordantemente superpuestas por la formación pérmica Mitu, la cual se presenta aquí en una facies arenosa - conglomerática roja.

Sobreyace al Mitu la formación Triásica - Jurásica de Pucará. Jenks (1951) encontró al Oeste de la falla Cerro de Pasco una ligera discordancia en el contacto Mitu-Pucará que mayormente no sería evidente. Asimismo, en la cadena de colinas de la Pampa de Huachuacaja, que tiene dirección NNW, no se observa ninguna discordancia. Aquí se pudo observar una paulatina transición desde unas areniscas rojas al piso hasta unas areniscas amarillas al techo; sobreyacen concordantemente a esta secuencia, dolomitas, cuyo contacto con las areniscas es abrupto. Todo este fenómeno se desarrolla en dos metros de la columna estratigráfica. Este contacto bien pronunciado es, evidentemente, el contacto entre Mitu y Pucará.

Al Este de la Pampa Huachuacaja, donde el Pucará bruscamente falta, casi concordantemente sobre el Mitu, sobreyace el Conglomerado Shuco, que generalmente presenta un aspecto brechoso (fanglomerado) y finalmente se encuentra sobrepuesta la serie Calera, la que en la mina Colquijirca contiene los minerales económicos. Esta serie fue datada como terciaria por Mc Laughlin (1924).

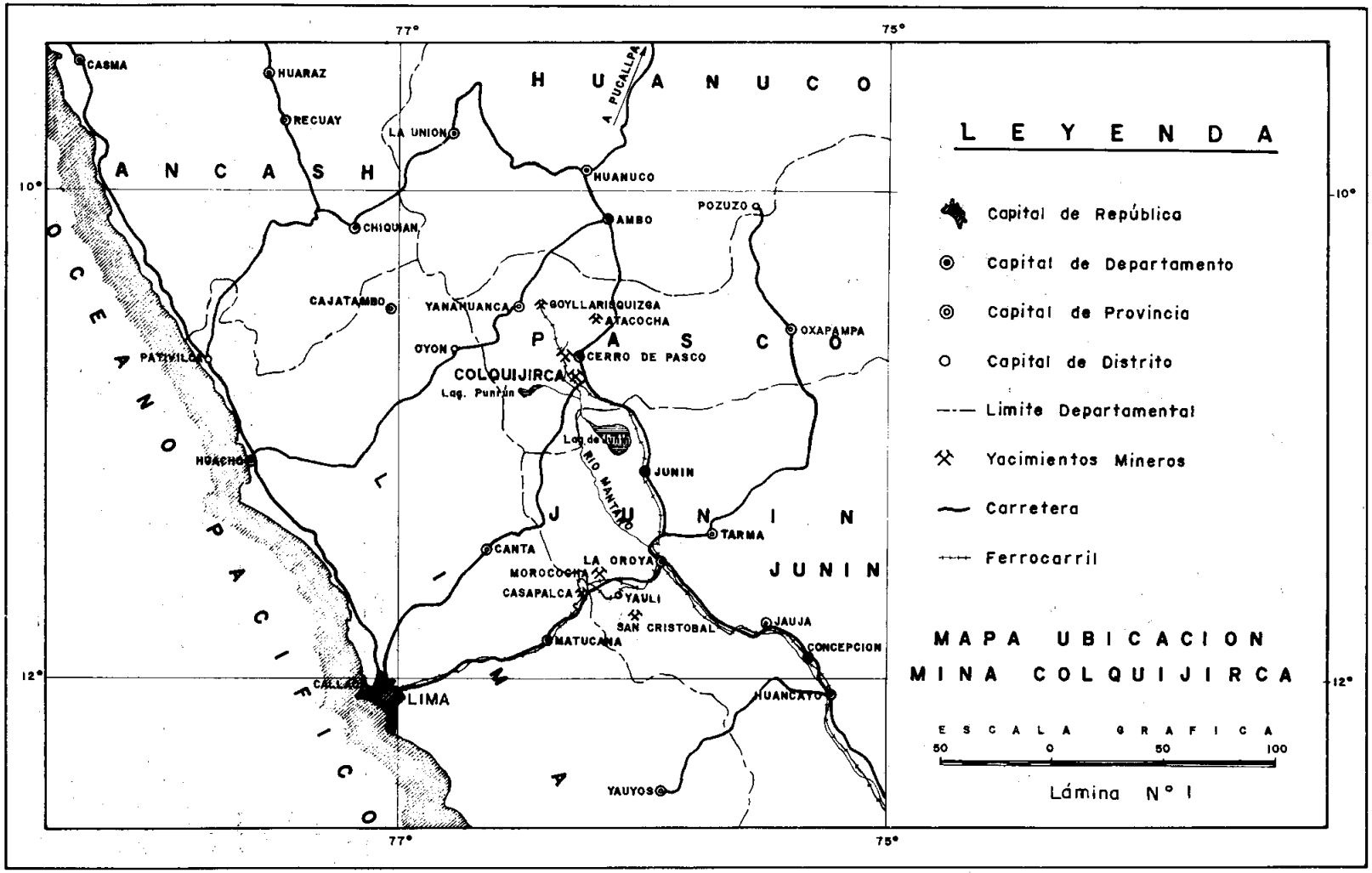
La secuencia completa fue plegada por movimientos orogénicos terciarios en varios sinclinales y anticlinales cuyos ejes se hunden aproximadamente 15º en dirección Sur. La zona de la mina cubre un área de 2.5 Kms. de largo (NS) por un kilómetro de ancho (EW), la cual comprende una estructura sinclinal-anticlinal de rumbo aproximado NNW. Esta zona está limitada al Sur por la intrusión monzonítica de Marcapunta de edad terciaria, al Norte se encuentra limitada por la falla Condorcayán que tiene una dirección aproximada E–W. Los horizontes mineralizados continúan aún al Norte de esta falla y han sido reconocidos en cientos de metros más.

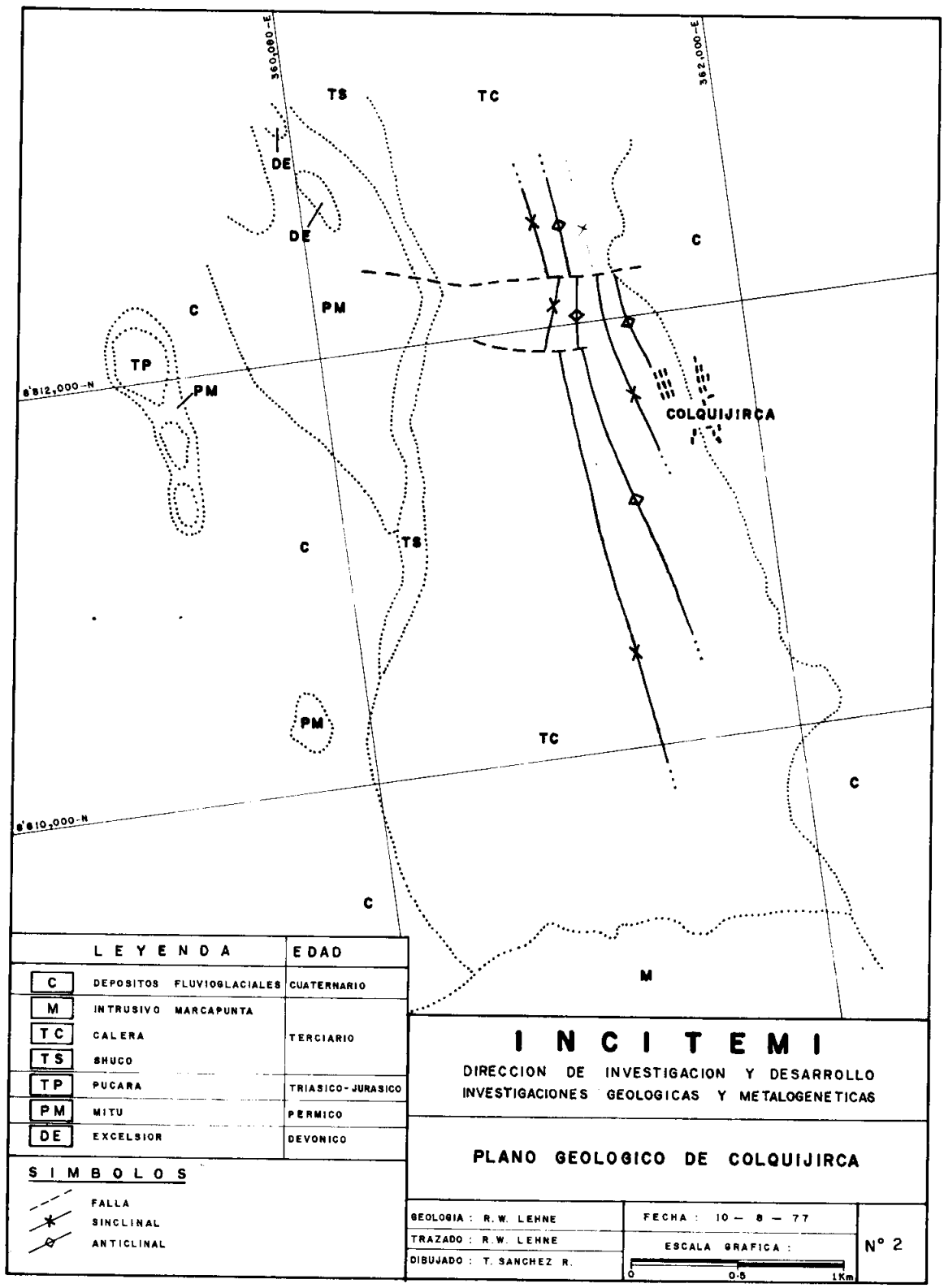
La serie Calera, la cual fue descrita también como calizas Calera por Mc. Laughlin (1924) está compuesta minoritariamente por calizas (Jenks 1951, estima 30 o/o).

Rasgo característico de esta serie es la rápida alternancia de capas de argilitas, limolitas, areniscas, margas y calizas. Característico es también la ocurrencia de capas de chert mayormente oscuras y con potencias hasta del orden de metros. Muchas veces se encuentra chert en forma de nódulos y lentes los cuales pueden ser paralelos a los estratos.

Con frecuencia se encuentra argilitas bituminosas claras y oscuras que a veces presentan piritas framboidales. También se pudo observar argilitas humosas con capas de carbón con potencias del orden de milímetros. Se trata probablemente de un carbón sapropélico; innumerables framboides de pirita en los alrededores indican un medio fuertemente reductor (fotografías 1 y 2). En estrecha relación con este carbón se encuentra esfalerita (fotografía 3). Dentro de la serie Calera parecen existir dos horizontes de carbón, uno de 30 y otro de 60 cms. respectivamente. Esto se describe en una sección estratigráfica realizada en el nivel 700 muchos años atrás. Lamentablemente esta zona de la mina es inaccesible.

Las areniscas son relativamente de grano fino, mal clasificadas y sus componentes muestran nada o poco


77°
75°
10°
12°
CASMA
HUARAZ
RECUAY
LA UNION
CHIQUIAN
CAJATAMBO
PATIVILCA
HUACHO
A N C A S H
H U A N U C O
A PUCALLPA
HUANUCO
AMBO
POZUZO
YANAHUANCA
GOYLLARISQUIZGA
ATACOCHA
OYON
COLQUIJIRCA
Lag. Punrún
CERRO DE PASCO
P A S C O
OXAPAMPA
Lag de Junín
RIO MANTARO
JUNIN
J U N I N
TARMA
CANTA
LA OROYA
MOROCOCHA
CASAPALCA
YAULI
SAN CRISTOBAL
JAUJA
CONCEPCION
MATUCANA
CALLAO
LIMA
HUANCAYO
YAUYOS
O C E A N O P A C I F I C O
C O R D I L L E R A
L E Y E N D A
Capital de República
Capital de Departamento
Capital de Provincia
Capital de Distrito
Limite Departamental
Yacimientos Mineros
Carretera
Ferrocarril
MAPA UBICACION
MINA COLQUIJIRCA
E S C A L A G R A F I C A
50 0 50 100
Lámina N° I


360,000-E
362,000-E
8'812,000-N
8'810,000-N
TS
TC
DE
DE
C
PM
TP
PM
C
TS
PM
TC
C
C
M
COLQUIJIRCA
LEYENDA
EDAD
C DEPOSITOS FLUVIOGLACIALES CUATERNARIO
M INTRUSIVO MARCAPUNTA
TC CALERA TERCIARIO
TS SHUCO
TP PUCARA TRIASICO-JURASICO
PM MITU PERMICO
DE EXCELSIOR DEVONICO
SIMBOLOS
FALLA
SINCLINAL
ANTICLINAL
I N C I T E M I
DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
INVESTIGACIONES GEOLOGICAS Y METALOGENETICAS
PLANO GEOLOGICO DE COLQUIJIRCA
GEOLOGIA : R.W. LEHNE
TRAZADO : R.W. LEHNE
DIBUJADO : T. SANCHEZ R.
FECHA : 10 — 8 — 77
ESCALA GRAFICA :
0 0.5 1Km
N° 2

redondamiento. Debido a esto el transporte de las arenas no debe haber sido de muy lejos. Los granos son principalmente de cuarzo, también feldespato potásico y partículas de roca.

La concentración de los minerales metálicos en la serie Calera ocurre en determinados horizontes en los cuales estos tienen espesores que oscilan desde cms. hasta varios metros de potencia.

El contenido metálico de esta concentración mineral cambia de Norte a Sur. En el tercio norte de la mina se encuentran minerales de plomo, zinc y plata. En la zona central aparece uranio y paulatinamente en dirección Sur cobre, el cual es en el tercio sur el único mineral económicamente explotable.

De Norte a Sur también se observa un cambio vertical de la mineralización, esto se refiere a que en la parte Norte los horizontes superiores se encuentran bien mineralizados en cambio los inferiores están poco mineralizados o estériles, mientras que en la parte Sur es a la inversa.

En Colquijirca existe también un zonamiento secundario vertical bien marcado. La plata nativa de la zona de enriquecimiento ha sido por mucho tiempo el factor determinante para la riqueza de la mina. La abundancia de plata nativa sugiere que la zona de oxidación tuvo un espesor considerable pero que posteriormente fue erosionando por la acción glacial.

La mineralización de Colquijirca no solamente es de tipo estratoligado sinó mayormente estratiforme. La mineralización está congruente con la geometría de las correspondientes rocas encajonantes'. Ahlfeld (1932) describe un aplastamiento de los "mantos" en la cresta del eje anticlinal. Estos fenómenos se observan muy bien en el actual tajo abierto, ellos implican que la mineralización estaba antes de la deformación de la serie Calera.

No se ha observado hasta ahora ningún tipo de mineralización discordante; solamente en muestras de mano algunas veces se observa venillas discordantes producto de remobilización dentro del mismo estrato. En esta misma escala también se observa estructuras sinsedimentarias bien marcadas, que muestran haberse formado en un ambiente donde los sedimentos no estaban aún consolidados (Lehne, Amstutz 1977). Por ejemplo hay estructuras de deslizamiento (slumping structures) y estructuras de plegamiento por compresión horizontal que afectan tanto a las capas mineralizadas como a la argilita que lo contiene. Estas estructuras se encuentran en determinados horizontes (fotografías Nos. 4,5 y 6). Estructuras geopetales también han sido observadas en los estratos mineralizados. Las estructuras sedimentarias también ocurren a escala microscópica (fotografías No. 3 y 7).

Los minerales metálicos de Colquijirca más comunes son pirita, enargita, esfalerita y galena. En secciones pulidas se observa con frecuencia chalcopirita, luzonita, bornita, digenita y tennantita. Ahlfeld (1932) describe una serie de sulfosales raras como Wittichenita, Klaprothita, Emplectita, Stromeyerita, Sternbergita y Pearceita. Además se encuentran minerales típicos de las zonas de oxidación y de enriquecimiento supergénico como cerusita, plata nativa, covelita, etc.

En la parte central de la mina también se encuentran los vistosos minerales secundarios de uranio como torbernita, carnotita y tujamunita. Rogers y Freyre (1954) reportaron pitchblenda.

En la zona de Marcapunta se ha encontrado pirita que, vista al microscopio, muestra un claro zonamiento. El resultado del estudio de microsonda de las zonas es el contenido de Cu de 3 á 4.5 o/o. El significado de este fenómeno para la interpretación genética del yacimiento será estudiado posteriormente en forma más detallada.

Las observaciones realizadas hasta ahora en el yacimiento de Colquijirca indican un origen singenético con influencias epigenéticas en la zona de Marcapunta. La mineralización en las zonas de oxidación y de enriquecimiento supergénico es lógicamente epigenética

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda brindada por las siguientes instituciones: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sociedad Minera "El Brocal" S.A. y el Instituto Científico y Tecnológico Minero (INCITEMI).

NOTA.— Las palabras "mineralización" y "mineralizado" en esta publicación se refieren al contenido de minerales sin indicar génesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. AHLFELD, F.
Die Silberlagerstätte Colquijirca, Perú
Zeit. prakt. Geol., 40., p. 81-87.
(1932)

2. JENKS, W. F.
Triassic to Tertiary Stratigraphy near
Cerro de Pasco, Perú.
Geol. Soc. Am. Bull., 62. p. 203-220. (1951)

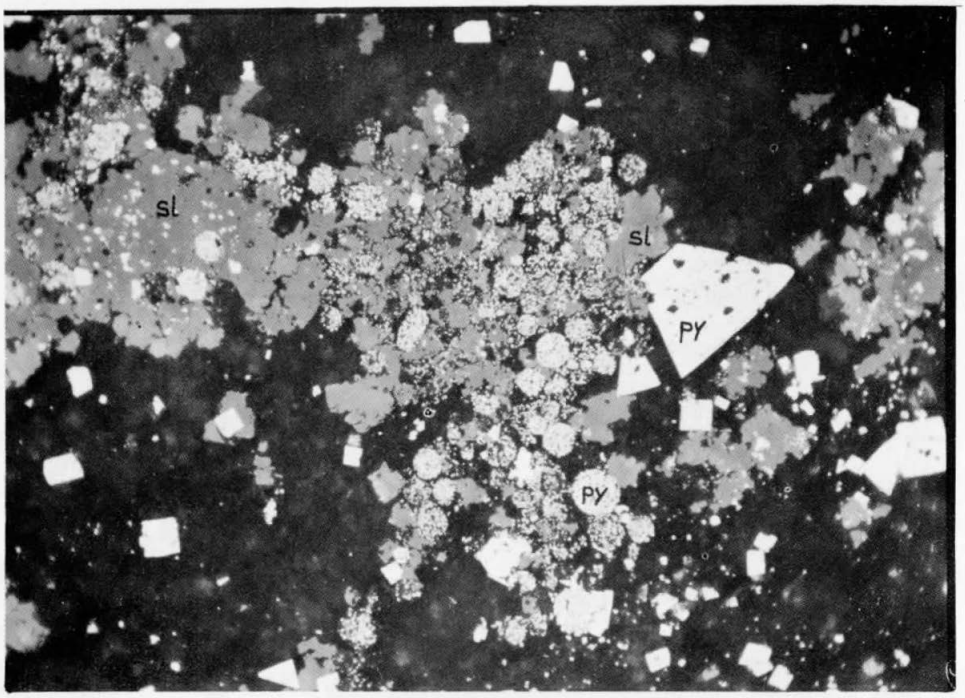
3. LEHNE R. W. & AN & AMSTUTZ
Neue Beobachtungen in der Cu-Pb-Zn-Ag.
Lagerstätte Colquijirca, Zentralperu
Münst. Forsch. Geol. Paläont (en prensa). (1977)

4. LINDGREN, W.
The Silver Mine of Colquijirca, Peru.
Econ. Geol., vol. 30., p. 331-346. (1935)

5. MC. KINSTRY, H. E.
Geology of the Silver Deposit at Colquijirca, Peru
Econ. Geol. vol. 31, p. 618-635. (1936)

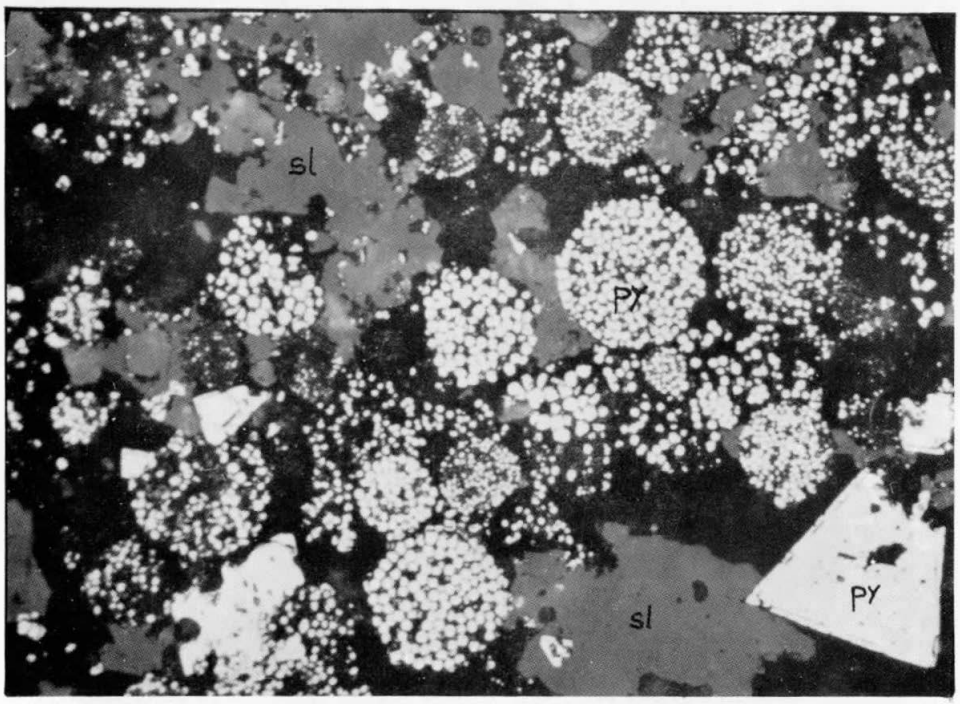
6. MC. LAUGHLIN, D. H.
Geology and Physiography of the Peruvian Cordillera,
Departments of Junin and Lima.
Bull. Geol. Soc. America, 35. p. 591-632. (1924)

7. ROGERS, K. J. & FREYRE, A.
Uranium Ocurrance at the Colquijirca Mine, Central Peru.
Informe, Soc. Min. El Brocal, 26 p. (1954)



Fotografía No. 1

Sección pulida 295x en aceite de inmersión. Pirita framboidal característico para el ambiente sedimentario (py), asociada a esfalerita (sl).

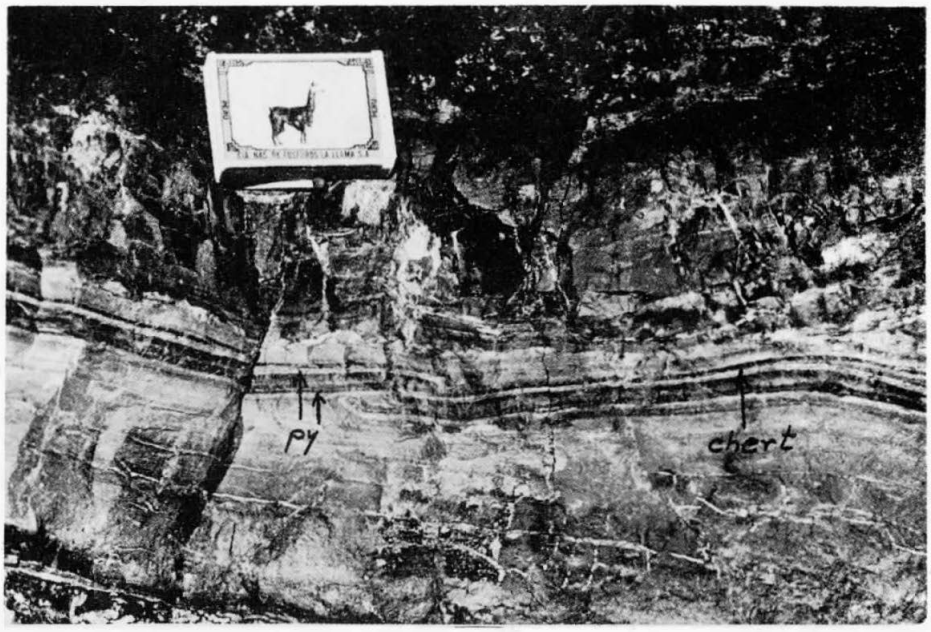


Fotografía No. 2

Sección pulida 945x en aceite de inmersión. Detalle de fotografía 1.

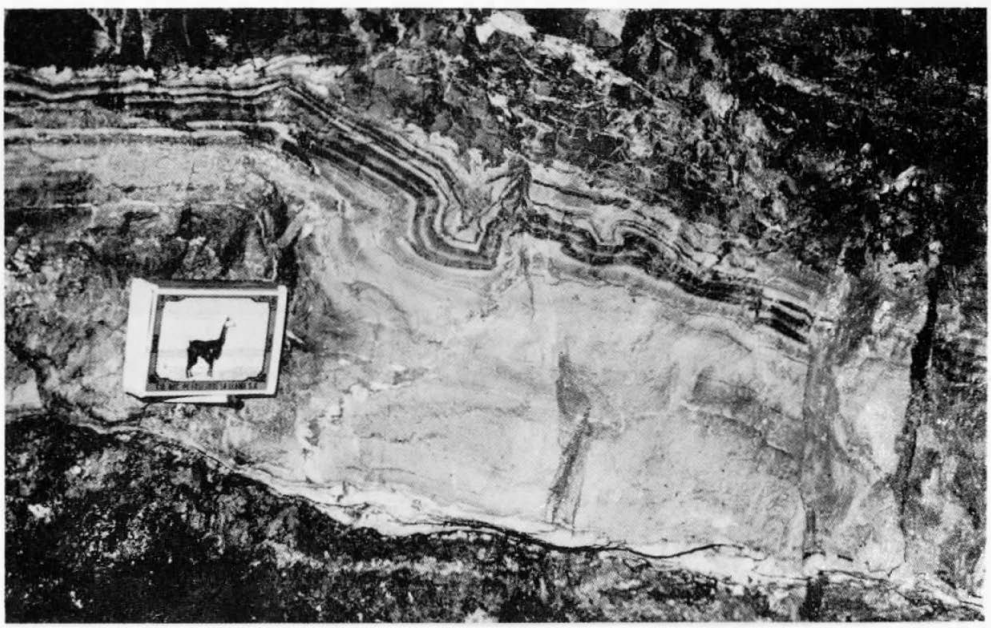
Fotografía No. 3
Sección pulida 62x capitas de carbón (c), asociadas con esfalerita (sl). Estructuras geopetales sugeridas.

Fotografía No. 4
Estrato delgado de argilita oscura silicificada que contiene capitas de pirita (de aproximadamente 1 mm. de espesor) que muestran plegamientos y sinsedimentaria escurrimiento originado por microtectónica sinsedimentaria.



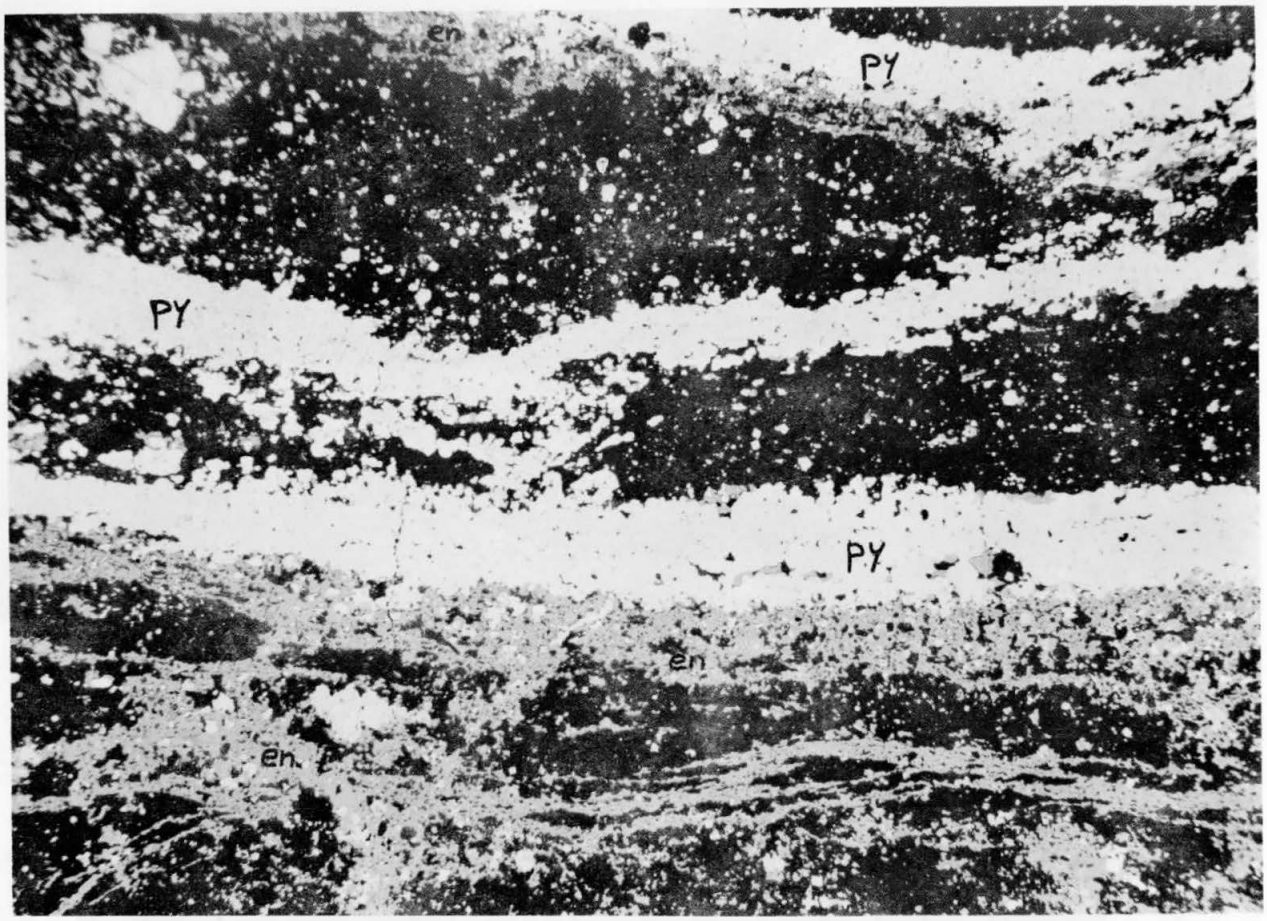
Fotografía No. 5

Detalle de fotografía No. 4, muestra el sobreescurrimiento. Una de las capitas afectadas es chert.



Fotografía No. 6

Muestra plegamientos en las capitas de Pirita, chert, dentro del horizonte de argilita, que indican que la microtectónica responsable tuvo un ámbito muy restringido.



Fotografía No. 7

Sección pulida 60x. Estructuras estratiformes de pirita (py) y enargita (en).

ESTIMACION OPTIMA DE BLOQUES DE EXPLOTACION MEDIANTE LA TECNICA DEL KRIGEAGE

RESUMEN

El presente trabajo contribuye a la crítica de los métodos clásicos de estimación local y presenta una nueva técnica conocida como "El Krigeage" que supera el empirismo y arbitrariedad de los métodos clásicos.

El Krigeage es el estimador lineal óptimo, que permite no sólo conocer el error que se comete al estimar la ley de un bloque de explotación en función de la ley de los sondajes, sino que también minimiza este error de estimación.

El Algoritmo es presentado en Algol-W lenguaje oficial de eventos técnicos y científicos internacionales.

Ing. MARIO BENDEZU CH.

Profesor del Dpto. de Minas
Universidad Nacional de Tacna

GENERALIDADES

El yacimiento en estudio es de tipo porfirítico reconocido por una malla de sondajes como el mostrado en la fig. 1

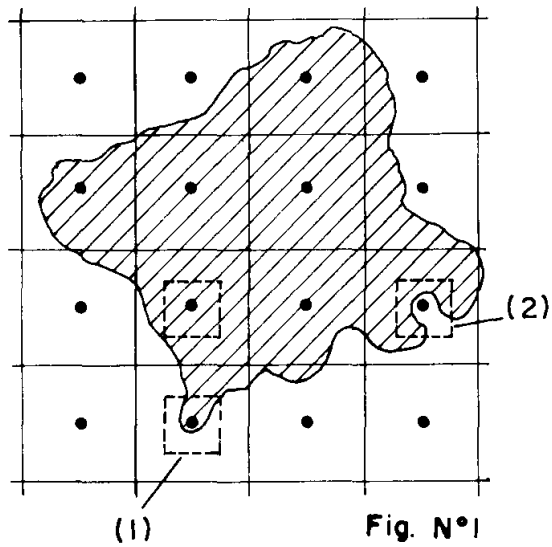


Fig. N°1

Tanto para la evaluación del recurso, como para el diseño de la mina se tendrá que definir el modelo de la mina: tamaño de los paneles de explotación, y la selección de los paneles según una ley crítica o ley de corte: se enviará a la planta concentradora aquel bloque cuya ley es superior a una ley de corte y al botadero o estéril aquel bloque cuya ley es inferior a esta ley de corte. A fin de identificar el destino de cada uno de los bloques o paneles de explotación del yacimiento, hay que evaluar de la mejor forma posible la ley de estos paneles.

Consideremos los paneles (1) y (2) de la fig. No. 1, una solución posible podría ser atribuir al panel la ley del sondaje central, al hacer esto estaríamos cometiendo un error sistemático de sobre-estimación (panel (1) de la fig. 1) al suponer a la ley de sondaje central como ley de bloque y por tanto se corre el riesgo de enviar a la planta un bloque con una ley inferior de corte, y para el otro caso (panel (2) de la fig. 1) estaríamos cometiendo un error sistemático de sub-estimación por lo que dicho bloque sería categorizado como estéril corriendo el riesgo de enviar al botadero un panel (bloque) con una ley superior a la ley de corte.

Como notará estos errores se cometen al estimar un panel solamente con la información existente al interior del panel.

Los métodos clásicos de estimación si bien no permiten precisar una característica importante de la mineralización como su variación espacial(estructural) en cambio, conceptualmente en forma correcta, circunscriben alrededor de una muestra un área o volumen geométrico de influencia.

El formulismo de la geoestadística, desde que da cuenta del recorrido espacial de la variable en estudio (ley de metal por ejemplo) no sólo que reconoce un área de influencia alrededor de la muestra, sino que además la determina cuantitativamente.

Por lo tanto para nuestro propósito de estimar la ley del panel tendremos que considerar no sólo la información al interior del panel sinó también la exterior.

EL METODO CLASICO DE LA ESTIMACION DE PANELES

Analicemos el método clásico de estimación utilizado muy a menudo por la escuela norteamericana. "El inverso de la potencia de la distancia".

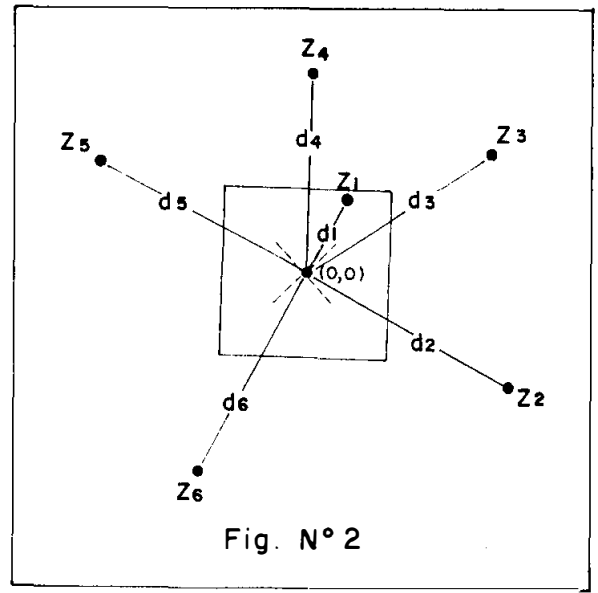


Fig. N° 2

El estimador definido por este método es:

$$Z^* = \frac{1}{\sum_{i=1}^{6} \frac{1}{d_i^2}} \sum_{i=1}^{6} \frac{Z_i}{d_i^2}$$

donde

Z_i = ley de la iésima muestra,

d_i = distancia de la iésima muestra al centro del panel

¿Qué limitaciones y deficiencias tiene el estimador arriba definido?

1. No tien ninguna justificación analítica desde que no existe ninguna ley física o matemática que nos asegure su validez.

2. No considera el tamaño ni la forma del panel que se desea estimar, es decir para cualquier forma que tenga el panel se utilizará el mismo estimador.

3. Una muestra ubicada en el centro del panel tendrá una distancia cero, por tanto el cuadrado de su inversa será indeterminado. Cabe preguntar ¿qué significación tiene esta muestra en la estimación?

4. No se conoce en qué medida el estimador Z^* se acerca al valor Z verdadero del panel, aún desconocido. Es decir en éste método no hay ninguna posibilidad de medir el error cometido al hacer la estimación del panel.

EL KRIGEAGE

Dada una serie de datos, puntuales o no, dentro del campo de una regionalización intrínseca, el problema del Krigeage consiste en encontrar el mejor estimador posible de puntos no conocidos dentro del campo de dicha regionalización, por ejemplo: Estimación de paneles de explotación, teniendo en cuenta la información disponible, es decir las leyes de las diferentes muestras tomadas, ya sea al interior o exterior del panel que se desea estimar. El Krigeage consiste pues en hacer una ponderación, es decir atribuir un nivel de significación a cada una de las muestras que toman parte en la estimación, estos ponderadores son calculados de manera de hacer mínima la varianza de estimación resultante teniendo en cuenta las características geométricas del problema (forma, dimensión y ubicación relativa de las muestras y del panel).

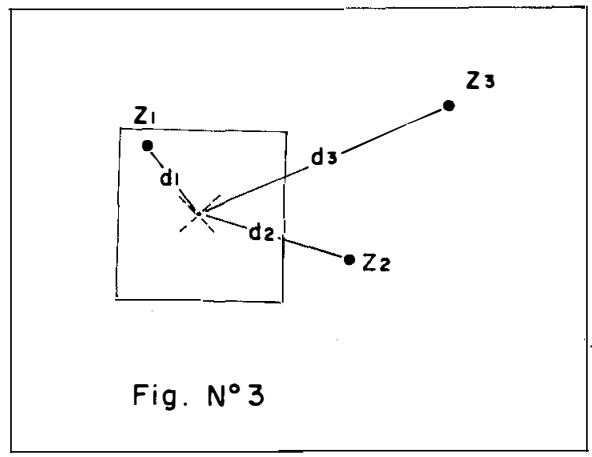


Fig. N°3

El estimador definido será:

$$Z^* = \lambda_1 Z_1 + \lambda_2 Z_2 + \lambda_3 Z_3$$

donde λ_i $i = 1, 3$ son los ponderadores que se desea calcular.

Como es natural el Krigeage atribuirá ponderadores poco significativos a las muestras alejadas y más significativos a las muestras más cercanas.

Pero esta regla intuitiva puede caer algunas veces en error cuando aparecen fenómenos más complejos como el efecto de pantalla. Naturalmente no será posible resolver el problema del krigeage, es decir calcular efectivamente los ponderadores óptimos que deben atribuirse a cada muestra sino en la condición de hacer ciertas hipótesis sobre las características geoestadísticas del yacimiento que se estudia, es decir, conocer el variograma o la función covarianza de la Función Aleatoria, de los que las leyes puntuales constituyen una realización.

El principal interés del Krigeage se deduce de su definición misma, el de minimizar la varianza de estimación, es decir el de sacar el mejor partido posible de la información disponible o si se prefiere, de obtener la información más precisa posible del panel en cuestión. Esta ventaja es frecuentemente notable a pesar de las complicaciones secundarias que introduce necesariamente una ponderación.

El interés práctico —el más importante del Krigeage— es el que permite evitar un error sistemático.

FORMULACION MATEMATICA DEL KRIGEAGE

Sea Z(x) una función aleatoria estacionaria de covarianza conocida y esperanza no conocida

$$K(x, y) = \sigma(x, y)$$

$$E\,|\,Z(x)\,| = m$$

La ley media del panel (Ley verdadera) en estudio será:

$$Z = \frac{1}{v} \int_v Z(x)\, dx \qquad (1)$$

aún desconocida, la que será estimada a partir de una cierta cantidad de información (muestras) disponibles

$$Z^* = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i \qquad (2)$$

que será el estimador de la ley del panel el que ha de cumplir dos condiciones:

1. Ser un estimador no sesgado (centrado) es decir que la suma de los ponderadores λ_i debe ser igual a la unidad, en efecto

$$E[Z^*] = E\left[\sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right]$$

$$E[Z^*] = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \; E[Z_i]$$

$$m = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \, m$$

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = 1 \qquad (3)$$

La ecuación (3) es conocida como la condición de universalidad.

2. La varianza de estimación sea mínima
Como la discrepancia o error cometido será igual a la diferencia entre la ley estimada y la Ley Verdadera del panel

$$d = Z^* - Z$$

entonces la varianza será definida por :

$$E[(Z - Z^*)^2] = E\left[\left(Z - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right)^2\right]$$

$$= E[Z^2] - 2E\left[Z \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right] + E\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right)^2\right]$$

$$= E[Z^2] - 2\sum_{i=1}^{n} \lambda_i E[Z.Z_i] + E\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right)^2\right] \qquad \ldots (4)$$

Desarrollando cada uno de los términos de esta ecuación

El primer término de la ecuación (4)

$$E[(Z^2)] = \frac{\sum_{i=1}^{n} Z_i^2}{n} =$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} (Z_i^2 + m^2 - m^2)}{n} =$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} [(Z_i - m)^2 + 2m\, Z_i - m^2]}{n}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{n} (Z_i - m)^2}{n} + 2m \frac{\sum_{i=1}^{n} Z_i}{n} - \frac{n\,m^2}{n}$$

$$= \sigma^2 p + 2m^2 - m^2$$

$$E[(Z^2)] = \sigma_p^2 + m^2 \quad \ldots\ldots (5)$$

El segundo término de la ecuación (4)

De la definición de Covarianza entre 2 elementos

$$\sigma_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (Z_i - m)(Z_j - m)}{n}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{n} [(Z_i Z_j - m(Z_i + Z_j) + m^2]}{n}$$

$$= E[Z_i Z_j] - m \frac{\sum_{i=1}^{n} Z_i}{n} - m \frac{\sum_{j=1}^{n} Z_j}{n} + \frac{n m^2}{n}$$

$$= E[Z_i Z_j] - 2m^2 + m^2$$

$$E[Z_i Z_j] = \sigma_{ij} - m^2$$

aplicando esta ecuación en el segundo término tenemos :

$$2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i (\sigma_{ip} + m^2) =$$

$$= 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip} + 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i m^2 \quad \ldots\ldots (6)$$

el último término de la ecuación (4)

$$E\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right)^2\right] =$$

$$= E\left[\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i Z_i \lambda_j Z_j\right]$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} E[\lambda_i \lambda_j Z_i Z_j]$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j E[Z_i Z_j]$$

$$E\left[\left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i\right)^2\right] =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j (\sigma_{ij} + m^2) \quad \ldots\ldots (7)$$

Reemplazando (5), (6) y (7) en la ecuación (4)

$$E[(Z^* - Z)^2] =$$

$$\sigma_p^2 + m^2 - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip} - 2 \sum_{j=1}^{n} \lambda_i m^2 +$$

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j (\sigma_{ij} + m^2) =$$

$$= \sigma_p^2 + m^2 - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip} +$$

$$m^2 \left[\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i\right] +$$

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j \sigma_{ij}$$

por la condición de universalidad

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = 1$$

y como : $\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j = 1$

$$E[(Z^* - Z)] = \sigma_p^2 - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j \sigma_{ij} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

Luego nuestro problema será determinar los valores de los coeficientes de ponderación que hacen mínima esta varianza, para lo cual recurrimos al formulismo de Lagrange.

Sea

$$\psi = \sigma_p^2 - 2 \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j \sigma_{ij}$$

La función varianza de variable λ_i ligadas entre sí por una relación funcional $\phi(\lambda_i) = 0$ y se quiere determinar los valores de los ponderadores λ_1 que minimicen la función ψ

$$\psi + \mu \phi = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

siendo μ el parámetro de Lagrange, y la ecuación de enlace o condicionante será:

$$\phi = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i - 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

La ecuación (9) quedará escrita como :

$$\psi + \mu \left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i - 1 \right) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (11)$$

derivando la ecuación (11) con respecto a los ponderadores λ_i

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_i} + \mu \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i - 1 \right)}{\partial \lambda_i} = 0$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_i} = - \mu \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{n} \lambda_i - 1 \right)}{\partial \lambda_i} \quad \ldots\ldots\ldots (12)$$

haciendo $\mu \; 2 \; \nabla$ y derivando la ecuación (12)

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_1} = - 2 \sigma_{1p} + 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{i1} = 2 \nabla$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_2} = - 2 \sigma_{2p} + 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{i2} = 2 \nabla$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_n} = - 2 \sigma_{np} + 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{in} = 2 \nabla$$

estas ecuaciones y las de enlace, forman un sistema de $n + 1$ ecuaciones con $n + 1$ incógnitas las que finalmente se pueden escribir

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_{ij} \sigma_{ij} - \sigma_{ip} = \nabla \qquad \forall \; j = 1, n$$

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = 1 \qquad (13)$$

Este sistema es conocido con el nombre de Sistema de Matheron del que se obtiene los valores de λ_i que minimizan la varianza de estimación.

VARIANZA DE KRIGEAGE

$$E[(Z - Z^*)^2] = E[(Z - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z_i)^2]$$

$$= \sigma_p^2 + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \lambda_i \lambda_j \sigma_{ij} - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip}$$

$$= \sigma_p^2 + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \left(\sum_{j=1}^{n} \lambda_j \sigma_{ij}\right) - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip}$$

reemplazando la primera ecuación del Sistema de Matheron dentro del paréntesis tenemos:

$$\nabla^2 K = E[(Z - Z^*)^2] =$$

$$\sigma_p^2 - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i (\sigma_{ip} + \nabla) - 2 \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip}$$

$$\sigma_K^2 = \sigma_p^2 + \nabla - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \sigma_{ip} \quad \ldots\ldots (14)$$

La ecuación (14) es la Varianza de Krigeage

CONSIDERACIONES PARA NUESTROS PROBLEMA

A continuación, presentamos el algoritmo matemático correspondiente a la resolución del Krigeage aplicado al yacimiento El Aguila - Modelo B, cuya ecuación del variograma sigue el esquema de transición de Formery, el tamaño de los paneles es de 25 x 25 x 10 y se evaluará en total 9,639 paneles correspondientes sólo a 21 bancos.

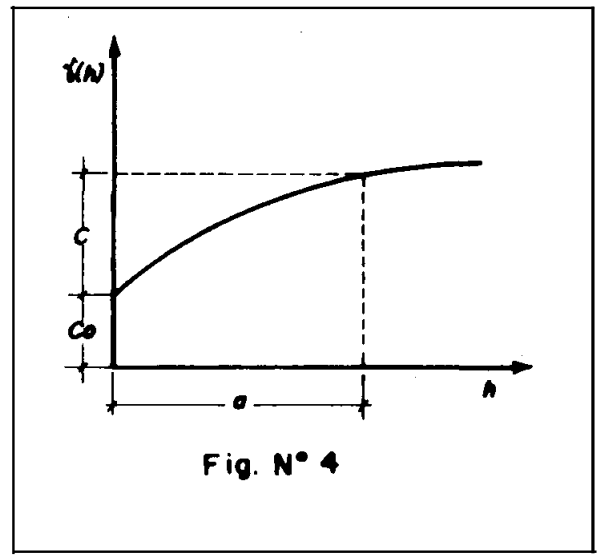


Fig. N° 4

donde :

Co es conocido como el efecto de pepita

a es el alcance

y la ecuación correspondiente a la función intrínseca de Formey sera :

$$\gamma(h) = Co + C\,[1 - e^{-h/a}] \quad \ldots\ldots (15)$$

la covarianza entre los elementos puntuales será:

$$\sigma_{ij} = Co - C - \gamma(h) \quad \ldots\ldots (16)$$

$$\sigma_{ij} = Co - C - C\,[1 - e^{-h/a}]$$

$$\sigma_{ij} = C\, e^{-h/a} \quad \ldots\ldots (17)$$

La covarianza muestra-panel se deduce de la definición de covarianza de elementos puntuales.

$$\sigma_{ij} = E[(Z_i - m)(Z_j - m)]$$

$$= E[Z_i Z_j + m^2 - m Z_i - m Z_j]$$

$$= 1/2\, E[(Z_i - m)^2 - (Z_i - Z_j)^2]$$

$$= 1/2\, E[(Z_i - m)^2] + 1/2\, E[(Z_j - m)^2] - 1/2\, E[(Z_i - Z_j)^2]$$

como $E[(Z_i - m)^2] = E[(Z_j - m)^2]$

también $\gamma(h) = 1/2\ E[(Zi_{\_} - Z_j)^2]$

entoncens $\sigma_{ij} = \sigma_i^2 - \gamma(h)$

y la covarianza entre elementos no puntuales será :

$$\sigma_{ip} = \sigma_i^2 - \overline{\gamma}(h)$$

donde $\overline{\gamma}$ (h) es el valor medio del semivariograma cuando h es la distancia entre dos puntos que recorren independientemente uno la muestra y el otro el panel.

La covarianza muestra-panel será para nuestro esquema

$$\sigma_{ip} = C.\ e^{\overline{-h/a}} \qquad \text{..... (18)}$$

donde h es la distancia entre el punto i y cualquier punto del panel.

$$h = f(x,y) = \sqrt{(x-p)^2 + (y-q)^2}$$

$$\sigma_{ip} = \frac{c}{12}\ f\ f_v\ e^{-1/a\sqrt{(x-p)^2+(y-q)^2}}\ dx\ dy \qquad \text{....(19)}$$

donde: c es la meseta del variograma
a alcance
l lado de la base del panel
p,q coordenadas del punto muestra
v recinto de integración

En cada banco la integral de la ecuación (19) se calculará tantas veces como número de muestras encontradas a una distancia al centro del panel a estimarse menor o igual al alcance del variograma. Ver figura No. 5 .

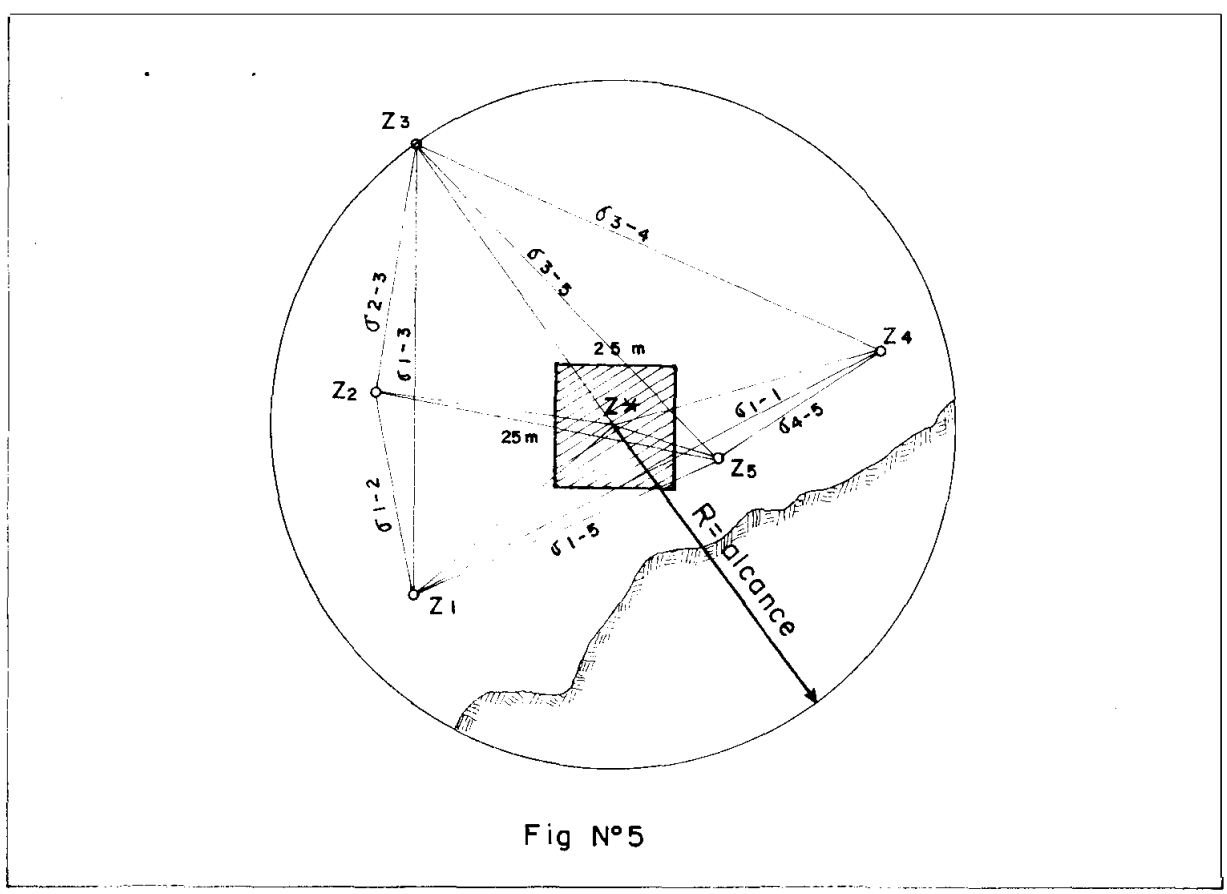


Fig N°5

EL PROGRAMA PARA EL COMPUTADOR

El programa es preparado en Algol - W debido a que este lenguaje presenta bastante ventaja sobre los demás existentes en nuestro medio; es el lenguaje más lógico, coherente y sencillo –el mejor lenguaje con que hasta ahora contamos en el país– y no tiene en este sentido punto de comparación con los demás lenguajes de computación.

Son características del Algol - W :

- A la vez que genera, describe el proceso lo que permite interpretar y entender con facilidad el algoritmo que se está efectuando.
- La recursividad del lenguaje en virtud del cual un procedimiento puede llamarse a sí mismo.
- Asignación dinámica de memoria :
  Como la ejecución del programa se hace por bloques, cuando una instrucción se está ejecutando en un bloque y pasa a ejecutarse otra en el siguiente bloque, la memoria ocupada por las instrucciones del bloque anterior es dejada libre y puede ser ocupada por las instrucciones del bloque que se está ejecutando; asi casi no hay posibilidad de agotar la memoria disponible del computador por muy grande que sea el programa.
- La velocidad de compilación y ejecución.

Para la estimación de un panel, tenemos que seguir los siguientes pasos :

- Seleccionar entre todas las muestras aquellas cuya distancia del centro del panel sea menor o igual al alcance del Variograma.
- Cálculo de las Covarianzas muestra - muestra entre todas las seleccionadas.
- Cálculo de la Covarianza muestra - bloque, donde la integral de la ecuación número (19) habrá de calcularse tantas veces como muestras sean seleccionadas.
- Resolver el Sistema de Matheron.
- Cálculo de la ley estimada del panel

Para la estimación del yacimiento se supone que el modelo de mina está dividido en paralelelípedos de 25 x 25 x 10. Fig. No. 6.

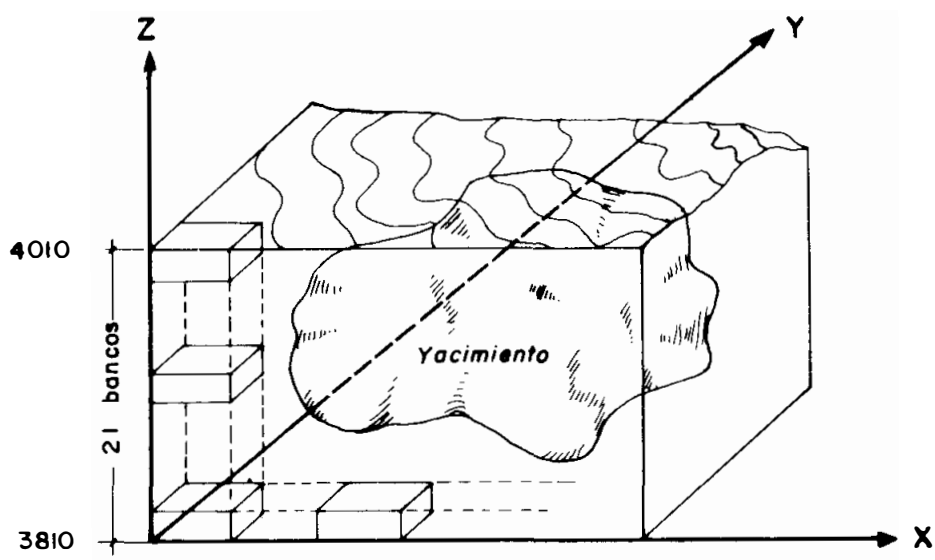


Fig. N° 6

BENDEZU, M. MENDEZ. C.
Seminario de Computación – INCITEMI, Lima 1977.

TONNELLIER, D.–PARDO, F.
Algol - W Centro de Cómputo – UNI, Lima 1973

TULCANAZA, E.
Curso de Geoestadística – Departamento de Minas, UNI, Lima 1974.

ALFARO, M.
III Seminario Internacional de Geoestadística, Santiago 1972

MATHERON, G.
La Théorie des Variables Régionalisées, et sesApplications, Fontainebleau 1970

DAMAY, J. – DUROCHER, M.
Essai de traitement par methodes Geostatisques du probleme de l'estimation et de la repartition des teneurs dans les Gisements en Amas, Santiago 1970.

```
0000 1-        BEGIN   COMMENT
0001 --
0001 --
0001 --                          ********************************************
0001 --                          *                                          *
0001 --                          *  EL KRIGEAGE PARA EL ESQUEMA DE FORMERY  *
0001 --                          *                                          *
0001 --                          ********************************************
0001 --
0001 --
0001 --                                          MARIO BENDEZU CHALCO
0001 --
0001 --                                          INGENIERIA  DE MINAS
0001 --                                          UNIVERSIDAD DE TACNA
0001 --
0001 --
0001 --                                                                  ;
0001 --          PROCEDURE COV_MUEPANEL ( REAL LPAN , CXPAN , CYPAN , CXMUE ,
0001 --                                   CYMUE , MVARIO , IALCAN , ACINTEG ;
0002 --                                   INTEGER DIVLAD );
0003 2-              BEGIN
0004 --                 REAL LCDIV , PMCDIV , CXVERTPAN , CYVERTPAN ,
0004 --                      CXVERTPAN10 ,CYVERTPAN10 , COEXLAD ,
0004 --                      COEYLAD , DISTMUEPPAN , ACEXP ;
0005 --                 INTEGER  NPLAD , IK ;
0006 --                 LCDIV:= LPAN /DIVLAD ;   PMCDIV := LCDIV/2. ;
0008 --                 NPLAD:= DIVLAD +1 ;
0009 --                 CXVERTPAN:=CXPAN -LPAN/2. ;
0010 --                 CYVERTPAN:=CYPAN -LPAN/2. ;
0011 --                 CXVERTPAN10 := CXVERTPAN ;
0012 --                 CYVERTPAN10 := CYVERTPAN ;
0013 --                 ACINTEG := 0. ;
0014 --                 FOR I:=1 UNTIL NPLAD DO
0014 3-                     BEGIN
0015 --                     COEXLAD:= IF(I=1)OR(I=NPLAD) THEN 1.
0015 --                                                  ELSE 2. ;
0016 --                     FOR J:=1 UNTIL NPLAD DO
0016 4-                        BEGIN
0017 --                        DISTMUEPPAN := SQRT((CXVERTPAN10 - CXMUE)**2 +
0017 --                                            (CYVERTPAN10 - CYMUE)**2 ) ;
0018 --                        COEYLAD:= IF(J=1)OR(J=NPLAD) THEN 1.
0018 --                                                   ELSE 2. ;
0019 --                        ACINTEG:= ACINTEG + COEXLAD * COEYLAD *
0019 --                                  EXP(-DISTMUEPPAN * IALCAN ) ;
0020 --                        CYVERTPAN10 := CYVERTPAN10 + LCDIV ;
0021 -4                        END ;
0022 --                     CXVERTPAN10:= CXVERTPAN10 + LCDIV ;
0023 --                     CYVERTPAN10:= CYVERTPAN ;
0024 -3                     END ;
0025 --          CXVERTPAN:= CXVERTPAN + PMCDIV ;
0026 --          CYVERTPAN:= CYVERTPAN + PMCDIV ;
0027 --          CXVERTPAN10:= CXVERTPAN ;
0028 --          CYVERTPAN10:= CYVERTPAN ;
0029 --          ACEXP:= 0. ;
0030 --          IK:= 1 ;
0031 --                     WHILE IK <= DIVLAD DO
0031 3-                     BEGIN
0032 --                     FOR J:=1 UNTIL DIVLAD DO
```

0096219

```
0032 4-                    BEGIN                                                    1100
0033 --                    DISTMUEPPAN:= SQRT((CXVERTPAN10 - CXMUE)**2 +            1120
0033 --                                       (CYVERTPAN10 - CYMUE)**2) ;           1140
0034 --                    ACEXP:= ACEXP + EXP(-DISTMUEPPAN * IALCAN) ;             1160
0035 --                    CYVERTPAN10:= CYVERTPAN10 + LCDIV ;                      1180
0036 -4                    END ;                                                    1200
0037 --                  CYVERTPAN10:= CYVERTPAN ;                                  1220
0038 --                  CXVERTPAN10:= CXVERTPAN10 + LCDIV ;                        1240
0039 --                  IK:= IK + 1 ;                                              1260
0040 -3                  END ;                                                      1280
0041 --          ACINTEG:= (ACINTEG + ACEXP * 8.) * MVARIO /(12 * DIVLAD**2) ;      1300
0042 -2            END COV_MUEPANEL ;                                               1320
0043 --          PROCEDURE SIST_MATH (REAL ARRAY VIND,CSUP,AUX (*) ;                1340
0044 --                               INTEGER NEC,NVECI,IER ; REAL EPS )  ;         1360
0046 2-           BEGIN                                                             1380
0047 --             REAL PIV,TOLE,PIVI,TB1  ;                                       1400
0048 --             INTEGER  L1, LR ,LST,NM,LEND,                                   1420
0048 --                      LLST,LL,J1,LT1,I1,II,K  ;                              1440
0049 --             IF NEC <= 0 THEN                                                1460
0049 --                      IER:= -1                                               1462
0049 --                      ELSE                                                   1464
0049 3-               BEGIN                                                         1480
0050 --                 IER:= 0 ;   PIV:= 0. ;                                      1500
0052 --                 L1 := 0 ;                                                   1520
0053 --             K:=1 ;                                                          1540
0054 --             WHILE K <= NEC DO                                               1560
0054 4-                      BEGIN                                                  1580
0055 --                       L1:=L1+K ;                                            1600
0056 --                       TB1:=ABS(CSUP(L1)) ;                                  1620
0057 --                       IF TB1>PIV THEN                                       1640
0057 5-                                BEGIN                                      1660
0058 --                                  PIV:=TB1 ;                               1680
0059 --                                  I1:=L1   ;                               1700
0060 --                                  J1:=K                                    1720
0060 -5                                 END ;                                     1740
0061 --                       K:=K+1                                               1742
0061 -4                      END ;                                                 1744
0062 --                                  TOLE:= EPS * PIV ;                       1760
0063 --                                 LST := 0  ;                               1780
0064 --                                 NM  :=NVECI * NEC ;                       1800
0065 --                                 LEND:= NEC - 1  ;                         1820
0066 --                       FOR K2I:= 1 UNTIL NEC DO                             1840
0066 --                                IF PIV > 0 THEN                             1860
0066 --                                FOR K:= K2I UNTIL K2I DO                    1880
0066 4-                                BEGIN                                      1900
0067 --                                IF (IER¬=0)AND(PIV>TOLE) THEN LTI:=J1-K     1920
0067 5-                                                      ELSE BEGIN            1940
0068 --                                                             IER:=K-1  ;     1960
0069 --                                                             LT1:=J1-K       1980
0069 -5                                                             END ;           2000
0070 --                                LST:=LST + K ;                              2020
0071 --                                PIVI:=1./CSUP(I1) ;                         2040
0072 --                                FOR L1:=K STEP NEC UNTIL NM DO              2060
0072 5-                                        BEGIN                               2080
0073 --                                        LL:=L1 + LT1 ;                      2100
0074 --                                        TB1:= PIVI * VIND(LL) ;             2120
0075 --                                        VIND(LL):=VIND(L1) ;                2140
0076 --                                        VIND(L1):= TB1                      2160
```

```
0076 -5                                    END ;
0077 --                              IF K < NEC THEN
0077 5-                                    BEGIN
0078 --                                    LR:=LST+ENTIER((LT1*(K+J1-1))/2);
0079 --                                    LL:=LR ;
0080 --                                    L1:=LST ;
0081 --                                    FOR II:= K UNTIL LEND DO
0081 6-                                         BEGIN
0082 --                                         L1:=L1 +II ;
0083 --                                         LL:=LL +1 ;
0084 --                              IF L1 < LR THEN
0084 7-                              BEGIN
0085 --                              TB1:=CSUP(LL) ;
0086 --                              CSUP(LL):=CSUP(L1) ;
0087 -7                              END
0087 --                                     ELSE IF L1= LR THEN
0087 7-                                         BEGIN
0088 --                                         CSUP(LL):=CSUP(LST) ;
0089 --                                         TB1:=CSUP(L1)
0089 -7                                         END
0089 --                                                 ELSE
0089 7-                                         BEGIN
0090 --                                         LL:=L1+LT1 ;
0091 --                                         TB1:=CSUP(LL) ;
0092 --                                         CSUP(LL):=CSUP(L1)
0092 -7                                         END ;
0093 --                              AUX(II):=TB1 ;
0094 --                              CSUP(L1):=PIVI * TB1 ;
0095 -6                                       END ;
0096 --                 CSUP(LST):= LT1 ;
0097 --                 PIV:= 0. ;
0098 --                 LLST:=LST;
0099 --                 LT1 :=0  ;
0100 --                 FOR II:=K UNTIL LEND DO
0100 6-                     BEGIN
0101 --                     PIVI:= -AUX(II) ;
0102 --                     LL:=LLST ;
0103 --                     LT1:=LT1+1 ;
0104 --                     FOR LLD:=II UNTIL LEND DO
0104 7-                           BEGIN
0105 --                           LL:=LL + LLD ;
0106 --                           L1:=LL + LT1 ;
0107 --                           CSUP(L1):=CSUP(L1)+PIVI*CSUP(LL)
0107 -7                           END ;
0108 --                     LLST:=LLST+II ;
0109 --                     LR:=LLST+LT1 ;
0110 --                     TB1:= ABS(CSUP(LR)) ;
0111 --                     IF TB1 > PIV THEN
0111 7-                       BEGIN
0112 --                       PIV:=TB1 ;
0113 --                       I1 :=LR  ;
0114 --                       J1 :=II+1
0114 -7                       END ;
0115 --                     FOR LR :=K STEP NEC UNTIL NM DO
0115 7-                           BEGIN
0116 --                           LL:=LR + LT1 ;
0117 --                           VIND(LL):= VIND(LL)+PIVI*VIND(LR)
0117 -7                           END ;
```

```
0118 -6                    END ;
0119 -5                                    END ;
0120 -4                              END ;
0121 --          IF(PIV <= 0) OR (LEND < 0) THEN
0121 --                                    IER:=-1
0121 --                                ELSE
0121 --              IF LEND > 0 THEN
0121 4-                BEGIN
0122 --                II:=NEC ;
0123 --                FOR I:= 2 UNTIL NEC DO
0123 5-                   BEGIN
0124 --                   LST:=LST-II ;
0125 --                   II:=II-1 ;
0126 --                   L1:=ENTIER(CSUP(LST) + 0.5) ;
0127 --                   FOR J:=II STEP NEC UNTIL NM DO
0127 6-                      BEGIN
0128 --                      TB1:=VIND(J) ;
0129 --                      LL :=J ;
0130 --                      K  :=LST ;
0131 --                      FOR LT1:=II UNTIL LEND DO
0131 7-                         BEGIN
0132 --                         LL:=LL+1 ;
0133 --                         K :=K +LT1 ;
0134 --                         TB1:= TB1-CSUP(K) * VIND(LL)
0134 -7                         END;
0135 --                      K:=J+L1  ;
0136 --                      VIND(J):=VIND(K) ;
0137 --                      VIND(K):=TB1  ;
0138 -6                      END ;
0139 -5                   END ;
0140 -4                END ;
0141 -3              END ;
0142 -2          END SIST_MATH ;
0143 --                    INTEGER PROCEDURE MAT_VECT (INTEGER I1,J1) ;
0144 2-                    BEGIN
0145 --                          (I1-1)*ENTIER ( I1 / 2 ) + J1
0145 -2                    END MAT_VEC ;
0146 --      INTEGER  N1,DIVLAD,NUM,N2,N3,NB,I,I2,JA,MP,K,N,J,IER ;
0147 --          INTEGER NUM10, NUM20 ;
0148 --      REAL EPS,CXPANEL,CYPANEL,CZPANEL,CXPPANEL,CYPPANEL,CZPPANEL,
0148 --          CXUPANEL,CYUPANEL,CZUPANEL,MESETA,ALCAN,INALCAN,LLXPANEL,
0148 --          LLYPANEL,LLZPANEL,ESTPANEL,AX,AY,ZNIV,B    ;
0149 --      STRING (30)TITULO, TAM_PANEL, YACIM  ;
0150 --                READ(TITULO) ;
0151 --                READ(TAM_PANEL) ;
0152 --                READ(YACIM) ;
0153 --                    WRITE(TITULO) ;
0154 --                    WRITE(TAM_PANEL) ;
0155 --                    WRITE(YACIM) ;
0156 --      READ(N1) ;
0157 --      N2:=(N1+1)*ENTIER((N1+2)/2) ;
0158 --      N3:=3*N1 ;
0159 2-      BEGIN
0160 --          REAL ARRAY AUX,MATTIND (1::N1) ;
0161 --          REAL ARRAY MATCOE(1::N2) ;
0162 --          REAL ARRAY CXMUE,CYMUE,CZMUE,LEYMUE(1::N3) ;
0163 --          INTEGER ARRAY INDMUE (1::N1) ;
0164 --          EPS:='-4 ;  NB:= 1 ;
```

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA CENTRO DE COMPUTO

```
0166 --          READ(CXPANEL,CYPANEL,CZPANEL) ;                                    4340
0167 --          READ(CXPPANEL,CYPPANEL,CZPPANEL,                                   4360
0167 --               CXUPANEL,CYUPANEL,CZUPANEL ) ;                                4380
0168 --          READ(MESETA,ALCAN) ;                                               4400
0169 --          INALCAN:=1/ALCAN ;                                                 4420
0170 --          READ(LLXPANEL,LLYPANEL,LLZPANEL,DIVLAD ) ;                         4440
0171 --          WHILE CZPANEL <= CZUPANEL DO                                       4460
0171 3-          BEGIN                                                              4480
0172 --          NUM :=0 ;  I:=1 ;                                                  4500
0174 --          READ (CXMUE(I),CYMUE(I),LEYMUE(I),ZNIV) ;                          4520
0175 --          WHILE ZNIV = CZPANEL DO                                            4540
0175 4-                        BEGIN                                                4560
0176 --                        NUM:=NUM + 1 ;                                       4580
0177 --                        I:=I+1 ;                                             4600
0178 --                        READ(CXMUE(I),CYMUE(I),LEYMUE(I),ZNIV) ;             4620
0179 -4                        END ;                                                4640
0180 --          NUM:= NUM-1 ;                                                      4642
0181 --          I:=I-1 ;                                                           4644
0182 --          WRITE ("BANCO=",CZPANEL);                                          4660
0183 --          WHILE CYPANEL <= CYUPANEL  DO                                      4680
0183 4-               BEGIN                                                       4700
0184 --               WHILE CXPANEL <= CXUPANEL DO                                4720
0184 5-                   BEGIN                                                   4740
0185 --                   I2:= I:= 1 ;                                            4742
0186 --                   IF NUM ¬= 0  THEN                                       4760
0186 6-                                BEGIN                                      4780
0187 --                                     NUM10:=NUM ;                          4800
0188 --                                     FOR I:=1 UNTIL NUM10 DO               4820
0188 7-                   BEGIN                                                   4840
0189 --                        NUM20:=NUM-I ;                                     4860
0190 --                        IF NUM20 >= 0 THEN                                 4880
0190 8-                                          BEGIN                            4900
0191 --                        B:=SQRT((CXMUE(I)-CXPANEL)**2 +                    4920
0191 --                                (CYMUE(I)-CYPANEL)**2) ;                   4940
0192 --                        IF B <= ALCAN THEN                                 4960
0192 9-                                          BEGIN                            4980
0193 --                                               I2:=I2+1 ;                  5000
0194 --                                               INDMUE(I2):=I               5002
0194 -9                                          END ;                            5004
0195 -8                                               END ;                       5006
0196 -7                   END ;                                                   5008
0197 -6                                BEGIN ;                                    5010
0198 6-                   IF I2 = 1 THEN  BEGIN                                   5020
0199 --                                     ESTPANEL:= 0. ;                       5040
0200 --                                     WRITE(NB,CXPANEL,CYPANEL) ;           5060
0201 -6                                     END                                   5080
0201 6-                              ELSE   BEGIN                                  5100
0202 --                                     IF I2 <= 2 THEN                       5120
0202 7-                                               BEGIN                       5140
0203 --                                               JA:=INDMUE(2) ;             5160
0204 --                                               ESTPANEL:= LEYMUE(JA) ;     5180
0205 --                                               MP := 1 ;                   5200
0206 -7                                               END                         5220
0206 --                                               ELSE                        5240
0206 7-               BEGIN                                                       5260
0207 --               MATCOE(1):= 0 ;                                             5280
0208 --               MATTIND(1):=1 ;                                             5300
0209 --               FOR I:=2 UNTIL I2 DO                                        5320
```

```
0209 8-                 BEGIN
0210 --                 JA:=INDMUE(I) ;
0211 --                 AX:= CXMUE(JA) ;
0212 --                 AY:= CYMUE(JA) ;
0213 --                 FOR J:=1 UNTIL I DO
0213 9-                      BEGIN
0214 --                      K:= MAT_VECT  ( I , J ) ;
0215 --                      IF J <= 1 THEN MATCOE(K):=1
0215 0-                                ELSE BEGIN
0216 --                                     JA:=INDMUE(J)  ;
0217 --                                     IF I = J THEN MATCOE(K):=MESETA ELSE
0217 --          MATCOE(K):=MESETA*EXP(-INALCAN*(SQRT((AX-CXMUE(JA ))**2 +
0217 --                                              (AY-CYMUE(JA))**2))) ;
0218 -0                                     END ;
0219 -9                      END ;
0220 --                 COV_MUEPANEL (LLXPANEL,CXPANEL,CYPANEL,AX,AY,MESETA,
0220 --                                INALCAN,MATTIND(I),DIVLAD ) ;
0221 -8                 END ;
0222 --              N:=1;
0223 --              SIST_MATH(MATTIND,MATCOE,AUX,I2,N,IER,EPS ) ;
0224 --              ESTPANEL:=0. ;
0225 --              FOR I:=2 UNTIL I2 DO
0225 8-                                BEGIN
0226 --                                JA:=INDMUE(I) ;
0227 --                                ESTPANEL:=ESTPANEL + MATTIND(I)*LEYMUE(JA) ;
0228 -8                                END ;
0229 --              MP:= I2-1 ;
0230 --              WHILE ESTPANEL <0. DO ESTPANEL:= 0. ;
0231 -7                                  END ;
0232 --              WRITE(NB,CXPANEL,CYPANEL,MP,ESTPANEL,IER) ;
0233 -6              END ;
0234 --                   NB:=NB+1;
0235 --                   CXPANEL:=CXPANEL + LLXPANEL
0235 -5                 END ;
0236 --                                CXPANEL:=CXPPANEL ;
0237 --                                CYPANEL:=CYPANEL + LLYPANEL ;
0238 -4               END ;
0239 --                                CXPANEL:=CXPPANEL  ;
0240 --                                CYPANEL:=CYPPANEL  ;
0241 --                                CZPANEL:=CZPANEL+ LLZPANEL  ;
0242 --                                NB:=1
0242 -3            END ;
0243 -2         END;
0244 -1         END.

EXECUTION OPTIONS: DEBUG,1
```

```
.NOTE 2031 NEAR COORDINATE 0001 - NAME PARAMETER SPECIFIED (WARNING)
  (FOUND NEAR " LPAN , ")

.NOTE 2031 NEAR COORDINATE 0002 - NAME PARAMETER SPECIFIED (WARNING)
  (FOUND NEAR " DIVLAD ) ")

.NOTE 2031 NEAR COORDINATE 0044 - NAME PARAMETER SPECIFIED (WARNING)
  (FOUND NEAR " NEC , ")

.NOTE 2031 NEAR COORDINATE 0045 - NAME PARAMETER SPECIFIED (WARNING)
  (FOUND NEAR " EPS ) ")

.NOTE 2031 NEAR COORDINATE 0143 - NAME PARAMETER SPECIFIED (WARNING)
  (FOUND NEAR " I1 , ")

014.56 SECONDS IN COMPILATION, (07892, 00000) BYTES OF CODE GENERATED
```

ESTIMACION DE LEYES DE COBRE
PARA PANELES DE 25*25*10
MINA EL AGUILA - MODELO B
BANCO= 3810.000

1	50100.00	5450.000			
2	50125.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
3	50150.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
4	50175.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
5	50200.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
6	50225.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
7	50250.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
8	50275.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
9	50300.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
10	50325.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
11	50350.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
12	50375.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
13	50400.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
14	50425.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
15	50450.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
16	50475.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
17	50500.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
18	50525.00	5450.000	1	0.6300000	-67372037
19	50550.00	5450.000			
20	50575.00	5450.000			
21	50600.00	5450.000			
22	50625.00	5450.000			
23	50650.00	5450.000			
24	50675.00	5450.000			
25	50700.00	5450.000			
26	50725.00	5450.000			
27	50750.00	5450.000			
28	50100.00	5475.000			
29	50125.00	5475.000	1	0.6300000	-67372037
30	50150.00	5475.000	1	0.6300000	-67372037
31	50175.00	5475.000	1	0.6300000	-67372037
32	50200.00	5475.000	1	0.6300000	-67372037
33	50225.00	5475.000	1	0.6300000	-67372037
34	50250.00	5475.000	2	0.6300000	2
35	50275.00	5475.000	2	0.6757294	1
36	50300.00	5475.000	2	0.6765930	1
37	50325.00	5475.000	2	0.6761302	1
38	50350.00	5475.000	2	0.6754944	1
39	50375.00	5475.000	3	0.6961419	1
40	50400.00	5475.000	3	0.7134087	1
41	50425.00	5475.000	3	0.6775418	1
42	50450.00	5475.000	2	0.5651790	1
43	50475.00	5475.000	2	0.5178806	1
44	50500.00	5475.000	2	0.3378999	1
45	50525.00	5475.000	2	1.347133	1
46	50550.00	5475.000			
47	50575.00	5475.000			
48	50600.00	5475.000			
49	50625.00	5475.000			
50	50650.00	5475.000			
51	50675.00	5475.000			
52	50700.00	5475.000			
53	50725.00	5475.000			
54	50750.00	5475.000			
55	50100.00	5500.000	1	0.6300000	1
56	50125.00	5500.000	1	0.6300000	1
1	2	3	4	5	6

LEYENDA

1. Número de Bloque.
2. Coordenada Norte del Bloque.
3. Coordenada Este del Bloque.
4. ~~Número de Muestras que entran~~ en la Estimación.
5. Ley estimada del Bloque.
6. Código de Validación del Algoritmo.

57	50150.00	5500.000	1	0.6300000	1
58	50175.00	5500.000	1	0.6300000	1
59	50200.00	5500.000	2	0.7745200	1
60	50225.00	5500.000	2	0.7091196	1
61	50250.00	5500.000	2	0.6842663	1
62	50275.00	5500.000	2	0.6733896	1
63	50300.00	5500.000	2	0.6728386	1
64	50325.00	5500.000	3	0.6795337	1
65	50350.00	5500.000	3	0.6101830	1
66	50375.00	5500.000	3	0.7223747	1
67	50400.00	5500.000	3	0.7054567	1
68	50425.00	5500.000	3	0.6871804	1
69	50450.00	5500.000	3	0.6690150	1
70	50475.00	5500.000	3	0.6518787	1
71	50500.00	5500.000	2	0.5433079	1
72	50525.00	5500.000	2	0.4838076	1
73	50550.00	5500.000	2	0.2593455	1
74	50575.00	5500.000	1	0.6100000	1
75	50600.00	5500.000			
76	50625.00	5500.000			
77	50650.00	5500.000			
78	50675.00	5500.000			
79	50700.00	5500.000			
80	50725.00	5500.000			
81	50750.00	5500.000			
82	50100.00	5525.000	1	0.6300000	1
83	50125.00	5525.000	1	0.6300000	1
84	50150.00	5525.000	1	0.6300000	1
85	50175.00	5525.000	2	1.057256	1
86	50200.00	5525.000	2	0.7470087	1
87	50225.00	5525.000	2	0.6965114	1
88	50250.00	5525.000	2	0.6763840	1
89	50275.00	5525.000	2	0.6687831	1
90	50300.00	5525.000	3	0.6689745	1
91	50325.00	5525.000	3	0.5336404	1
92	50350.00	5525.000	3	0.7574248	1
93	50375.00	5525.000	3	0.7392573	1
94	50400.00	5525.000	3	0.7175134	1
95	50425.00	5525.000	3	0.6950794	1
96	50450.00	5525.000	3	0.6736577	1
97	50475.00	5525.000	3	0.6541353	1
98	50500.00	5525.000	3	0.6368818	1
99	50525.00	5525.000	2	0.5317409	1
100	50550.00	5525.000	2	0.4665657	1
101	50575.00	5525.000	1	0.6100000	1
102	50600.00	5525.000	1	0.6100000	1
103	50625.00	5525.000			
104	50650.00	5525.000			
105	50675.00	5525.000			
106	50700.00	5525.000			
107	50725.00	5525.000			
108	50750.00	5525.000			
109	50100.00	5550.000	1	0.6300000	1
110	50125.00	5550.000	1	0.6300000	1
111	50150.00	5550.000	2	0.2892160	1
112	50175.00	5550.000	2	0.9106240	1
113	50200.00	5550.000	2	0.7223608	1
114	50225.00	5550.000	2	0.6837045	1
115	50250.00	5550.000	2	0.6678432	1
116	50275.00	5550.000	3	0.6659430	1

OXIGENO EN LAS SOLUCIONES IONICAS LIQUIDAS

R E S U M E N

El comportamiento de Ión Oxígeno en los líquidos Iónicos se discute en función del ambiente catiónico.

Se propone una experiencia para medir el equilibrio Azufre – Oxígeno.

Dr. ANDRES BLOCK BOLTEN

Profesor visitante de la Universidad de Trujillo; cooperante Servicio Universitario Canadiense de Ultramar.

Los líquidos iónicos están constituídos por iones cargados positivamente y negativamente. Los cationes siempre permanecen como vecinos más cercanos de los aniones y viceversa. Por razones energéticas este orden de carga no puede cambiarse: Los cationes no pueden ser vecinos de los cationes, los aniones no pueden ser vecinos de los aniones.

En las soluciones iónicas no hay solvente como en el caso de las soluciones acuosas. El estado de referencia, como la dilución infinita usada en las soluciones acuosas no puede existir en las soluciones iónicas, y por este motivo, el estado standard para un líquido iónico es la sustancia pura fundida.

En este artículo no hay suficiente espacio para describir propiedades de equilibrio y propiedades de transporte de los líquidos iónicos; por eso nos limitamos a describir solamente el comportamiento de ión oxígeno 0^{2-}.

En las escorias que representan también líquidos iónicos, el Mn_2O_3 es más ácido que el MnO; el CrO_3 es más ácido que el Cr_2O_3, porque el ión Mn^{3+} y el ión Cr^{6+} constituyen cationes con más alto potencial Ze/r que el Mn^{2+} y el Cr^{3+}; Z–valencia, e-carga iónica elemental, r-radio iónico.

Por esto en el medio básico se espera las reacciones del tipo

$$2Mn^{II}O + O^{2-} \longrightarrow Mn_2^{III}O_3 \qquad (1)$$

$$2Cr_2^{III}O_3 + 3O^{2-} \longrightarrow 2Cr^{VI}O_3 \qquad (2)$$

donde el catión más ácido (con más alto potencial Ze/r) se estabiliza por interferencia del anión oxígeno 0^{2-}.

En el medio ácido hay tendencias opuestas.

En el pentóxido de vanadio fundido existe un equilibrio entre el gas CO_2 y el líquido iónico:

$$CO_2 + O^{2-} \longrightarrow CO_3^{2-} \qquad (3)$$

Este equilibrio depende de la presión parcial del CO_2 del medio catiónico que proporciona el anión O^{2-}. El medio catiónico básico (con bajo Ze/r) estabiliza el anión CO_3^{2-} y aumenta la solubilidad de CO_2 por la acción del anión libre O^{2-}.

¿ POR QUE EL ANION 0^{2-} ES MAS ACTIVO EN UN MEDIO BASICO?

En un medio ácido cationes pequeños (poderosos) con un alto potencial Ze/r reaccionan fuertemente con el anión básico O^{2-} y por esto el anión no tiene posibilidades de reaccionar posteriormente y alterar el estado de oxidación de metales multivalentes (como Mn, Cr, V).

El anión O^{2-} es un portador de basicidad por dos motivos :

Primero: porque él es un proveedor de electrones.
Segundo: porque él se libera de su catión cónyuge en función del potencial catiónico. Si el catión es más debil (o más básico) el anión se libera más fácilmente.

Por este segundo motivo el anión O^{2-} no puede representar una medida absoluta de basicidad; él está acompañado siempre por un catión. Su actividad depende entonces del potencial del medio catiónico.

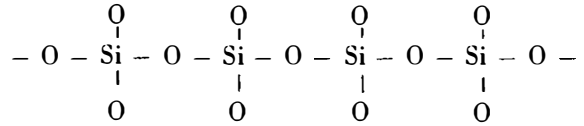
De los siguientes óxidos alcalinos : K_2O , Na_2O, Li_2O Rb_2O, Cs_2O, el K_2O ($r_K = 1.33$ Å) es una fuente de O^{2-} mucho mejor que el Na_2O ($r_{Na} = 0.95$ Å) y el Li_2O ($r_{Li} = 0.60$ Å) pero peor que el Rb_2O ($r_{Rb} = 1.48$ Å) y el Cs_2O ($r_{Cs} = 1.69$ Å).

De los óxidos alcalinos terreos el CaO ($r_{Ca} = 0.99$ Å) es una mejor fuente de O^{2-} que el MgO ($r_{Mg} = 0.65$ Å) pero peor que SrO ($r_{Sr} = 1.13$ Å) y el BaO (($r_{Ba} = 1.35$ Å).

¿ COMO SE COMPORTA EL ANION OXIGENO EN LAS ESCORIAS ACIDAS ?

La sílice pura representa en realidad una molécula gigante y eléctricamente neutra $(Si\,O_2)_n$.

Si se añade un óxido Básico, por ejemplo K_2O el catión K^+ ataca los puentes de oxígeno de la estructura siguiente :



El catión se libera de su anión original O^{2-} y se asocia con los tetrahedros individuales $(SiO_4)^{4-}$; el anión O^{2-} entra en la estructura del tetrahedro.

Si entra una cantidad suficiente de K_2O (o de otro óxido) en la sílice líquida el anión O^{2-} convertirá las estructuras más complejas en estructuras más simples de tipo $(SiO_4)^{4-}$:

$$O^{2-} + (Si_2O_7)^{6-} \longrightarrow 2\,(SiO_4)^{4-} \qquad (4)$$

Luego si se agrega más K_2O, se originan aniones libres de tipo O^{2-} y el líquido adquirirá propiedades básicas.

En escorias básicas el anión O^{2-} reacciona con el fósforo de la manera siguiente :

$$2\underline{P} + 5\,\underline{O} + 3\,\underline{O}^{2-} \lesssim 2\,PO_4^{3-} \qquad (5)$$

donde P y O representan fósforos y oxígeno en la fase metálica. En esta reacción el valor de $\Delta G^o_{1600^oC}$ es igual a :

- 12 RT para un medio puro de Fe^{2+} ($r_{Fe} = 0.75$ Å)
- 13 RT para un medio puro de Mn^{2+} ($r_{Mn} = 0.80$ Å)
- 21 RT para un medio puro de Ca^{2+} ($r_{Ca} = 0.99$ Å)

Entonces el medio más básico Ca^{2+} influye en la reacción (5) en una forma más amplia. El Ca^{2+} es más débil en cuanto se refiere a los cationes anteriormente mencionados y por este motivo libera el anión O^{2-} en un modo más fácil, desplazando la reacción (5) hacia la derecha. Aquí aparece nuevamente la dualidad de la naturaleza de basicidad. El portador de basicidad es el anión O^{2-}. Sin embargo su libertad está determinada por el catión.

Cationes fuertes con el potencial Ze/r grande son estrictos; cationes débiles con r grande y potencial bajo son más tolerantes al controlar los movimientos de su anión cónyuge O^{2-}.

¿ COMO SE COMPORTA EL ANION OXIGENO CON EL AZUFRE ?

El anión S^{2-} tiene radio iónico $r_S = 1.84$ Å, el radio de O^{2-} es $r_O = 1.40$ Å.

Se puede comprobar fácilmente que si hay dos cationes y dos aniones en la solución la situación energética más estahle se produce cuando un anión pequeño se reune con un catión pequeño (poderoso); y un anión grande se une a un catión grande (débil); Por este motivo el anión S^{2-} tenderá a salir de una asociación con Fe^{2+} ($r_{Fe} = 0.75$ Å) y reunirse con Mn^{2+} ($r_{Mn} = 0.80$ Å); simultáneamente el anión O^{2-} prefiere Fe^{2+} a Ca^{2+} o Mn^{2+}

Iones de manganeso y calcio originan un ambiente más básico que Fe^{2+} y por esto

$$\underline{S} + O^{2-} \xrightarrow[\text{medio básico}]{} S^{2-} + \underline{O} \qquad (6)$$

S y O son azufre y oxígeno en la fase metálica. El medio básico desplaza la reacción hacia la derecha. Sin embargo existe una reacción competitiva (1) que actúa para disminuir la basicidad y el efecto de la reacción (6).

La añadidura de CaF_2 a las escorias desulfurizadoras baja la temperatura de fundición de la escoria.
El anión pequeño F^- ($r_F = 1.36$ Å) compite con O^{2-} por el catión pequeño y por ésto la adición de CaF_2 tiene también un efecto de dilución.

En procesos de producción de acero al contacto de la fase escoria con la fase gaseosa (aire) no se puede excluir la reacción del siguiente tipo :

$$S^{2-} + 3/2\,O_2 = SO_2 + O^{2-} \qquad (7)$$

En el alto horno hay dos posibilidades :

$$S + O^{2-} + C \longrightarrow S^{2-} + CO \qquad (8)$$

y

$$S + CO_3^{2-} + 2C \longrightarrow S^{2-} + 3CO \qquad (9)$$

donde CO_3^{2-} proviene de los carbonatos de la carga o de la solubilidad química de CO_2, ayudada por el anión básico O^{2-}, casi en la misma forma que en la reacción (3).

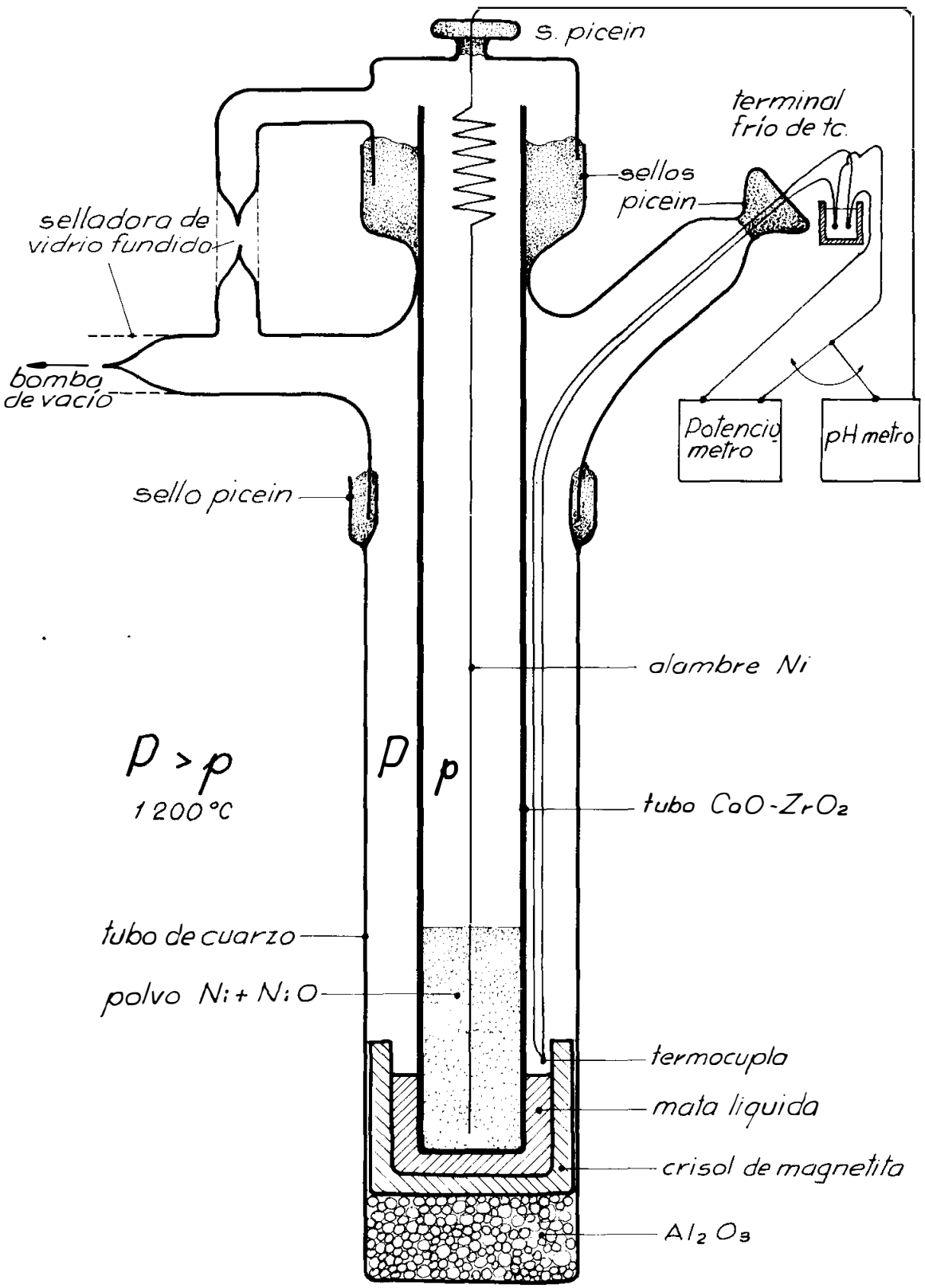

S. picein
terminal frío de tc.
sellos picein
selladora de vidrio fundido
bomba de vacío
Potencio metro
pH metro
sello picein
alambre Ni
P > p
1200 °C
P
p
tubo CoO-ZrO2
tubo de cuarzo
polvo Ni + NiO
termocupla
mata liquida
crisol de magnetita
Al2 O3

fig. 1

¿ COMO MEDIR LA "ACTIVIDAD" DEL ANION O^{2-} ?

No es posible hacerlo directamente por la razón de que el anión siempre acompaña a un catión y que se puede medir solamente la actividad de este compuesto.

Pero si cerramos un sistema de dos fases; ejemplo: fase sólida de magnetita y fase líquida iónica o casi iónica de mata, en vacío y en alta temperatura, este sistema manifestará su equilibrio al crear su propia presión de oxígeno P_{O_2}.

Si ahora este sistema tiene un diafragma que permite pasar solamente a iones oxígeno; entonces :

$$(1/2\ O_2)_P + 2\ e \longrightarrow O^{2-}_r \qquad (10)$$

donde P es presión de oxígeno, r - red aniónica del diafragma. Fig. 1 representa el aparato propuesto.

Al otro lado del diafragma el ión oxígeno descarga sus electrones.

$$O^{2-}_r \longrightarrow (1/2\ O_2)_p + 2\ e \qquad (11)$$

donde $p < P$;

Este proceso saca al oxígeno a la presión P del sistema magnetita sólida - Cu_2S líquido - Cu_2O líquido y lo desplaza al otro lado del diafragma a una presión p oxidando el níquel en el electrodo de referencia Ni+ NiO hasta que el equilibrio se estabilice a una temperatura constante.

La reacción en la mata (saturada con la magnetita) se puede describir como :

$$2O^{2-} + S^{2-} + 4\,e \longrightarrow 1/2\ (S_2) + (O_2) \longrightarrow SO_2 \qquad (12)$$

La reacción (12) proporcionará una cantidad necesaria de SO_2 para disminuir O^{2-} hasta que el equilibrio se estabilice en el crisol.

Los diafragmas permeables para el ión oxígeno son conocidos y producidos por diversas compañías, por ejemplo, por Zircoa que produce tubos de electrolitos sólidos "Calcia - Zirconia" (CaO - ZrO_2) y otros tipos.

La diferencia del potencial electro - químico medido en ambos lados del diafragma representa el ΔG^o de la reacción (12).

$$\Delta G^o = (RT/n).\ 1np - (RT/n).\ \ln P \qquad (13)$$

donde el potencial medido es :

$$E_{celda} = \Delta G^o / 2\,n\,F \qquad (14)$$

n — número de electrones intercambiados,
F — constante de Faraday.

Finalmente :

$$\log P = E_{celda}\ (Volt) - E_{NiO}\ (Volt)/0.0000496\,T \qquad (15)$$

donde :

E_{NiO} representa el potencial del electrodo de referencia Ni+ NiO :

$$E_{NiO}\ (Volt) = 1.281083 - 0.00043993\,T \qquad (16)$$

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

A. BLOCK – BOLTEN
Curso de Perfeccionamiento. INCITEMI 21 de marzo - 24 de Marzo 1977 sobre: "Aspectos metalúrgicos de líquidos lónicos"

T. ROSENQVIST
Principles of Extractive Metallurgy, Mc Graw Hill . New York (1974).

H. FLOOD, K. GRJOTHEIM
Journal Iron and Steel Institute 171, 64-70 (1952)

B. M. LARSEN, L.O. SORDAHL
Physical Chemistry of Process Metallurgy. Interscience Publ. New York, (1961).

A. BLOCK - BOLTEN
Canadian Journal of Chemistry 54,1967 - 1970, (1976)

A. BLOCK – BOLTEN, B. J. M. BERTRAND, S.N. FLENGAS
Canadian Journal of Chemistry 52, 2068, (1974)

G.G. CHARETTE, S.N. FLENGAS
Journal Electrochemical Society 115, 796, (1968).

PAUTAS PARA LA UTILIZACION DE MICROORGANISMOS EN LIXIVIACION

RESUMEN

Este artículo está relacionado con el rol especial de la microbiología en las industrias metalúrgicas (lixiviación de metales). Los fenómenos microbiológicos son raramente identificados como tales por el ingeniero o el metalurgista y frecuentemente son explicados como fenómenos misteriosos. Por lo que se plantean en forma clara las técnicas empleadas para aislar, identificar, adaptar las bacterias a operaciones de Lixiviación de minerales y para hacer el trabajo más objetivo se describe y se discute una experiencia realizada con Thiobacillus thiooxidans en la obtención de ácido sulfúrico.

Ing. LUIS MOSCOSO YAÑEZ

Laboratorio Hidrometalúrgico del INCITEMI – Arequipa

1.0 – ANTECEDENTES

1.1 La recuperación del cobre de minerales de baja ley existentes en Perú y Bolivia, llevó a los expertos de la Junta del Acuerdo de Cartagena a pensar en técnicas apropiadas, económicas y fáciles de aplicar para utilizar lo que se estaba perdiendo. Se propuso entonces, un programa andino de desarrollo tecnológico que se adelantaría en estos dos países, en el área de la Hidrometalurgia del Cobre. La Comisión lo aprobó en las Decisiones 86 y 87.

1.2 El Programa delineó tres proyectos :
a) Lixiviación química
b) Lixiviación química y/o bacterial
c) Recuperación del cobre por Intercambio Iónico y Electrodeposición.

1.3 Dentro de las investigaciones que se vienen desarrollando en este Programa, tenemos la identificación, aislamiento y comportamiento de las bacterias; los datos que se obtengan serán de suma importancia, ya que se tendrá mayor información de la actividad bacterial, que permitirá un buen diseño de los botaderos.

2.0 – GENERALIDADES

2.1 Clasificación de Bacterias :

Es muy necesario para contribuir a la identificación de algún organismo desconocido el clasificarlo o lograr una adecuada ubicación taxonómica.

Las bacterias sulfurosas u oxidantes del azufre o compuestos azufrados, pertenecen a la clase Eschizomicetes, son unicelulares, móviles de reproducción indirecta por división, al orden seudomonadales son bastoncitos curvos que se encuentran comprendidos dentro de la familia thiobacteriaceal y el orden thiobacillus.

Se pueden clasificar de acuerdo a sus necesidades de oxígeno o al tipo de nutrientes que necesitan:

A.- **Aeróbicas**: son bacterias que necesitan del oxígeno del aire para poder subsistir.

B. – **Anaeróbicas**: son aquellas bacterias que pueden subsistir solo en medios privados de oxígeno del aire.

Dentro de esta aerobiosis y anaerobiosis, podemos encontrar por ejemplo :

a) **Aeróbicas Estrictas**: son aquellas bacterias que necesitan del oxígeno del aire para poder subsistir y en ausencia de él perecen o desaparecen.

b) **Anaeróbicas Estrictas**: son aquellas que no toleran el oxígeno del aire, toman el oxígeno por fermentación o reacciones de reducción de un subtrato.

c) **Anaeróbicas aerotolerantes o facultativas**: son aquellas que, siendo anaeróbicas, pueden tolerar algo de oxígeno en proporciones muy variables.

Clasificación desde el punto de vista trófico :

a) **Autotróficas**: son bacterias que obtienen los elementos necesarios para sintetizar proteínas necesarias para subsistir de reacciones químicas entre sustancias inorgánicas que emplean como fuente energética.

b) **Heterótrofas**: se nutren de sustancias orgánicas que han sido sintetizadas por otros organismos.

2.2 Identificación de Bacterias :

Es muy importante para identificar bacterias, hacer uso de coloraciones del cuerpo del microorganismo para observar su estructura interna o externa, puesto que las bacterias son incoloras, por lo cual es imposible observar al microscopio y determinar en una primera instancia su morfología.

Las coloraciones pueden ser :

a) Simples: cuando sólo interviene un colorante
b) Compuesta: cuando intervienen dos o más colorantes y se efectúan en varios tiempos.

Coloración de Gram: es una coloración indispensable en bacteriología, además es diferencial para los microorganismos y son :

A. – Gram positivas: son aquellas bacterias que retienen el colorante violeta genciana y no se decoloran por el alcohol; toman un color violeta.

B. – Gram Negativas: son aquellas bacterias que pierden el colorante violeta de genciana por decoloración con alcohol y necesitan ser teñidas por un colorante de

contraste que es la safranina, adquieren una coloración roja.

Fundamento: es diferenciar en dos grupos a las bacterias de acuerdo a la constitución de la cubierta o membrana celular. Así, en el caso de las Gram-Negativas, el colorante ácido safranina reacciona con la gran cantidad de lípidos de la cubierta y forma un complejo de color rojo.

Procedimiento :

a) Preparar un frotis
b) Fijar la preparación a la llama
c) Hacer actuar violeta de genciana más cinco gotas de bicarbonato de sodio en solución durante 1 minuto.
d) Lavar con agua corriente y cubrir la preparación con lugol por 3 minutos.
e) Lavar con agua corriente y decolorar con alcohol de 95º durante 8 segundos.
f) Cubrir el frotis con safranina 3 minutos.
g) Lavar con agua corriente, secar y observar al microscopio.

Coloración de Ziehl-Neelsen: es también una coloración diferente en bacteriología.

Fundamento : hay bacterias que luego de colorearse forman un complejo difícil de decolorar, ya sea con alcohol e incluso con alcohol ácido, por lo cual se les denomina "ácido resistente", toda la cubierta externa de la bacteria adquiere una coloración roja.

Procedimiento :

a) Preparación del frotis
b) Fijar al calor
c) Cubrir la preparación con colorante de Ziehl–Neelsen (fucsina fenicada) y calentar hasta aparición de vapores, durante 5 minutos.
d) Lavar con agua de caño.
e) Decolorar con alcohol ácido (alcohol de 95º al 3 o/o en HCI)
f) Lavar con agua y añadir azul de metileno por un minuto.
g) Lavar, secar y observar al microscopio.

Existen otros procedimientos de coloración que también se pueden emplear.

2.3 Tipos de Nutrientes o Medios de Cultivo :

Son preparaciones estériles que contienen sustancias nutritivas necesarias para el desarrollo del microorganismo, como sales inorgánicas (sulfatos, nitratos, etc.) sustancias orgánicas (carbohidratos, etc.), pectidas, etc.
Estos pueden ser :

A. – **Medios de cultivo Comunes**: se usan para el cultivo y conservación de la mayoría de los gérmenes. Ejem. Agar simple.

B. – **Medios de Cultivos Especiales**: sirven para el cultivo de bacterias exigentes en materiales nutritivos y para aislamiento de gérmenes:

Los medios especiales pueden ser :

a) Mejorados: son los medios básicos más sustancias de alto valor nutritivo.
b) Selectivos o de Diagnóstico: que estimulan el crecimiento de una especie microbiana inhibiendo el desarrollo de otros morfológicamente semejante.
c) Diferenciales : son medios adicionados de indicadores que ponen de manifiesto determinadas propiedades bioquímicas. Ejem. desprendimiento de gas (en casos de fermentación).

Para el cultivo de Bacterias Sulfurosas se emplean dos tipos de nutrientes: Bacto thiobacillus y el 9K de SILVERMAN y LUNDGREN.

a) El Nutriente 9K es un medio de cultivo selectivo porque estimula el crecimiento de una especie que es el thiobacillus ferrooxidans; además puede considerarse como un medio diferencial, porque pone de manifiesto la propiedad que tienen estas bacterias de oxidar el Fierro de ión "ferroso" a "férrico", lo cual se puede observar por el cambio de coloración o por análisis cuantitativo para apreciar la cantidad de fierro oxidado por las bacterias.

   Su constitución es a base de sales : (9K)

   – Sulfato de amonio .....3.00 gramos
   – Sulfato de magnesio 0.50 gramos
   – Cloruro de Potasio .....0.10 gramos
   – Monofosfato de Potasio .....0.39 gramos
   – Sulfato ferroso.....44.00 gramos
   – Nitrato de Calcio .....0.01 gramos

b) Nutriente Bacto thiobacillus, es un medio especial que sirve para estimular el

crecimiento de bacterias exigentes en material nutritivo a base de sales inorgánicas y con una alta concentración de iones hidrógeno, este medio de cultivo permite el desarrollo de todas las bacterias oxidantes del azufre; es decir, es específica para el género thiobacillus y sus numerosas especies.

Su constitución es a base de sales :

- Tiosulfato de sodio .....5.00 gramos
- Sulfato de amonio .....0.40 gramos
- Monofosfato de potasio .....4.00 gramos
- Cloruro de calcio .....0.25 gramos
- Sulfato de magnesio .....0.50 gramos
- Sulfato ferroso .....0.01 gramos

Este medio da muy buenos resultados cuando se emplea en sólido con 1.2 gramos de agar; para observar el crecimiento de las colonias.

2.4 Control de la Población Bacterial :

Una manera de determinar si las bacterias están en un medio propicio para su desarrollo, es observando el crecimiento poblacional, es decir, si hay aumento del número de ellos, esto es debido a que tienen condiciones óptimas para su desarrollo.

Este control se puede hacer por los métodos siguientes :

a) Mediante el empleo de la cámara Neubauer, que permite contar el número de bacterias en un volumen determinado (puede ser bacterias/mm^3).
b) Método Indirecto: es por disoluciones de acuerdo al número de colonias que crecen en una placa; se sabe el número de bacterias vivas en toda el área de la placa, empleando una disolución conocida de cultivo líquido, por ejemplo de 1:100 o de 1:100,000. Se sabe el número de bacterias por cm^3.

3.0 – INTRODUCCION

La lixiviación de minerales sulfurados data de siglos, pero sólo a comienzos de la década del 50 se demostró que las bacterias juegan un papel activo en este proceso de oxidación. Ejemplos de lixiviación bacterial son las operaciones de DUMP leaching en el Sud-Oeste de Estados Unidos (producen el 10 o/o del cobre de EE.UU.) y la lixiviación de minerales de Uranio en Elliot Lake (Ontario Canadá). La importancia del proceso radica en la explotación de fuentes de baja ley con una inversión y costo de operación bajos.

3.1 Los parámetros más importantes que se deben considerar en este tipo de lixiviación son:

a.– Una fuente de substrato (mineral sulfurado o ión ferroso, Pirita si se trata de mineral oxidado).
b.– Suministro de oxígeno, el cual sirve como receptor de electrones en el proceso de oxidación.
c.– Suministro de dióxido de carbono que constituye la única fuente de carbono para el microorganismo.
d.– Suficiente cantidad de nutrientes incluyendo amonio, fosfato y trozos de otros elementos requeridos para el metabolismo del organismo.
e.– Medio ambiente ácido, ya que la bacteria es activa entre pH 1.5 - 3.5.
f.– Agua para el transporte de los nutrientes y como solvente para el sulfato producido.
g.– Influye en la velocidad de lixiviación la temperatura, siendo la óptima 35°C.

3.2 Según las condiciones de lixiviación, el tipo de mineral tratado y de la bacteria usada, el mecanismo de lixiviación bacterial puede ser un ataque directo al mineral sulfurado o bien un mecanismo indirecto en que la bacteria oxida el ión ferroso a férrico, el cual actúa como agente oxidante.

Ataque directo :

a) Calcopirita

$$Cu\,FeS_2 + 4\,O_2 \xrightarrow{Bact.} CuSO_4 + FeSO_4$$

b) Pirita

$$FeSO_2 + H_2O + 3.5\,O_2 \xrightarrow{Bact.} FeSO_4 + H_2SO_4$$

El sulfato ferroso formado como resultado del ataque a la Calcopirita y Pirita, es oxidado por la bacteria a sulfato férrico.

$$4\,FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Ataque Indirecto :

El sulfato férrico formado es un lixiviante efectivo oxidando a los sulfuros como sigue :

a) Calcopirita

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + H_2O + 3O_2 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

b) Pirita

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\,FeSO_4 + 2S^o$$

El azufre es oxidado a sulfato por la acción bacterial según :

$$S + H_2O + 3/2\,O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

3.3 Un problema de mucha importancia en la hidrometalurgia, es el mejoramiento de la extracción metálica en las operaciones de lixiviación de los minerales sulfurados de baja ley. Los primeros trabajos fueron hechos por Rudolfs A. Helbronmer en el New Jersey Agricultural Experiment Station. De estos estudios, parece evidente que ciertos microorganismos no-identificados sulfooxidantes eran capaces de convertir la pirita y los sulfuros de zinc en sus respectivos sulfatos. La oxidación bacterial de la pirita ha sido investigada posteriormente, especialmente en relación con las curiosas observaciones hechas con respecto a las corrientes naturales de agua en las proximidades de las formaciones piríticas. En estas aguas conteniendo sulfato ferroso, los sulfatos férricos básicos fueron precipitados, pero simultáneamente el pH del agua se encontró que bajaba rápidamente y el precipitado de color ocre fue lentamente redisuelto, poniendo a las sales férricas en solución.

Un estudio completo de este fenómeno fue efectuado en los estados de West Virginia y Pensilvania, donde los afluentes de minas de carbón bituminoso se reportaron, estar contaminados por las altas acideces y altas concentraciones de Fe.

Esto condujo a la separación en 1949 por A.R. Colmer, K.L. Temple y M.E. Himble de una nueva bacteria autotrófica a partir del hierro, lo cual se demostró caía dentro del género "thiobacillus" que oxidaba el hierro. El nombre específico de th. ferrooxidans fue sugerido para este organismo. Se caracteriza por su habilidad para oxidar el ión ferroso muy rápidamente en soluciones ácidas y su incapacidad para crecer sobre S elemental; sin embargo, es capaz de crecer usando tiosulfato como la única fuente de energía y aumentar la formación de ácido a partir de la pirita.

Sin embargo, M. P. Silverman y D.G. Leundgren, usando "F. Ferrooxidans" han observado una lenta pero significante oxidación de S^o. La otra nueva bacteria "F. Sulfooxidans", fue aislada en 1960 por N.A. Kinsel. Se caracteriza por usar tanto el Fe^{+2} como el S elemental como fuentes de energía.

Aunque una evidencia definitiva del rol de las bacterias en la oxidación de los sulfuros de hierro que estaban presentes en los lechos de carbón ya había sido presentada, un nuevo avance importante hacía la posible aplicación de los microorganismos en la lixiviación de los minerales de baja ley, fue hecho con el descubrimiento que estos microorganismos eran por lo menos responsables parcialmente por el cobre encontrado en solución, en Kenecott Copper; Bingham Canyon en el agua de mina.

Un programa intensivo de investigación experimental fue conducido, en relación con este descubrimiento, en Brigham Young University, bajo el auspicio de Kenecott Copper Corporation. Unos años después, una patente americana, sobre un proceso de lixiviación empleando bacterias oxidantes de fierro fue concedida a Kenecott Copper Corporation. Dos tipos de bacterias autótrofas "th. thiooxidans" y "th, ferrooxidans", han sido identificados en los flujos de lixiviación brotando de los "Dumps" de desechos de roca en Bingham Canyon Utah.

Futuras investigaciones de las características de la oxidación del Fe^{+2} por las bacterias fuertemente acidofílicas, encontradas en algunas aguas de mina de carbón bituminoso de los V.S.A. guiaron a la separación de otras dos bacterias autótrofas oxidantes de fierro, designadas respectivamente como "Ferrobacillus Ferrooxidans" y "ferrobacillus Sulfooxidans". La primera se aisló

en 1954 por N.W. Lesthon y S.A. Braley. Ella oxida el Fe^{+2} al estado férrico rápidamente dentro del rango de pH de 2 – 4.5 aunque fracasa para oxidar el tiosulfato ácido y el So elemental.

Estudios similares sobre aislamiento e identificación de las bacterias fueron realizados por U.S. Bureau of Mines en muestras de agua de varias minas de cobre de Arizona. Ellos indicaron la presencia de tres especies. La primera "th. concretivorus" es un organismo oxidante del So, muy similar al "Th. thiooxidans", excepto que usa nitratos lo mismo que iones amonio como fuente de nitrógeno. La segunda "Fe. ferrooxidans" la cual usa solamente hierro y la tercera que usa ambos Fe^{+2} y So y ha sido colocada con la American Type Culture Colletion en Washington, D.C. bajo el catálogo No. 13728. En Inglaterra, las invetigaciones realizadas por el Departamento de Investigaciones Científicas e Industrial deben ser mencionadas; ellos establecieron la presencia de "Fe ferrooxidans" y "th. thiooxidans".

Las bacterias que aquí serán consideradas como ayuda a nuestra experiencia en los procesos de lixiviación, pertenencen al género "thiobacillus".

La especie más conocida es el "thiobacillus thiooxidans". Este microorganismo fue aislado por primera vez del suelo por S.A. Woksman and J.S. Joffe, hace 40 años. Es una bacteria autótrofa, la cual usa el So elemental, SO_2 y tiosulfato como fuente de energía y obtiene su carbono del CO_2. Posteriores trabajos de investigación sobre estas bacterias se hicieron debido a las características singulares que presentan, tales como :

a) Su indiferencia a las altas concentraciones de ácido.
b) Su crecimiento más rápido en el rango de pH 2 - 3.

Las bacterias de esta clase prestarían su ayuda en la lixiviación por la producción de ácido sulfúrico a partir del So.

3.4 W. W. Leathen y sus colaboradores expresan que la pirita en solución bacteriana de los sulfuros de cobre, cada bacteria tiene su rol específico :

a) Los ferrobacillus ferrooxidans, oxidan los iones ferrosos en iones férricos, pero no oxidan los sulfuros y los thiosulfatos.
b) Los thiobacillus ferrooxidans, tienen un rol semejante a los anteriores, pero además oxidan a los thiosulfatos en ácidos sulfúricos. No oxidan el azufre elemental.
c) Los thiobacillus thiooxidans, por el contrario, oxidan el azufre elemental y los thiosulfatos en ácidos sulfúrico.
   En la producción del nitrógeno utilizan los iones amonio. No pueden oxidar los iones ferrosos o utilizar los nitritos como fuente del nitrógeno.
d) Los thiobacillus concretivorus, tienen una acción semejante a la anterior, pero utilizan como fuente del nitrógeno los iones amonio y los iones nitrato, no siendo bien definido su acción sobre los nitritos.
e) Los thiobacillus neopolitamus, utilizan igualmente bien amonio, nitrato y nitrito como fuente del nitrógeno.

3.5 Del resultado de las experiencias realizadas en los diversos minerales sulfurados, se postula tres principales mecanismos de puesta en solución :

A) Absorción del oxígeno y formación de complejos solubles.
B) Formación de productos intermedios.
C) Disolución electroquímica de las superficies.

Como ejemplo del primer mecanismo se ha imaginado un esquema para la pirita basado en la fijación, sobre cada sitio en el retículo del FeS, de una molécula del O_2.

$$FeS_2 \xrightarrow{O_2} FeS_2.O_2 \xrightarrow{O_2} FeS_2.2O_2 \longrightarrow 2\,FeSO_4 + 2S$$

Los investigadores partidarios del segundo mecanismo, postulan un modelo que en su primera etapa conduce al ataque del sulfuro con H_2SO_4 con liberación de hidrógeno sulfurado el que en etapa posterior, se oxida con oxígeno libre o azufre elemental:

$$MS + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + H_2S$$

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S$$

4.0 – PARTE EXPERIMENTAL

Las bacterias sulfurosas se encuentran adheridas al mineral durante muchos años y para verificar esto se realizó la siguiente experiencia :

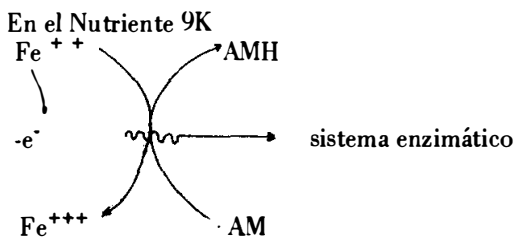
4.1 Se tomó una muestra de agua de lluvia, que lavó el mineral triturado y depositado en el PAD No. 3 de la mina de Cerro Verde y se hizo :

a) Examen a la gota pendiente, en que se observó organismos de diferentes formas, unos algo circulares, y otros alargados y gruesos, otros que presentaban uno de sus extremos abultados; es decir, se observó un gran número de microorganismos y todos ellos presentaban movimiento.
b) La solución tenía pH 4.6.
c) La población 22.3 x 10^8 bacterias/cm^3.
d) La solución presentaba 7 ppm. de cobre.
e) Eran todos microorganismos "gram negativos".

4.2 Oxidación Biológica: se dice que este tipo de bacterias son aeróbicas, tratando de determinar si son bacterias aeróbicas estrictas o facultativas, es que se realizó pruebas, cultivándolas en nutrientes 9K, uno de los cultivos era herméticamente cerrado, en el cual no se observó desarrollo de la población y por el contrario, las bacterias que fueron inoculadas se han capsulado.

En el cultivo con una oxigenación normal, se observa desarrollo de la población de bacterias y además por ser el "nutriente 9K" un medio selectivo, se observa que hubo oxidación del ión ferroso; esto prueba que las bacterias con el oxígeno del ambiente están activadas.

4.3 Acerca de la transferencia de electrones en la oxidación, se ha tratado de probar por una determinación cualitativa, empleando el azul de metileno (aceptor de electrones), lo siguiente :



Los electrones liberados del ión ferroso por acción de un sistema enzimático pasan a las moléculas de azul de metileno, las cuales se reducen y decoloran, luego de aceptar los electrones de la oxidación.

Esto nos hace pensar que es el oxígeno del aire el que recibe los electrones de la oxidación para luego formar parte de la molécula de H_2SO_4 producida o para formar parte del vapor de agua que se forma en las paredes de los cultivos.

4.4 Producción de ácido sulfúrico por bacterias, con el objeto de determinar la existencia de la especie thiobacillus thiooxidans en aguas de mina; a partir de las experiencias enunciadas se viene realizando desde hace 108 días, una prueba con inóculo en nutriente 9K (A) y azufre, se espera que esta especie oxide el azufre elemental y produzca ácido sulfúrico.

Condiciones : se esterilizó 2 baterías de 7 erlenmeyers y en cada batería se realizó cultivos empleando (A) Azufre coloidal de 80 o/o de pureza con 0.1 o/o de Fe (B) Azufre molecular (Puro). Estas dos baterías de cultivos se incubaron durante 108 días, a una temperatura

Para A y B (baterías)

Aguas / Cultivo (ml)	CERRO PASCO	CERRO VERDE	INCITEMI	JULCANI	ESTREMA-DOYRO	TORO MOCHO	STA. ROSA
Nutriente 9K (A)	220	220	220	220	220	220	220
Inoculó (ml)	10	10	10	10	10	10	10
Azufre (gr)	1	1	1	1	1	1	1

de 29°C y humedad adecuada con un pH inicial de 2.0 que fue descendiendo hasta llegar en este tiempo a 1.2.

La posible formación de ácido sulfúrico estaría dada por la siguiente ecuación :

$$S + 1\text{-}1/2\,O_2 + H_2O \text{ ------ } H_2SO_4$$

Con un gramo de azufre (puro) puede producirse 3.06 grs.

Con el azufre colidal 80 o/o el ácido sería 2.44 grs.

Los valores obtenidos están dados en anexos A y B y sus respectivas gráficas.

5.0 RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Es de gran importancia tener un conocimiento sobre la clasificación de bacterias, su comportamiento y las técnicas utilizadas para su estudio. Esto permitirá una mejor aplicación de ellas en los procesos que a veces para el ingeniero son un poco oscuros.

5.2 Por las observaciones al microscopio, se ha podido determinar la morfología de la bacteria, son gram-negativas, aeróbicas y ácido resistentes; como resultado se puede afirmar la existencia de thiobacillus thiooxidans.

5.3 Como prueba complementaria una vez aislado el thiobacillus thiooxidans, se le inoculó en solución 9K (A) y se adicionó azufre, produciendo ácido a partir de él.

El azufre coloidal que contenía fierro en pequeña proporción produjo ácido más rápidamente, quizás por la acción oxidante del fierro.

6.0 BIBLIOGRAFIA

1. LUIS MOSCOSO YAÑEZ y MARY HERRERA MALDONADO
   Informe No. 019-77-DRS/LAB. "Identificación de thiobacillus" Mayo 1977.

2. J. LANDESINAN D.W. DUNCAN & C.C. WALDEN
   "Oxidation of inorganic sulfur compoiends by Washed call suspension of thiobacillus ferrooxidans". Can. J. Microbiol 1966 - 12, 957-64.

3. E. L. BAUER
   "The aquons oxidation of elemental sulfur and sulfide ores" M. S. Thesis coll. Mineral sci and Tichn Bull (Montana) 1969, 68, 19-29.

4. A. J. SALLE
   "Fundamental Principles of Bacteriology"
   McGraw-Hill Book Company – Inc. de Nueva York

5. D. E. HUGHES, E.C. HILL
   Microbiología y las Industrias Metalúrgicas. 1969, 68, 30-45

ANEXO A

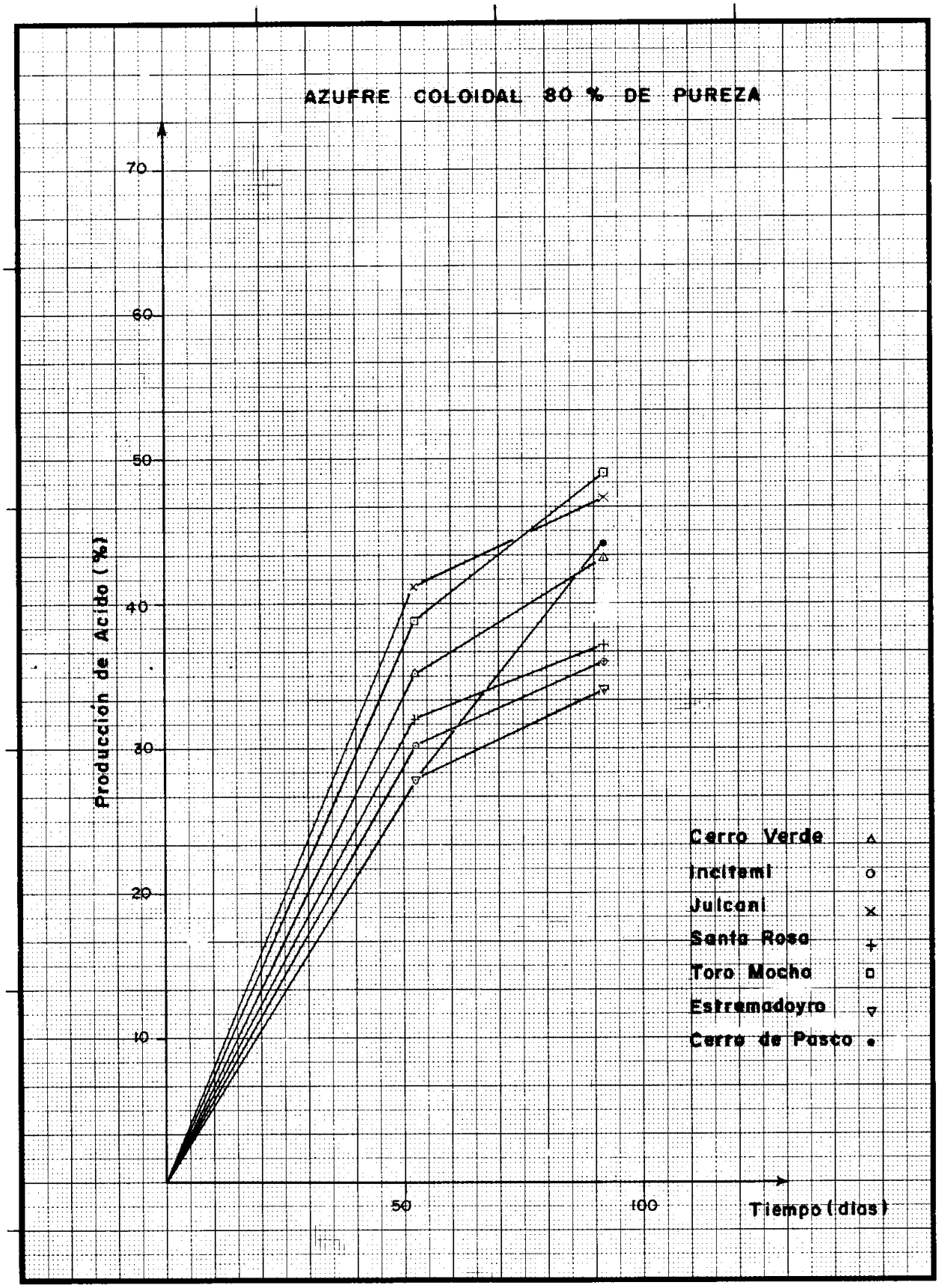
DATOS PARA EL AZUFRE COLOIDAL 80 o/o DE PUREZA

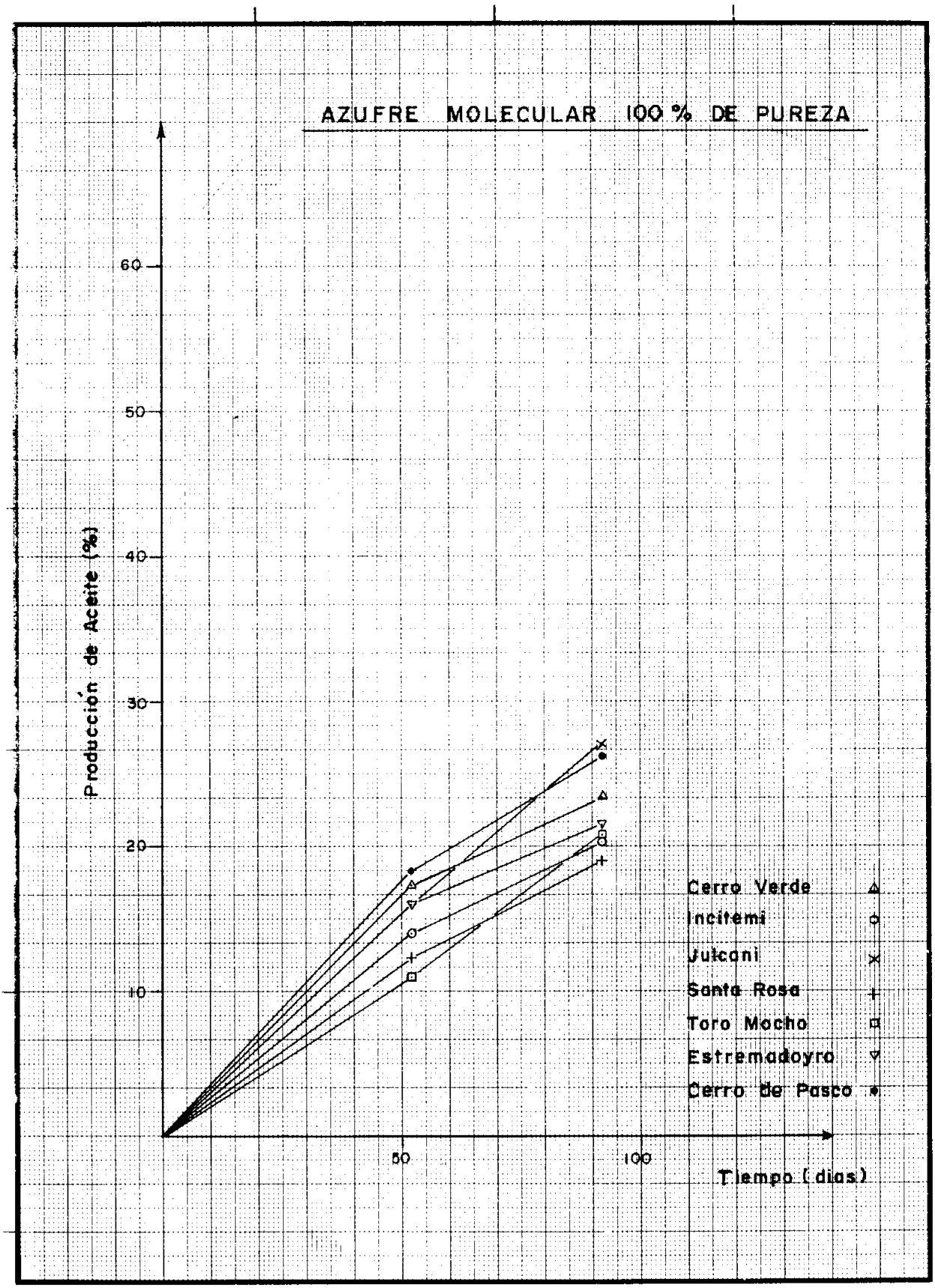
	Acidez Inicial (gr/l) pH=2		Acidez Final (gr/1)		Acidez Producida gr/1)		Acido producido 220 ml.			
							gramos	o/o	Gramos	o/o
Control	1	2	1	2	1	2	Primera		Segunda	
Cerro Verde	0.49	0.49	4.41	5.67	3.92	5.18	0.86	35.20A	1.07	43.90
Incitemi	0.49	0.49	3.85	5.10	3.36	4.61	0.74	30.30o	0.89	36.50
Julcani	0.49	0.49	5.10	6.96	4.61	6.47	1.01	41.40x	1.24	50.80
Santa Rosa	0.49	0.49	4.05	5.18	3.56	4;69	0.78	32.00+	0.91	37.30
Toro Mocho	0.49	0.49	4.86	6.72	4.37	6.23	0.96	39.3. □	1.20	49.20
Estremadoyro	0.49	0.49	3.68	4.86	3.19	4.37	0.70	28.7 ▽	0.84	34.40
Cerro de Pasco	0.49	0.49	3.68	6.23	3.19	5.74	0.70	28.7 •	1.08	44.20

ANEXO B

DATOS PARA EL AZUFRE MOLECULAR 100 o/o PURO

	Acidez Inicial (gr/1) pH=2		Acidez Final (gr/1)		Acidez Producida (gr/1)		Acido Producido 220 ml.			
							gramos	o/o	gramos	o/o
Control	1	2	1	2	1	2	Primera		Segunda	
Cerro Verde	0.49	0.49	2.91	4.29	2.42	3.80	0.53	17.32△	0.73	23.90
Incitemi	0.49	0.49	2.51	3.72	2.02	3.23	0.44	14.38o	0.62	20.30
Julcani	0.49	0.49	2.75	4.86	2.26	4.37	0.50	16.34x	0.82	26.80
Santa Rosa	0.49	0.49	2.19	3.64	1.70	3.15	0.37	12.09+	0.59	19.30
Toro Mocho	0.49	0.49	2.10	3.81	1.61	3.32	0.35	11.44□	0.62	20.60
Estremadoyro	0.49	0.49	2.75	3.89	2.26	3.40	0.50	16.34▽	0.66	21.60
Cerro de Pasco	0.49	0.49	3.00	4.78	2.51	4.29	0.55	17.97•	0.81	26.50


AZUFRE COLOIDAL 80 % DE PUREZA
Producción de Acido (%)
70
60
50
40
30
20
10
50
100
Tiempo (dias)
Cerro Verde
Incitemi
Julcani
Santa Rosa
Toro Mocho
Estremadoyro
Cerro de Pasco


AZUFRE MOLECULAR 100 % DE PUREZA
Producción de Aceite (%)
60
50
40
30
20
10
50
100
Tiempo (dias)
Cerro Verde
Incitemi
Julcani
Santa Rosa
Toro Mocho
Estremadoyro
Cerro de Pasco

LA TOSTACION

R E S U M E N

Se hace una revisión del proceso de tostación en sus diferentes variantes, poniendo énfasis en los mecanismos de las reacciones involucradas, así como en los hornos de tostación y sus aplicaciones específicas.

Ing. JOSE VIDALON G.

Director de Investigación y Desarrollo del INCITEMI

I. INTRODUCCION

El principal objetivo de la metalurgia extractiva es el de obtener los elementos valiosos que contienen los minerales.

Para conseguir esto, se utiliza una serie de operaciones y procesos combinados en un diagrama de flujo adecuado a las características y contenido del mineral.

Los procesos metalúrgicos van modificándose y evolucionando constantemente movidos por las modificaciones de la naturaleza de la materia prima, por el interés de aumentar la productividad, por las condiciones del mercado y últimamente, por la política de los gobiernos de los países desarrollados de luchar contra la contaminación ambiental.

Es así que en la pirometalurgia del cobre, por ejemplo, últimamente se desarrollan los llamados procesos continuos (Worcra, Noranda, Outokumpu, Mitsubishi), y los procesos hidrometalúrgicos tienden a ganar terreno.

Los procesos tradicionales, con los perfeccionamientos e innovaciones que vienen y seguirán adoptando, mantendrán todavía un lugar importante en la metalurgia extractiva, ya que se ha demostrado que los procesos pirometalúrgicos consumen la mitad de energía que los procesos hidrometalúrgicos.

La tostación es, por lo general, la primera etapa del tratamiento metalúrgico de muchos metales, pudiendo ser seguido de otros procesos piro o hidrometálurgicos.

II. PRINCIPALES VARIANTES DEL PROCESO DE TOSTACION

La oxidación de sulfuros en forma de concentrados juega un rol importante en la metalurgia de no-ferrosos. Los principales procesos que comprenden estas reacciones son :

a) TOSTACION OXIDANTE.– Que comprende :

1. **Tostado a muerte.**– Consiste en la oxidación prácticamente completa de los sulfuros, produciendo óxidos metálicos y anhidrido sulfuroso. Es una reacción exotérmica, con una constante de equilibrio tan alta, que puede ser considerada prácticamente irreversible la reacción:

$$2MS + 3\ O_2 \longrightarrow 2MO + 2SO_2$$

2. **Tostación parcial.**– Cuando así lo requiere el proceso subsiguiente, se mantiene un contenido de azufre relativamente alto en el producto tostado. En la fase gaseosa del horno se mantiene una concentración relativamente alta de SO_2 y baja concentración de oxígeno, con lo cual se tiene una atmósfera neutra o débilmente oxidante. Esta condición de la tostación parcial favorece la eliminación de arsénico y antimonio. En el caso del cobre, el producto así tostado con un contenido de azufre de 15 a 20 o/o, es alimentado caliente al horno de reverbero. Debido a que la eliminación de azufre es sólo parcial, puede alcanzarse una alta capacidad en la operación.
La combustión parcial del azufre en la tostación antes de la fundición redunda en un considerable ahorro de energía si se le alimenta sin pérdidas significativas de calor sensible. En esta forma, se obtiene una calcina seca y precalentada que en la etapa de fundición requiere mucho menor combustible y da lugar a una mayor capacidad con respecto a la práctica de alimentar una carga húmeda.

b) TOSTACION SULFATIZANTE.– En ese tipo de tostación la oxidación del azufre combinado con el metal principal se realiza en forma tal que forma sulfatos. Ocurre a temperaturas relativamente bajas, a las cuales los sulfatos son estables. En la atmósfera del horno debe mantenerse la mayor concentración posible de SO_3. Esta tostación se representa por las reacciones :

$$2MS + 3\ O_2 \longrightarrow 2MO + 2SO_2$$

$$2MO + 2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2M\,SO_4$$

La tostación sulfatizante es importante en hidrometalurgia ya que los sulfatos que se obtienen pueden ser lixiviados para luego recuperar el metal ya sea por electrodeposición o algún otro proceso.

III. TEORIA DE LAS REACCIONES DE TOSTACION

A. MECANISMOS DE LA TOSTACION OXIDANTE

En el horno de tostación se produce primero el secado, luego hay descomposición de algunos sulfuros, según las siguientes reacciones endotérmicas:

Pirita :

$$2FeS_2 \longrightarrow 2FeS + S_2$$

Covelita :

$$4CuS \longrightarrow 2Cu_2S + S_2$$

Enargita :

$$2Cu_3AsS_4 \longrightarrow 4CuS + Cu_2S + As_2S_3$$

Chalcopirita :

$$4CuFeS_2 \longrightarrow 2Cu_2S + 4FeS + S_2$$

Calcita :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

La velocidad de descomposición por efecto del calor depende de diversos factores, siendo los más importantes :

- tamaño de grano
- temperatura
- presión parcial de vapores (azufre) o gases (CO_2) en la atmósfera del horno.

Cuadro No. 1

Presión del vapor de azufre en función de la temperatura de descomposición de pirita (FeS_2)

Temperatura °C	P S_2 mm Hg
575	0.75
595	3.50
610	13.50
625	36.30
635	61.00
655	168.0
665	251.0
672	343.0
680	518.0

Cuadro No. 2

Presión de CO_2 en función de la temperatura de descomposición de la caliza $CaCO_3 = CaO + CO_2$

Temperatura °C	P CO_2 mm Hg
550	0.4
600	1.8
650	6.9
700	22.2
750	63
800	167
850	372
897	760

Algunos sulfuros, particularmente la pirita y chalcopirita tienen la tendencia a oxidarse a temperaturas por debajo del punto de descomposición en presencia de oxígeno libre en la atmósfera del horno.

Cuadro No. 3

Punto de Ignición de Sulfuros (13)

Granulometría : – 0.06 mm.

Mineral	Fórmula	Punto de Ignición °C
Pirita	FeS_2	360
Chalcopirita	Cu_2S	435
Galena	PbS	755
Esfalerita	ZnS	615
Molibdenita	MoS_2	490

Después que se ha alcanzado el punto de ignición (alrededor de 350 a 400°C), los sulfuros comienzan a reaccionar activamente con el oxígeno del ambiente del horno (Ver cuadro No. 3).

Entre las numerosas reacciones que ocurren, en el caso de la metalurgia del cobre, se pueden citar:

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

$$6FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4$$

$$4FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

$$Cu_2S + O_2 \longrightarrow 2CuO + SO_2$$

$$S_2 + 2\ O_2 \longrightarrow 2SO_2$$

Todas estas reacciones son exotérmicas.

Si hay un exceso de oxígeno, el Fe_2O_3 es estable hasta 1280° C ($P_{O_2} = 0.2$ atm.) y tiende a formar ferritas con los otros óxidos :

$$Fe_2O_3 + FeO \longrightarrow Fe_3O_4$$

$$Fe_2O_3 + CuO \longrightarrow CuOFe_2O_3$$

Debe tratar de evitarse la presencia de la magnetita en el producto tostado, manteniendo un ligero exceso de oxígeno. La presencia de la ferrita de cobre no tiene mayor trascendencia para la fundición en reverbero, ya que, en presencia de sulfuros de fierro, se descompone. Cuando hay esfalerita como impureza, una buena proporción de ésta va sin oxidarse ya que se trata de un sulfuro con poca tendencia a la oxidación ya que la tostación de concentrados de cobre pocas veces llega a 900°C de temperatura.

En el horno de solera múltiple podría producirse una cierta cantidad de sulfuros de cobre y de fierro en las zonas de menor temperatura. En la zona de mayor temperatura llegan a descomponerse casi totalmente ya que la tensión de disociación en dicho punto es mayor que la presión parcial del SO_3 en el horno.

La ley de azufre del producto tostado debe ser controlada durante la tostación de manera que dé lugar a una ley de cobre prevista de la mata y la máxima capacidad del horno de reverbero. Las calcinas que han sido oxidadas en exceso causan altas pérdidas de cobre en la fundición, mientras que aquéllas tostadas insuficientemente producen matas de baja ley, en cuyo caso la tostación no cumple con su primordial finalidad.

En el caso de la metalurgia del zinc, la oxidación de la blenda ZnS, el objetivo es tener en la calcina el mínimo de azufre. También es deseable que la formación de ferrita sea mínima, ya que es insoluble en ácido. En hornos de cama fluidizada la tostación de concentrados de zinc se realiza a 950-1000°C, con capacidad de hasta 1,000 T/día para un solo horno.

Las reacciones aquí son :

$$ZnS + 3/2\ O_2 \longrightarrow ZnO + SO_2$$

$$ZnO + Fe_2O_3 \longrightarrow ZnO.Fe_2O_3$$

La ferrita $ZnO.Fe_2O_3$ se forma cuando los concentrados de zinc llevan un alto contenido de fierro que no ha podido ser eliminado en la etapa de concentración por flotación. La ferrita es responsable de residuos con alto contenido de zinc tanto en el proceso térmico como en el de lixiviación.

En las plantas electrolíticas de zinc, los mayores adelantos tecnológicos lo constituyen los procesos "jarosita", "goethita" y "hematita", para el tratamiento de los residuos ferríticos mediante la solubilización del zinc y el fierro, seguido de la precipitación de éste en forma de un producto de fácil sedimentación y filtración.

De acuerdo al tipo de horno utilizado en la tostación, en aquéllos donde no haya una agitación perfecta, ocurrirán simultáneamente 2 procesos :

- El avance de la acción oxidante desde la superficie hacia el centro de la partícula, y
- El avance de dicha oxidación desde las capas superiores hacia las capas inferiores del mineral.

La velocidad relativa de los 2 procesos varía con la granulometría, la porosidad y la composición de la atmósfera.

En el curso de la tostación de muchos minerales, entre ellos la blenda, las capas de óxido formadas se adhieren fuertemente al núcleo no oxidado del mineral. Como no hay fisuras, para que la reacción pueda continuar, el oxígeno debe ser suministrado por difusión a través de la capa de óxido, y el anhidrido sulfuroso producido debe desplazarse en sentido contrario, también por difusión.

B. MECANISMO DE LA TOSTACION SULFATIZANTE

La tostación sulfatizante tiene como objetivo la obtención de sulfato soluble que puedan ser tratados

luego por lixiviación, con economías en el consumo de ácido.

Por lo general las reacciones de sulfatización ocurren en 2 etapas:

$$2MS + 3\ O_2 = 2MO + 2SO_2$$

$$2MO + 2SO_2 + O_2 = 2MSO_4$$

Se ha encontrado que antes de la formación de los sulfatos, se pasa por una etapa intermedia, consistente en la formación de sulfatos básicos (u oxisulfatos), tales como el CuO. $CuSO_4$, en el caso de tostación de minerales de cobre, y el ZnO, $2ZnSO_4$ en el caso de la tostación de la blenda. En este último caso los minerales de fierro y de cobre juegan un rol catalítico.

Una de las aplicaciones más importantes consiste en el tratamiento de concentrados de sulfuros de cobre y fierro, habiéndose logrado encontrar la forma de obtener el máximo de sulfatización del cobre y el mínimo de sulfatización del fierro, obteniendo en su lugar el óxido Fe_2O_3. Se ha visto que la tostación en cama fluidizada bajo condiciones estrictamente controladas de temperatura y composición de la atmósfera da buenos resultados.

Fijando adecuadamente las condiciones de operación de acuerdo a los requerimientos termodinámicos para estabilizar los productos seleccionados, puede tenerse un predominio de sulfatos o de óxidos en la calcina.

Es más conveniente expresar las mencionadas condiciones en términos de temperatura y del valor del producto $P^2_{SO_2} P_{O_2}$ calculado a partir de reacciones del tipo siguiente :

$$2MSO_4 = 2MO + 2SO_2 + O_2 \qquad (1)$$

$$K = p^2_{SO_2} \cdot P_{O_2} \qquad (2)$$

$$\log K = \frac{-\Delta G}{19.14\ T}$$

Si el valor de $P^2_{SO_2} P_{O_2}$ es menor que el calculado de la ecuación (3), el sulfato es inestable.

Del cálculo de los valores de P_{SO_2} y P_{O_2} para todas las reacciones de sulfuros, sulfatos y óxidos de un metal y del oxígeno a una temperatura dada, resulta un diagrama de área de predominio, como se muestra en la Fig. 1.

Estudios realizados por R.O.. Thomas y D.W. Hopkins (7) han demostrado que la adición de SO_2 a la atmósfera del horno durante la tostación sulfatizante de un mineral o concentrado de cobre para luego ser lixiviado, permite una mayor recuperación de cobre, aumentando la proporción de sulfato y de sulfato básico (u oxisulfato) de cobre, mientras que la temperatura puede ser elevada hasta 985°K, con la ventajade aumentar la selectividad en la solubilidad entre el cobre y el fierro, como puede apreciarse en la Fig. No. 2

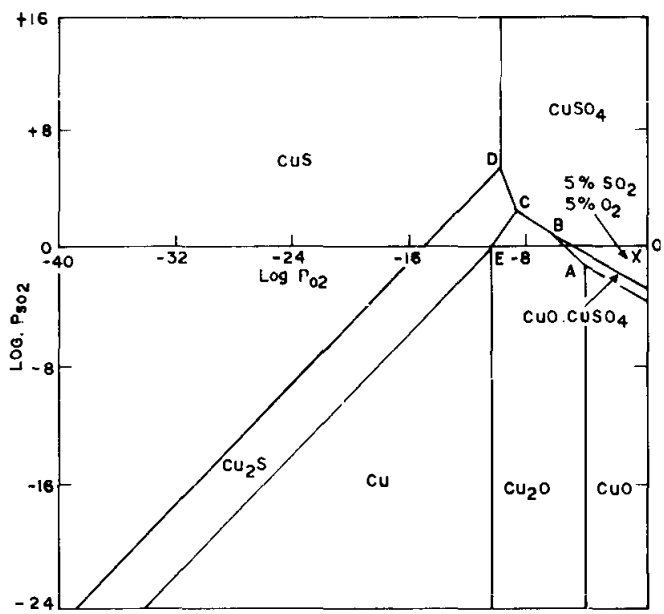
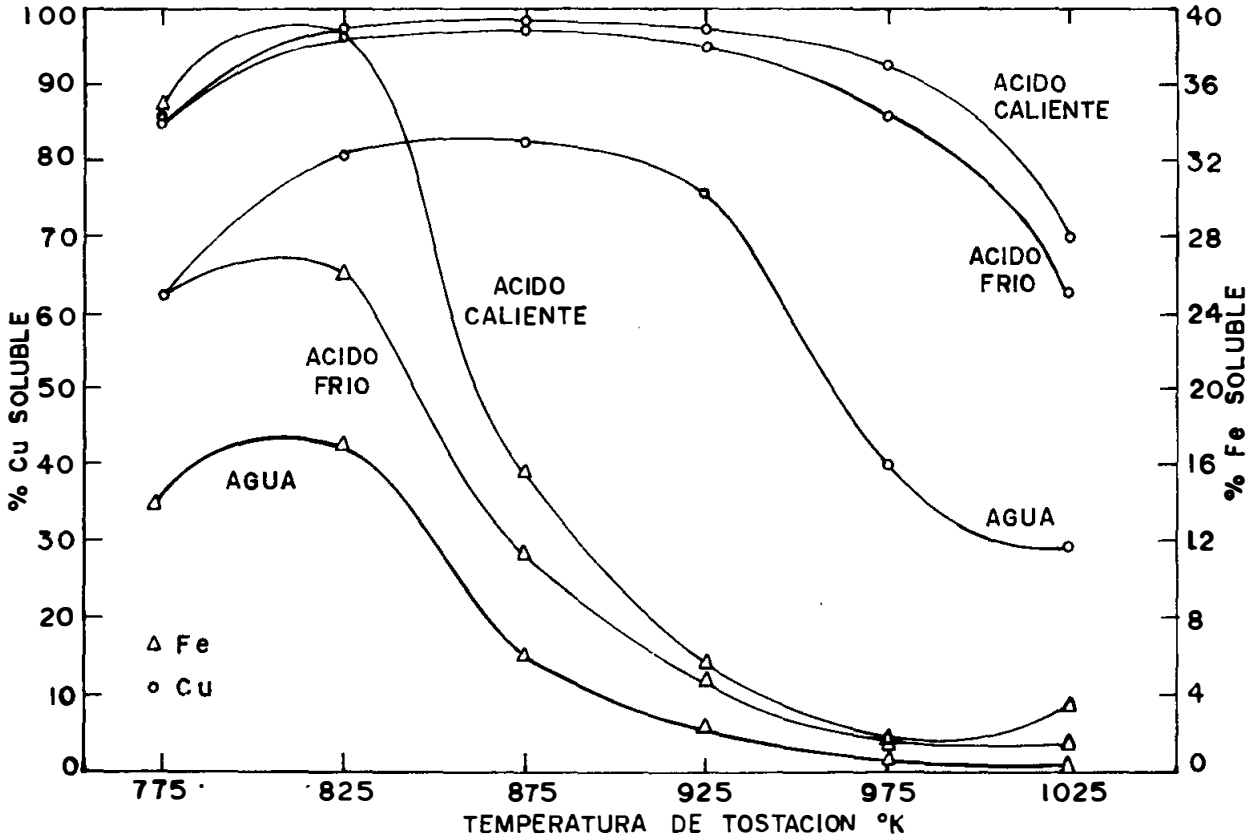


FIG. Nº 1 - DIAGRAMA DE AREA DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Cu - S-O A 973 °K (7)

FIG. Nº 2.- SOLUBILIDAD DE COBRE Y FIERRO EN SULFUROS TOSTADOS EN AIRE (7)



IV. EQUIPOS DE TOSTACION Y SUS APLICACIONES

A.—Los hornos de tostación, tendencias actuales

Los principales equipos de tostación son el horno de hogar múltiple, el horno de tostación "flash", los de cama fluidizada (versiones fluo-sólido de Dorr-Oliver y Cama turbulenta de LURGI) y el horno de carga estática y parrilla móvil, conocido también como máquina de sinterización o Dwight-Lloyd. Para algunas aplicaciones limitadas también puede considerarse el horno rotatorio.

Los hornos de hogar múltiple han tenido extensa aplicación en la metalurgia no ferrosa, aunque a partir de 1952 están siendo desplazados en muchos campos por el horno de cama fluidizada.

El horno de carga estática y parrilla móvil se aplica principalmente en tostación que requiera producir cierto estado de aglomeración, como en el caso del plomo, en algunos casos de tostación de concentrados de cobre destinados a horno de manga y para la tostación de concentrados de zinc destinados al proceso térmico.

El horno de tostación "flash" por lo menos en la metalurgia del cobre, no ha tenido mucha difusión, principalmente porque en ellos no puede controlarse adecuadamente el contenido de azufre en la calcina.

En el horno de cama fluidizada, debido a la agitación intensa de las partículas de la carga, el contacto entre éstas y el aire se incrementa en forma notable y todas las reacciones ocurren a velocidades mucho mayores que en tostadores convencionales. La temperatura puede controlarse con una precisión de más o menos 5ºC, sin que haya mucha fluctuación de un punto a otro de la carga. Este horno tiene las siguientes ventajas:

- Construcción y operación simples.
- No tiene partes móviles sometidas a esfuerzos y temperaturas.
- Tienen mucha mayor capacidad (8 veces la capacidad de un horno de hogar múltiple de igual diámetro).
- Producción de gases de tostación con alto contenido de anhidrido sulfuroso, del orden de los 13 o/o SO_2.

Por otro lado, los hornos de cama fluidizada se

prestan más para reacciones exotérmicas que endotérmicas.

Para la tostación parcial de concentrados de cobre se utiliza tanto hornos de hogar múltiple como de cama fluidizada. Desde el punto de vista de recuperación de calor y de energía, los hornos de cama fluidizada tienen notable ventaja, ya que pueden operar generalmente en forma autógena. En los hornos de hogar múltiple, el requerimiento de combustible es del orden de 0.4 x 10^6 BTU/ton de concentrado, y los gases producidos normalmente no llegan a 4 o/o SO_2. Contra estas desventajas, los hornos de hogar múltiple, en sus versiones modernizadas, realizan una mejor eliminación de impurezas (As, Sb, por ejemplo) y tienden a producir una calcina con menos magnetita que un horno de cama fluidizada.

Las principales aplicaciones de los hornos de cama fluidizada, en orden decreciente de tonelaje son:

- tostación de concentrados de zinc.
- tostación de concentrados de piritas.
- tostación de pirita granular.
- tostación de concentrados de pirrotita
- tostación de concentrados de cobre.
- tostación de pirrotita granular

En el cuadro No. 4 se señala en forma panorámica las principales aplicaciones de la tostación a diferentes tipos de minerales, concentrados y otros productos metalúrgicos relacionados al proceso metalúrgico subsiguiente, indicando, además, el tipo de tostación y el equipo utilizado.

CUADRO No. 4

APLICACIONES PRINCIPALES DE LA TOSTACION

Materia Prima	Destino	Tipo de Tostación	Tipo de Horno
Piritas	Producción H_2SO_4	T. a muerte	CF
Conc. Cu	Proceso Pirometalúrgico	T. parcial	CF, PM, SM
Conc. Cu	Lixiviación	T. sulfatizante	CF
Conc. Cu-As	Proceso Pirometalúrgico	T. desarsenizante	CF, SM
Conc. Zn	Proceso Electrolítico	T. a muerte	CF
Conc. Zn	Procesos térmicos	T. a muerte	PM
Conc. Pb	Proceso Pirometalúrgico	T. de sinterización	PM
Conc. Ni-Cu	Proceso Pirometalúrgico	T. parcial	SM
Conc. Ni	Proceso Pirometalúrgico	T. parcial	SM, PM
Piritas y arsenopiritas auríferas	Cianuración Au	T. a muerte	CF
Conc. Mo	Proc. Piro o Hidrometalúrgico	T. a muerte	SM
Cinabrio	Obtención Hg metálico	T. oxidante	HR, SM
Conc. Sn	Eliminación As, S, Bi	T. oxidante clorurante	SM
Escoria V	Lixiviación	T. alcalina	SM
Min. Fe	Conc. Magnética	T, Magnetizante	CF, HR, HC
Conc. Cu-Co	Lixiviación	T. sulfatizante	CF

Leyenda :

CF = Horno de Cama fluidizada
SM = Horno de Solera Múltiple
PM = Horno de Carga estática y Parrilla móvil (Maq. de sinterización).
HR = Horno rotatorio
HC = Horno de Cuba

En la figura No. 3 se presenta el diagrama de flujo de una planta de tostación parcial de concentrados de cobre incluyendo las instalaciones de recuperación de polvos y de calor. El gas de tostación tiene 16 a 18 o/o SO_2, la ley de azufre en la calcina puede ser regulada pero generalmente es del orden del 20 o/o. La capacidad de una unidad de estas puede llegar a 1500 T/d.

La figura No. 4 representa el diagrama de flujo de una planta de tostación sulfatizante. Como la reacción es lenta, la capacidad de una unidad puede llegar a 500 T/d. El azufre en la calcina puede estar en el rango de 5 a 10 o/o, mientras que los gases salen con 5 a 10 o/o SO_2 en volumen.

FIG. Nº 3 - TOSTACION PARCIAL DE CONCENTRADOS DE COBRE (17)

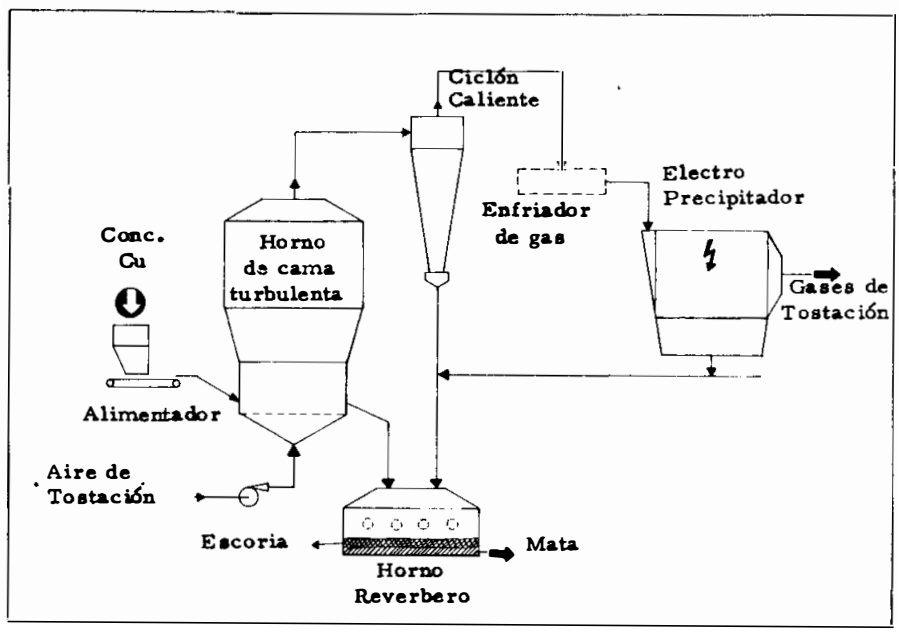
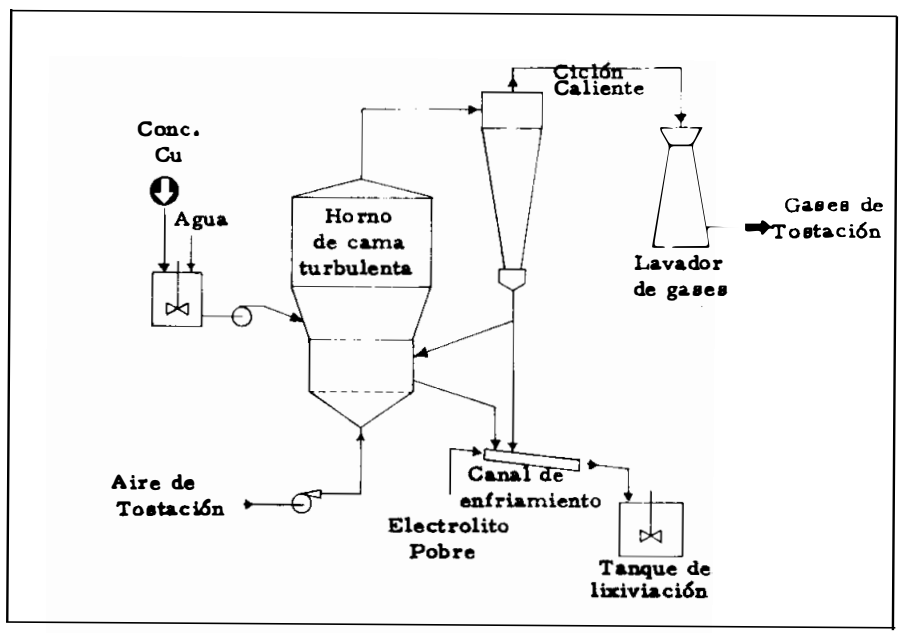


FIG. Nº 4 - TOSTACION SULFATIZANTE DE CONCENTRADOS DE COBRE (17)



En la figura No. 5 se presenta el diagrama de flujo de la sección de tostación, de una planta electrolítica para concentrados de sulfuros de zinc, con sus instalaciones de recuperación de polvos y de calor residual. Las instalaciones con hornos del tipo de cama turbulenta llegan actualmente hasta 1,000 T/d de capacidad por unidad. Los gases de tostación, con 10 a 12 o/o SO_2 en volumen, van a la planta de ácido. La calcina, con un contenido total de 1.0 a 1.7 o/o S pasan a ser lixiviados.

La figura No. 6 es el diagrama de flujo de una planta de tostación con un horno de solera múltiple, en una versión modernizada, con recirculación de gases y sistemas de recuperación de polvo y de calor. La recirculación de gases permite obtener gases más ricos en SO_2 y una mayor producción de vapor. Hornos de este tipo, para tostación de pirita, llegan a una capacidad de unas 130 TM/día.

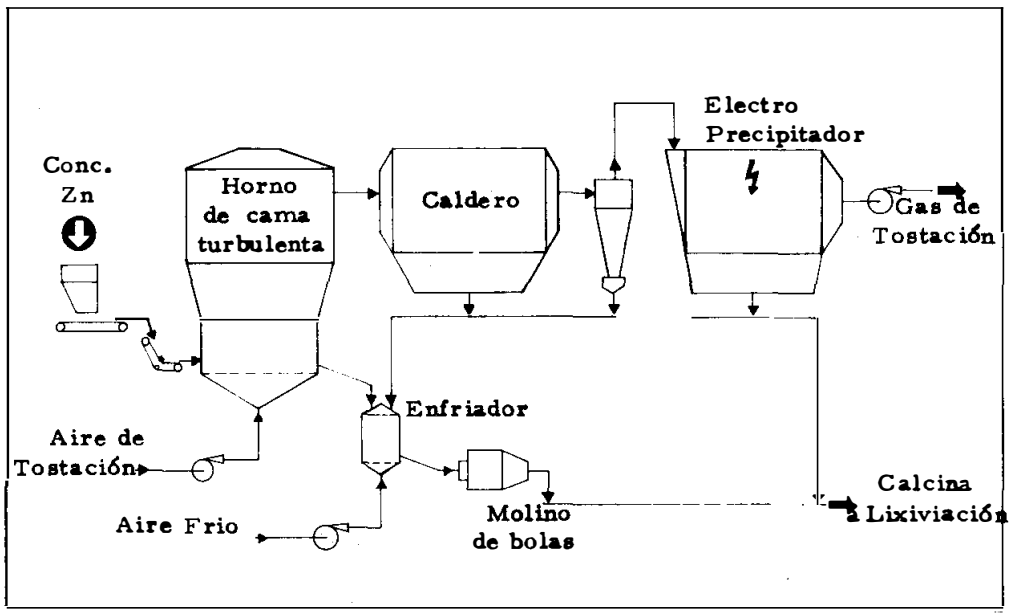
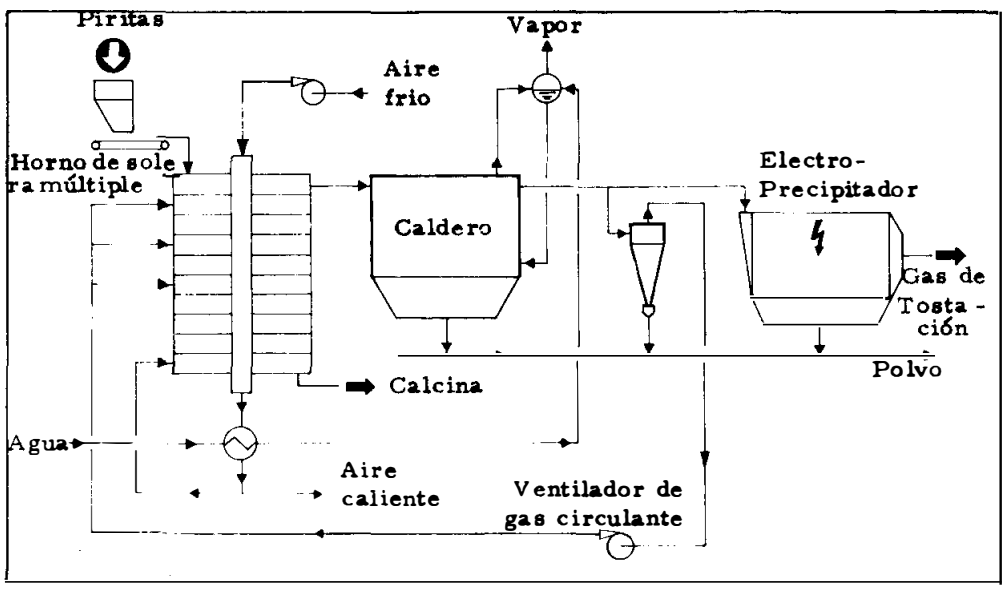


FIG. Nº 5 - TOSTACION DE CONCENTRADOS DE ZINC EN HORNO DE CAMA TURBULENTA.(17)

FIG. Nº 6 - TOSTACION EN HORNO DE SOLERA MULTIPLE CON RECIRCULACION DE GASES.(17)



B. – Recuperación de calor residual

La recuperación de parte del calor sensible de los gases calientes de fundición en horno de reverbero mediante el uso de calderos ha sido práctica normal durante muchos años y últimamente se ha adoptado ampliamente para convertidores y tostadores de cama fluidizada.

El fierro y el azufre en concentrados de cobre son una especie de combustible que, en una forma u otra, son quemados en las fundiciones de cobre, y actualmente se trata de utilizar el mínimo de energía comprada y recuperar el máximo de calor generado en las operaciones metalúrgicas.

El uso de tostadores de cama fluidizada permite lograr este objetivo, ya que los hornos de hogar múltiple que pueden ser utilizados en el tratamiento de casos especiales de concentrados, por razones tales como el control de alguna impureza, producen gases de baja temperatura y hacen impracticable la recuperación de calor por este sistema, aun cuando en algunas versiones modernas se ha conseguido cierta recuperación de calor.

La única forma de recuperar parte del calor generado por la tostación en los hornos de hogar múltiple es en forma de calor sensible de la calcina. Con este fin se alimenta a dichos hornos una mezcla del concentrado y los fundentes que serán necesarios para la etapa siguiente, que es la fundición en horno de reverbero.

V – BIBLIOGRAFIA

1. Huggare T.L., A. Kuivala. How Zinc Concentrates are Processed at the Outokumpu Zinc plant in Kokkola. Pág. 782-785. International Symposium of Hidrometallurgy - 1973 Chp. 29.
2. Mathewson Ch. Zinc - the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds 1970, p. 71.
3. A. W. Fletcher - New Methods of Extraction and Refining, Pág. 4.19-4.20.
4. P. T. Davey, T.R. Scott (Csiro, Australia) "Formation of β –Fe OOH and (α -Fe_2O_3 in the Goethite Process" – Institution of Mining and Metallurgy - Transactions - Vol. 84 - 1975 Bull No. 823 Jun. 1975.
5. Corneille S. EK. - Progres recent en Pyrometallurgie Extractive du Cuivre - ATB - Métallurgie - Vol. XI No. 1 - 1971
6. M.A. Doheim, M.Z. Abdel Wahab, S.A. Rassoul - "Fluidized Bed Roasting of Molibdenite" - Institution of Mining and Metallurgy - Transaction section C. - Trans. Vol. 84 - 1975, Bull No. 823 Jun. 1975.
7. R.O. Thomas, D.W. Hopkins - "SO_2 additions in fluidbed Sulfation roastingof copper concentrates". Copper Metallurgy: Practice and Theory - IMM.
8. M. Bouchat - Applications Industrielles de la Métallurgie Extractive a L'Industrie de Cuivre – ATB Métallurgie Vol. XI, No. 1 - 1971.
9. A.A. Tsedler - Metallurgy of Copper & Nickel.
10. Arnold Berg (LURGI) Rostung von Kupferkonzentrat in der Wirbelschicht - Oct. 1974.
11. Arnold Berg (LURGI) – Roasting of Sulfide Ores in Fluid Roasters - Feb. 1976 P.
12. P.Emery, M. Boucraut - Le Grillage Magnétisant et ses applications aux Minérais de Fer Francais.
13. N. Sevryukov, B. Kuzmin, Y. Chesliachev – General Metallurgy - 1969.
14. Y. Kondo, Y. Kukunaga, Z. Azaki (Universidad de Kyoto, Japón) – Fluidization in Extractive Metallurgy.
15. J. Vidalón – Algunos aspectos de tostación de la Blenda – 1970.
16. H.H. Kellog, J.M. Henderson – Energy use in Sulfide Smelting of Cooper: Extractive Metallurgy of Copper. – Vol. I – 1976.
17. LURGI Gesellschaften – Roasting Technology.

SOLUCION NUMERICA DE ECUACIONES DE EQUILIBRIO

RESUMEN

Se analiza la aplicación de métodos numéricos para resolver ecuaciones polinómicas que se presentan en la solución de un problema de equilibrio químico con la ayuda de una computadora que trabaja con un idioma básico.

Para el cálculo y medición del pH del agua destilada se presenta la solución de una ecuación cúbica aplicando el método de Newton para una variable. Luego se analiza la disolución del sulfato de níquel en agua destilada por medio de un sistema de tres ecuaciones no lineales empleando la Técnica de Newton - Raphson que es una modificación del Método de Newton.

Ing. DIOGENES UCEDA

Jefe del Dpto. de Control de Producción
Refinería de Cobre de Ilo – MINERO PERU

INTRODUCCION

Frecuentemente la formulación de un problema químico o metalúrgico resulta en una ecuación o sistema de ecuaciones simultáneas que no puede ser resuelto explícitamente para la incógnita deseada. Ocasionalmente es posible hacer algunas aproximaciones simplificando la ecuación o ecuaciones, permitiendo una solución explícita aproximada. Sin embargo, tales aproximaciones pueden introducir mayor error que el tolerable, por lo que es recomendable el empleo de alguna técnica numérica como la de Newton. El propósito de este trabajo es enfocar dos casos prácticos y simples de equilibrio químico, el primero de los cuales resulta en una ecuación cúbica, la que es resuelta por la técnica de Newton y el segundo caso en el cual hay que resolver un sistema de 3 ecuaciones no lineales, y donde se emplea una modificación del método numérico de Newton.

1. – FORMULACION DE UN PROBLEMA DE EQUILIBRIO QUIMICO:

La solución de un problema de equilibrio consta de las siguientes etapas.(1)

1.1 Se deben examinar todas las posibles especies iónicas y no-iónicas presentes en la solución electrolítica, estableciéndose las ecuaciones químicas que presenten el equilibrio entre ellas en forma independiente.

1.2 Las constantes de equilibrio relacionando las actividades de las diferentes especies deben ser obtenidas. Además, los coeficientes de actividad relacionando las actividades con las concentraciones de las especies deben ser conseguidas de tablas o estimados mediante técnicas confiables (por ejemplo, usando la Teoría de Debye Hückel).

1.3 Se debe escribir el balance de masa (o molar) estableciéndose la conservación de las especies.

1.4 Por último, se debe establecer el balance de cargas, el cual expresa la electroneutralidad del sistema.

1.5 En general el sistema con ν ecuaciones independientes debe contener el mismo número de incógnitas. Frecuentemente las ecuaciones resultantes son no-lineales y es requerido de una técnica numérica iterativa para ser resueltas.

También en lo posible se debe examinar la reducción del número de ecuaciones a ser resueltas, siempre y cuando no se comprometa la complejidad del sistema y que ésto resulte origen de error.

2.– PRIMER CASO :

2.1. Cálculo y medición del pH del Agua Destilada

La condición de neutralidad del agua pura (definida por la igual concentración de iones H^+ e iones OH^-) resulta en que el pH del agua pura 25°C debe ser igual a 7; pero, sin embargo en la práctica el valor del pH para el agua destilada es reportado ser ligeramente ácido. Desde que el agua destilada es ampliamente usada para diferentes propósitos de interés metalúrgico, es interesante analizar las causas de este pH menor que lo normalmente se podría esperar.

Hay varios efectos, los cuales podrían contribuir a este comportamiento :

a) La gran diferencia en resistencia iónica entre la solución buffer de calibración (pH 7 ó 6) y el agua destilada, ya que la primera tiene una resistencia iónica de 0.10, en tanto que el agua destilada tiene una resistencia del orden de 10^{-6}

Muchos determinadores de pH tienen una pequeña corriente circulando entre el electrodo de vidrio y el de referencia, lo cual origina una gran resistencia o caída de voltaje (IR), que se refleja en unidades de pH en la escala del medidor.

b) Otro efecto, el cual debe ser analizado, es la saturación del agua destilada con el CO_2. Se ha observado que el agua disuelve gas CO_2 de la atmósfera y las siguientes cuatro reacciones de disociación toman lugar(2)

$$CO_2(g) + H_2O\,(aq) = H_2CO_3\,(aq) \qquad 2.1$$

$$H_2CO_3(aq) = H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad 2.2$$

$$HCO_3^-(aq) = H^+(aq) + CO_3^{-2}\,(aq) \qquad 2.3$$

$$H_2O\,(aq) = H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad 2.4$$

Los valores numéricos de las constantes de equilibrio son :

$$\frac{a_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} = K_1 = 10^{-1.47} \qquad 2.5$$

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = K_2 = 10^{-6.40} \qquad 2.6$$

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{-2}}}{a_{HCO_3^-}} = K_3 = 10^{-10.30} \qquad 2.7$$

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = K_4 = 10^{-14.00} \qquad 2.8$$

En este sistema las especies de importancia son :

$CO_2(g)$; H_2CO_3 (aq); H^+ (aq); CO_3^{-2} (aq); OH^-(aq); y H_2O (aq).

La actividad del agua puede ser considerada como uno desde que el sistema puede ser asumido como ideal.

Para la condición de neutralidad (esto es, que la suma de las cargas negativas de los aniones debe balancear exactamente la suma de las cargas positivas de los cationes). La siguiente ecuación debe ser considerada :

$$\{H^+\} = \{HCO_3^-\} + \{OH^-\} + 2\{CO_3^{-2}\} \qquad 2.9$$

La presión parcial del CO_2 en la atmósfera es de :

$P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm., presión que se asume estar en equilibrio con el agua destilada. Por tanto, cinco ecuaciones con cinco incógnitas describen el sistema; como las ecuaciones 2.5 a 2.8 están escritas en términos de actividades y la ecuación 2.9 en términos de concentraciones molares, la solución al sistema es válido unicamente si todos los coeficientes de actividad son asumidos ser unitarios, esto es $\{H^+\} = a_{H^+}$, etc. Reduciéndose el sistema a la siguiente ecuación cúbica :

$$\{H^+\}^3 - (C_1 + C_2)\{H^+\} - 2C_1C_2 = 0 \qquad 2.10$$

donde los valores de las constantes son :

$$C_1 = K_{H_2CO_3} \times K_{CO_2} \times P_{CO_2} = 10^{-11.37}$$

$$C_2 = K_{HCO_3^-} = 10^{-10.30}$$

$$C_3 = K_{H_2O} = 10^{-14.00}$$

Esta ecuación puede ser resuelta por el método de Nwton, el cual se detalla a continuación.

c) Técnica Numérica de Newton para una Variable(3)

El método de Newton ha sido desarrollado para resolver cualquier ecuación con una incógnita, particularmente ecuaciones polinomias de alto orden. El método requiere que una de las raíces, sea conocida en forma aproximada y luego por sucesivos reemplazos en la ecuación ir acercándose cada vez más a la raíz verdadera.

El método fue propuesto por Isaac Newton hace más de 300 años y es una simple aplicación del cálculo diferencial.
Considerando la función $Y = f(x)$ (graficada en la fig. 1) donde, x_o es asumido ser, un valor aproximado de la raíz verdadera x. Si una tangente es trazada en el punto x_o, ésta tendrá una pendiente $f'(x_o)$, la cual está definida por la primera derivada de la función $dy/dx = f'(x)$. Esta tangente intersecta al x en el punto x1, que es aún más aproximado a la raíz real que el valor inicialmente asumido de x_o. Como $f'(x_o)$ es la pendiente de la tangente, por geometría se puede demostrar que :

$$f'(x_o) = \frac{f(x_2) - 0}{x_o - x_1} \qquad 2.11$$

donde despejando el valor de x_1:

$$x_1 = x_o - \frac{f(x_o)}{f'(x_o)} \qquad 2.12$$

por tanto, el método consiste en sustituir la raíz aproximada x_o en las ecuaciones $f(x)$ y $f'(x)$, obteniéndose los valores $f(x_o)$ y $f'(x_o)$. Dividiéndose $f(x_o)$ entre $f'(x_o)$ y restando este cuociente de la raíz aproximada se consigue una mejor aproximación x_1. Repitiendo el proceso, es decir, sustituyendo nuevamente x_1 en $f(x)$ se obtiene aun mejor aproximación x_2, basta conseguir que la diferencia entre dos aproximaciones sucesivas sea tan pequeña como el máximo error permitido en la respuesta. En general, la aproximación (n+ 1) a la raíz x puede ser obtenida de la n aproximación usando la relación :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \qquad 2.13$$

El uso de una computadora facilita esta operación itirativa. La aplicación de esta técnica en la solución de la ecuación 2.10, escrito en un programa de computadora en idioma básico es presentado en el Anexo 1, resultando :

$$|H^+| = 2.068 \times 10^{-6}$$

$$|HCO_3^-| = 2.063 \times 10^{-6}$$

$$|CO_3^{-2}| = 5.00 \times 10^{-11}$$

$$|OH^-| = 4.836 \times 10^{-9}$$

$$pH = 5.6845$$

$$\text{Fuerza iónica} = 2.0679 \times 10^{-6}$$

FIGURA No. 1

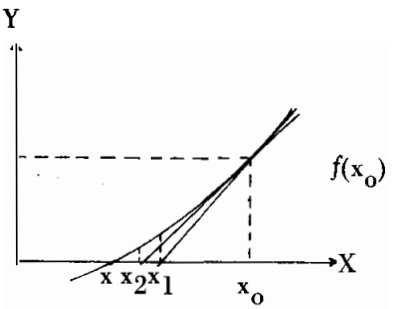


Diagrama de la $f(x) = 0$; el cual muestra las aproximaciones sucesivas a la raíz x.

Fuerza iónica es definida por :

$$I = \frac{1}{2} \Sigma m_i . Z_i^2$$

donde m_i es molaridad y Z_i es la carga del ión en solución.

Considerando el error involucrado en asumir $\gamma_i = 1$ lo siguiente es observado: La resistencia iónica es 2.07×10^{-6}, valor que está, en el rango de aplicación de la Teoría de Debye Hückel, la cual establece que el coeficiente de actividad medio de un electrolito binario con iones de cargas Z + y Z– está dado por :

$$-\text{Log } \gamma \pm = 0.509 \; |. Z_+ Z_- | \sqrt{I} \qquad 214$$

La aplicación de la fórmula2 .14 rinde los siguientes coeficientes de actividad:

$$\gamma H^+ = \gamma OH^- = \gamma HCO_3^- = 0.998$$

y para $\gamma CO_3^{-2} = 0.993$

Estos coeficientes son cercanos a la unidad, y el error resultante de no considerarlos es muy pequeño. Considerando estos coeficientes, el problema fue nuevamente resuelto, resul-

tando que su inclusión no afecta los cálculos, por lo menos a partir de la segunda cifra decimal. El valor teórico obtenido del pH = 5.68 se verifica con un valor experimental de 5.69. El mecanismo propuesto puede ser usado en explicar la acidez observada en el agua destilada.

3. SEGUNDO CASO :

3.1 Disolución del sulfato de níquel en agua destilada

La disolución de una sal como el sulfato deníquel en agua genera un problema de equilibrio, un poco más complejo, en el cual se puede predecir o calcular el pH de la solución, lo mismo que la distribución de las especies, tal como fue visto en el primer caso. En el caso particular de la disolución del sulfato de niquel en agua a 25°C, las siguientes reacciones describen el sistema :

$$H_2O = H^+ + OH^- \qquad \text{Log } K_1 = -14.00 \qquad 3.1$$

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^{-2} \qquad \text{Log } K_2 = -1.97 \qquad 3.2$$

$$Ni^{+2} + H_2O = NiOH^+ + H^+ \qquad \text{Log } K_3 = -9.67 \qquad 3.3$$

$$NiSO_4 = Ni^{+2} + SO_4^{-2} \qquad \text{Log } K_4 = -2.27 \qquad 3.4$$

Las expresiones de equilibrio que deben ser satisfechas son las siguientes :

$$\delta H^+ \cdot \delta OH^- \cdot \{H^+\} \cdot \{OH^-\} = K_1 \qquad 3.5$$

$$\frac{\delta H^+ \cdot \delta SO_4^{-2}}{\delta H_2SO_4^-} \quad \frac{\{H^+\}\{SO_4^{-2}\}}{\{HSO_4^-\}} = K_2 \qquad 3.6$$

$$\frac{\delta NiOH^+ \cdot \delta H^+}{\delta Ni^{+2}} \cdot \frac{\{NiOH^+\} \cdot \{H^+\}}{\{Ni^{+2}\}} = K_3 \qquad 3.7$$

$$\frac{\delta Ni^{+2} \cdot \delta SO_4^{-2}}{\delta NiSO_4} \cdot \frac{\{Ni^{+2}\} \cdot \{SO_4^{-2}\}}{\{NiSO_4\}} = K_4 \qquad 3.8$$

donde δ i es el coeficiente de actividad de la especie i, y el símbolo { i } representa la concentración de la especie en cuestión.

Para la conservación del $NiSO_4$ añadido :

Níquel total = N =

$$\{Ni^{+2}\} + \{NiOH^+\} + \{NiSO_4\} \qquad 3.9$$

Sulfato total = N =

$$\{SO_4^{-2}\} + \{HSO_4^-\} + \{NiSO_4\} \qquad 3.10$$

y finalmente la neutralidad eléctrica de la solución requiere que:

$$2\{Ni^{+2}\} + \{H^+\} + \{NiOH^+\} = 2\{SO_4^{-2}\} + \{OH^-\} + \{HSO_4^-\} \qquad 3.11$$

Con el objetivo de calcular los coeficientes de actividad la resistencia iónica debe ser conocida, por tanto se tiene que hacer un cálculo preliminar asumiendo que todos los coeficientes de actividad sean iguales a la unidad, lo cual reduce el sistema a las siguientes 3 ecuaciones:

$$2\{Ni^{+2}\} + \{H^+\} + K_3 \frac{\{Ni^{+2}\}}{\{H^+\}} - 2\{SO_4^{-2}\} - \frac{K_1}{\{H^+\}} - \frac{\{H\}\{SO_4^{-2}\}}{K_2} = 0 \qquad 3.12$$

$$\{Ni^{+2}\} + K_3 \frac{\{Ni^{+2}\}}{\{H^+\}} + \frac{\{Ni^{+2}\}\{SO_4^{-2}\}}{K_4} - N = 0 \qquad 3.13$$

$$\{SO_4^{-2}\} + \frac{\{H^+\}\{SO_4^{-2}\}}{K_2} + \frac{\{Ni^{+2}\}\{SO_4^{-2}\}}{K_4} - N = 0 \qquad 3.14$$

Estas tres ecuaciones pueden ser reducidas a uno, con lo cual se obtendría una ecuación cúbica demasiado compleja, por lo que es más fácil resolver el sistema utilizando una modificación de la técnica numérica de Newton, la cual es conocida como técnica de Newton-Raphson y que a continuación se deriva.

3.2 Técnica numérica de Newton-Raphson para la solución de sistema de ecuaciones no lineales:

Sea el caso que se tenga que resolver el siguiente sistema

$$f_1 (x_1 , x_2) = 0 \qquad 3.15$$

$$f_2 (x_1 , x_2) = 0 \qquad 3.16$$

Si $x_1^o + \delta x_1$ y $x_1^o + \delta X_2$ son las raíces aproximadas que satisfacen al sistema mejor que x_1^o y x_2^o, se tiene que :

$$f_1 [(x_1^o + \delta x_1) , (x_2^o + \delta x_2)] = 0$$

el cual desarrollado en serie de Taylor

$$f_1 (x_1^o , x_2^o) + (\delta x_1) \frac{\delta f_1}{\delta x_1} + (\delta x_2) \frac{\delta f_1}{\delta x_2} +$$

$$\frac{1}{2!} (\delta x_1)^2 \cdot \frac{\delta^2 f_1}{\delta x_1^2} +$$

$$2\delta x_1 \, \delta x_2 \, \frac{\delta^2 f_1}{\delta x_1 \, \delta x_2} + \cdots = 0$$

truncando la expresión en el tercer término

$$f_1 ((x_1^o + \delta x_1) , (x_2^o + \delta x_2)) =$$

$$f_1 (x_1^o , x_2^o) + \delta x_1 \frac{\delta f_1}{\delta x_1} + \delta x_2 \frac{\delta f_1}{\delta x_2}$$

$$f_2 ((x_1^o + \delta x_1^o), (x_2^o + \delta x_2^o)) =$$

$$f_2 (x_1^o , x_2^o) + \delta x_1 \frac{\delta f_2}{\delta x_2} +$$

$$\delta x_2 \frac{\delta f_2}{\delta x_2}$$

siendo las ecuaciones que deseamos resolver :

$$\frac{\delta f_1}{\delta x_1} (\delta x_1) + \frac{\delta f_1}{\delta x_2} (\delta x_2) =$$

$$- f_1 (x_1^o , x_2^o) \qquad 3.17$$

$$\frac{\delta f_2}{\delta x_2} (\delta x_1) + \frac{\delta f_2}{\delta x_2} (\delta x_2) =$$

$$- f_2 (x_1^o , x_2^o) \qquad 3.18$$

escribiendo las ecuaciones en forma de matriz de 2 x 2 :

$$\begin{vmatrix} \frac{\delta f_1}{\delta x_1} & \frac{\delta f_1}{\delta x_2} \\ \frac{\delta f_2}{\delta x_1} & \frac{\delta f_2}{\delta x_2} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} f_1 (x_1^o , x_2^o) \\ f_2 (x_1^o , x_2^o) \end{vmatrix}$$

para n ecuaciones con n incógnita la matriz sería:

$$\begin{vmatrix} \frac{\delta f_1}{\delta x_1} & \frac{\delta f_1}{\delta x_2} & \cdots & \frac{\delta f_1}{\delta x_n} \\ \frac{\delta f_2}{\delta x_1} & \frac{\delta f_2}{\delta x_2} & \cdots & \frac{\delta f_2}{\delta x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\delta fn}{\delta x_1} & \frac{\delta fn}{\delta x_2} & & \frac{\delta fn}{\delta x_n} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \\ \delta x_n \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ fn \end{vmatrix}$$

aplicando esta técnica a nuestro sistema :

$$F_1: \quad 2 x_1 + x_2 + K_3^o \frac{x_1}{x_2} - 2 X_3 - \frac{K_1^o}{x_2} - \frac{x_2 x_3}{K_2^o} = 0 \qquad 3.19$$

$$F_2: \quad x_1 + K_3^o \frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1 x_3}{K_4^o} - N = 0 \qquad 3.20$$

$$F_3: \quad x_3 + \frac{x_2 x_3}{K_2^o} + \frac{x_1 x_3}{K_4^o} - N = 0 \qquad 3.21$$

donde las incógnitas son definidas por :

$$x_1 = Ni^{+2}$$

$$x_2 = H^+$$

$$x_3 = SO_4^{-2}$$

Las derivadas requeridas para aplicar el método son las siguientes :

$$\frac{\delta f_1}{\delta x_1} = 2 + \frac{K_3^o}{x_2}$$

$$\frac{\delta f_1}{\delta x_2} = 1 - \frac{K_3^o x_1}{x_2^2} + \frac{K_1^o}{x_2^2} - \frac{x_3}{K_2^o}$$

$$\frac{\delta f_1}{\delta x_3} = -2 - \frac{x_2}{K_2^o}$$

$$\frac{\delta f_2}{\delta x_1} = 1 + \frac{K_3^o}{x_2} + \frac{X_3}{K_4^o}$$

$$\frac{\delta f_2}{\delta x_2} = -\frac{K_3^o \; x_1}{x_2^2}$$

$$\frac{\delta f_2}{\delta x_3} = \frac{x_1}{K_4^o}$$

$$\frac{\delta f_3}{\delta x_1} = \frac{X_3}{K_4^o}$$

$$\frac{\delta f_3}{\delta x_2} = \frac{X_3}{K_2^o}$$

$$\frac{\delta f_3}{\delta x_3} = \frac{x_2}{K_2^o} + \frac{x_1}{K_4^o}$$

Para la aplicación de la técnica al sistema se utilizó un programa de computadora adjunto escrito en lenguaje básico.

CONCLUSIONES

No son pocas las oportunidades en que un ingeniero tiene que afrontar la solución de ecuaciones polinomias, tales como los casos presentados. Desde el punto de vista de un Metalurgista y Químico, lo importante es conocer que existen técnicas y saberlas aplicar. La deducción matemática en sí de las técnicas no interesa, aunque se ha tratado de presentarlas en forma comprensible. Los programas de computadora, desarrollados en idioma "Básico", pueden ser aplicados para casos aún más complejos; sólo con algunas modificaciones.

Es interesante hacer notar que la única forma de visualizar la interacción compleja entre las diferentes especies iónicas, tal como el observado en el sistema Ni – SO_4 – H_2O, es resolviendo el sistema en equilibrio con las restricciones de conservación de masa y carga, con lo cual se puede predecir el comportamiento del sistema. La técnica iterativa de Newton permite resolver sistemas complicados, aunque el método no siempre genera una serie de números que convergan hacia la raíz deseada, en estos casos se tiene que utilizar alguna otra técnica diferente.

REFERENCIAS

(1) Butler, J.N., Ionic Equilibrium a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass, 1964, pages 61-68.

(2) Garrels, R. M., and Christ, C.L., Solutions Minerals and Equilibria, Freeman Copper, San Francisco, 1965, pages 74-91.

(3) Eberhart, J.G., The Numerical Solution of Equations in Chemistry: Journal of Chemical Education; 37: 422-430, 1960.

ANEXO 1

ROGRAMA PARA CALCULAR LA DISOLUCION DE CO_2 DE LA ATMOSFERA EN AGUA DESTILADA

```
10 REM***PROGRAM TO CALCULATE THE DISSOLUTION OF CO2 FROM***
20 REM***THE ATMOSPHERE IN DISTILLED WATER***
30 FOR I=1 TO 3
40 READ K[I]
50 DATA -11.37,-10.3,-14
60 K[I]=10↑K[I]
70 NEXT I
80 X=1E-05
90 F=X↑3-(K[1]+K[3])*X-2*K[1]*K[2]
100 F1=3*X↑2-K[1]-K[3]
110 Y=X-(F/F1)
120 IF ABS((Y-X)/Y)<1E-04 THEN 160
130 X=Y
140 GOTO 90
150 WRITE (8,*)"THE SOLUTION IS:"
160 P[1]=X
170 P[2]=-LGT(X)
180 P[3]=K[1]/X
190 P[4]=K[1]*K[2]/X↑2
200 P[5]=K[3]/X
210 P[6]=1/2*(P[1]+P[3]+4*P[4]+P[5])
220 P[7]=P[3]+P[5]+2*P[4]
230 FOR J=1 TO 7
240 NEXT J
250 WRITE (8,*)
260 WRITE (8,*)"H+    ="X
270 WRITE (8,*)"PH    ="P[2]
280 WRITE (8,*)"HCO3-="P[3]
290 WRITE (8,*)"C03   ="P[4]
300 WRITE (8,*)"OH-   ="P[5]
310 WRITE (8,*)"IONIC STRENGTH="P[6]
320 WRITE (8,*)"NEGATIVE CHARGES="P[7]
330 END
```

```
H+    = 2.06789E-06
PH    = 5.684472858
HCO3-= 2.06287E-06
C03   = 4.99972E-11
OH-   = 4.83585E-09
IONIC STRENGTH= 2.06790E-06
NEGATIVE CHARGES= 2.06781E-06
```

```
10 REM***PROGRAM TO CALCULATE THE SPECIES DISTRIBUTION IN A SOLUTION***
20 REM***PREPARED BY DILUTING N MOLES OF NISO4 IN 1 LITER***
30 REM***OF DISTILLED WATER***
40 DIM D[3,3],Z[3,1],F[3,1],X[3,1],E[3,3]
50 K1=1
60 FOR K=1 TO 11
70 FOR I=1 TO 4
80 IF K>K1 THEN 230
90 READ K[I]
100 DATA -14,-1.97,-9.67,-2.27
110 DATA -13.83,-2.05,-9.52,-2.32
120 DATA -13.53,-2.18,-9.24,-2.42
130 DATA -13.26,-2.3,-8.97,-2.53
140 DATA -13.02,-2.43,-8.72,-2.64
150 DATA -12.8,-2.57,-8.48,-2.76
160 DATA -12.6,-2.7,-8.25,-2.88
170 DATA -12.42,-2.84,-8.04,-3.01
180 DATA -12.27,-3.05,-7.83,-3.15
190 DATA -11.64,-3.69,-6.95,-3.83
200 DATA -11.31,-4.49,-6.22,-4.63
210 K[I]=10↑K[I]
220 GOTO 240
230 READ A[I]
240 NEXT I
250 NEXT K
260 MAT D=ZER[3,3]
270 MAT Z=ZER[3,1]
280 MAT F=ZER[3,1]
290 MAT X=ZER[3,1]
300 MAT E=ZER[3,3]
310 REM READ FIRST GUESS
320 READ X[1,1],X[2,1],X[3,1]
330 DATA 0.03,1.6E-06,0.03
340 FOR V=1 TO 3
350 READ N[V]
360 DATA 0.1,0.5,1
370 M=0
380 A1=1
390 REM CALCULATE DERIVATIVES
400 D[1,1]=2+K[3]/X[2,1]
410 D[1,2]=1-K[3]*X[1,1]/X[2,1]↑2+K[1]/X[2,1]↑2-X[3,1]/K[2]
420 D[1,3]=-2-X[2,1]/K[2]
430 D[2,1]=1+K[3]/X[2,1]+X[3,1]/K[4]
440 D[2,2]=-K[3]*X[1,1]/X[2,1]↑2
450 D[2,3]=X[1,1]/K[4]
460 D[3,1]=X[3,1]/K[4]
470 D[3,2]=X[3,1]/K[2]
480 D[3,3]=1+X[2,1]/K[2]+X[1,1]/K[4]
490 REM CALCULATE FUNCTIONS
500 F[1,1]=2*X[1,1]+X[2,1]+K[3]*X[1,1]/X[2,1]-2*X[3,1]
510 F[1,1]=F[1,1]-K[1]/X[2,1]-X[2,1]*X[3,1]/K[2]
520 F[2,1]=X[1,1]+K[3]*X[1,1]/X[2,1]+X[1,1]*X[3,1]/K[4]-N[V]
530 F[3,1]=X[3,1]+X[2,1]*X[3,1]/K[2]+X[1,1]*X[3,1]/K[4]-N[V]
540 REM MATRIX OPERATION
```

```
550 MAT F=(-1)*F
560 MAT E=INV(D)
570 MAT Z=E*F
580 L=0
590 FOR I=1 TO 3
600 X[I,1]=X[I,1]+Z[I,1]
610 IF ABS(Z[I,1]/X[I,1])<1E-04 THEN 630
620 L=L+1
630 NEXT I
640 M=M+1
650 IF M>50 THEN 1000
660 IF L>0 THEN 400
670 Y[1]=X[1,1]*X[3,1]/K[4]
680 Y[2]=K[3]*X[1,1]/X[2,1]
690 Y[3]=X[2,1]*X[3,1]/K[2]
700 Y[4]=K[1]/X[2,1]
710 Y[5]=-LGT(X[2,1]*A1)
720 Y[6]=1/2*(4*X[1,1]+X[2,1]+4*X[3,1]+Y[2]+Y[3]+Y[4])
730 Y[7]=2*X[1,1]+X[2,1]+Y[2]
740 Y[8]=2*X[3,1]+Y[4]+Y[3]
750 Y[9]=X[1,1]+Y[2]+Y[1]
760 Y[10]=X[3,1]+Y[3]+Y[1]
770 WRITE (8,*)
780 WRITE (8,*)
790 WRITE (8,*)"INITIAL NI="N[V]
800 WRITE (8,*)"NI++ ="X[1,1]
810 WRITE (8,*)"H+   ="X[2,1]
820 WRITE (8,*)"PH   ="Y[5]
830 WRITE (8,*)"SO4NI="Y[1]
840 WRITE (8,*)"NIOH ="Y[2]
850 WRITE (8,*)"SO4  ="X[3,1]
860 WRITE (8,*)"HSO4 ="Y[3]
870 WRITE (8,*)"OH   ="Y[4]
880 WRITE (8,*)"IONIC STRENGTH="Y[6]
890 WRITE (8,*)"POSITIVE CHARGES ="Y[7]
900 WRITE (8,*)"NEGATIVE CHARGES ="Y[8]
910 WRITE (8,*)"TOTAL NICKEL="Y[9]
920 WRITE (8,*)"TOTAL SULFATE="Y[10]
930 FOR J=1 TO 10
940 NEXT J
950 NEXT V
960 K1=K1+1
970 IF K1>11 THEN 1020
980 RESTORE
990 GOTO 60
1000 WRITE (8,*)"NO OF ITERATIONS EXCEDEED"
1010 MAT PRINT X,Z
1020 END
```

NUESTROS COLABORADORES

Ing. FLAVIO ESTRADA CHAVEZ

- *Ingeniero Geólogo, graduado en la Universidad Nacional San Agustín – Arequipa.*
- *Geólogo de Anaconda Mining Company en Cerro Verde desde 1968 a 1970.*
- *Geólogo del Servicio de Geología y Minería, en el Estudio de Pórfidos de Cobre, desde Agosto de 1970 a Junio de 1972.*
- *Geólogo de Minero-Perú, en la Unidad de Quellaveco - desde Julio de 1972 a 1974.*
- *Investigador del Instituto Científico y Tecnológico Minero (INCITEMI), encargado de las Investigaciones Metalogenéticas y evaluación de los elementos agregados y preciosos en los Pórfidos de Cobre y Yacimientos Polimetálicos del Perú, desde 1974 hasta la actualidad.*

R. W. LEHNE

Diplom - Mineraloge del Instituto de Petrología y Mineralogía de la Universidad de Heildelberg.

Ing. MARIO BENDEZU CHALCO

- *Realizó estudios de Ingeniería de Minas en la Universidad Nacional de Ingeniería, egresado en 1974.*
- *Ha trabajado en la Unidad de Sistemas del Instituto Científico y Tecnológico Minero, (INCITEMI), desde Mayo de 1975 hasta julio de 1977.*
- *Ha realizado estudios de especialización en el Area de Simulación, Geoestadística y la Investigación de Operaciones.*
- *Expositor del Seminario de Computación en la Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga, Febrero - Marzo 1977.*
- *Actualmente es Profesor de Computación y Geoestadística de la Universidad Nacional de Tacna.*

Dr. ANDRES BLOCK BOLTEN

Profesor visitante de la Universidad Nacional de Trujillo;
Cooperante del Servicio Universitario Canadiense de Ultramar.

Investigador Principal Asociado del Departamento de Metalurgia, Universidad de Toronto, Canadá.

Antes, Profesor del Instituto de Química - Física e Instituto de Problemas Básicos de Tecnología.
Academia de Ciencias de Cracovia y Varsovia, Polonia.

Ing. LUIS MOSCOSO YAÑEZ

Ingeniero Químico, graduado en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Promoción 1972.

Ha trabajado en CENTROMIN PERU, Refinería de Cobre.

Ha trabajado en el Ministerio de Industria, División de Metal Mecánica.

Ejerció la Docencia en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, curso de Ensayos No Destructivos.

En Octubre de 1974, ingresó aL INCITEMI en el área de Investigación y Desarrollo. Actualmente se desempeña en el laboratorio de lixiviación bacteriana en la Oficina Regional de Arequipa.

Ing. JOSE VIDALON GALVEZ

- *Ingeniero de Minas, graduado en el Departamento de Metalurgia de la Universidad Nacional de Ingeniería – Promoción 1961.*
- *Master en Ciencias Aplicadas, en la especialidad de Metalurgia Extractiva, título obtenido en la Faculté Polytechinique de Mons, Bélgica, 1963.*
- *Post-grado en Mineralurgia, becado por la UNESCO, en la Escola de Minas de Ouro Preto, Brasil, 1969.*
- *Jefe del Laboratorio Metalúrgico del Banco Minero del Perú, 1964 - 1975.*
- *Participación en el Proyecto Bayovar de Minero Perú en el área de procesamiento, 1974.*
- *Profesor principal del Departamento de Metalurgia de la Universidad Nacional de Ingeniería.*
- *Investigador y Encargado de la Dirección de Investigación y Desarrollo del INCITEMI.*

Ing. DIOGENES A. UCEDA H.

- *Ingeniero Metalurgista, graduado en la Universidad Nacional de Ingeniería.*
- *Post grado en el Quinto Curso Panamericano de Metalurgia, Comisión Nacional de Energía Atómica - Argentina. (1 año)*
- *Master Of Science en Ingeniería Metalúrgica, Grado obtenido en la Escuela de Minas de Colorado, USA.*
- *Ha trabajado en diferentes empresas privadas y públicas, actualmente se desempeña como Jefe del Departamento de Control de Producción de la Refinería de Ilo – MINERO PERU.*

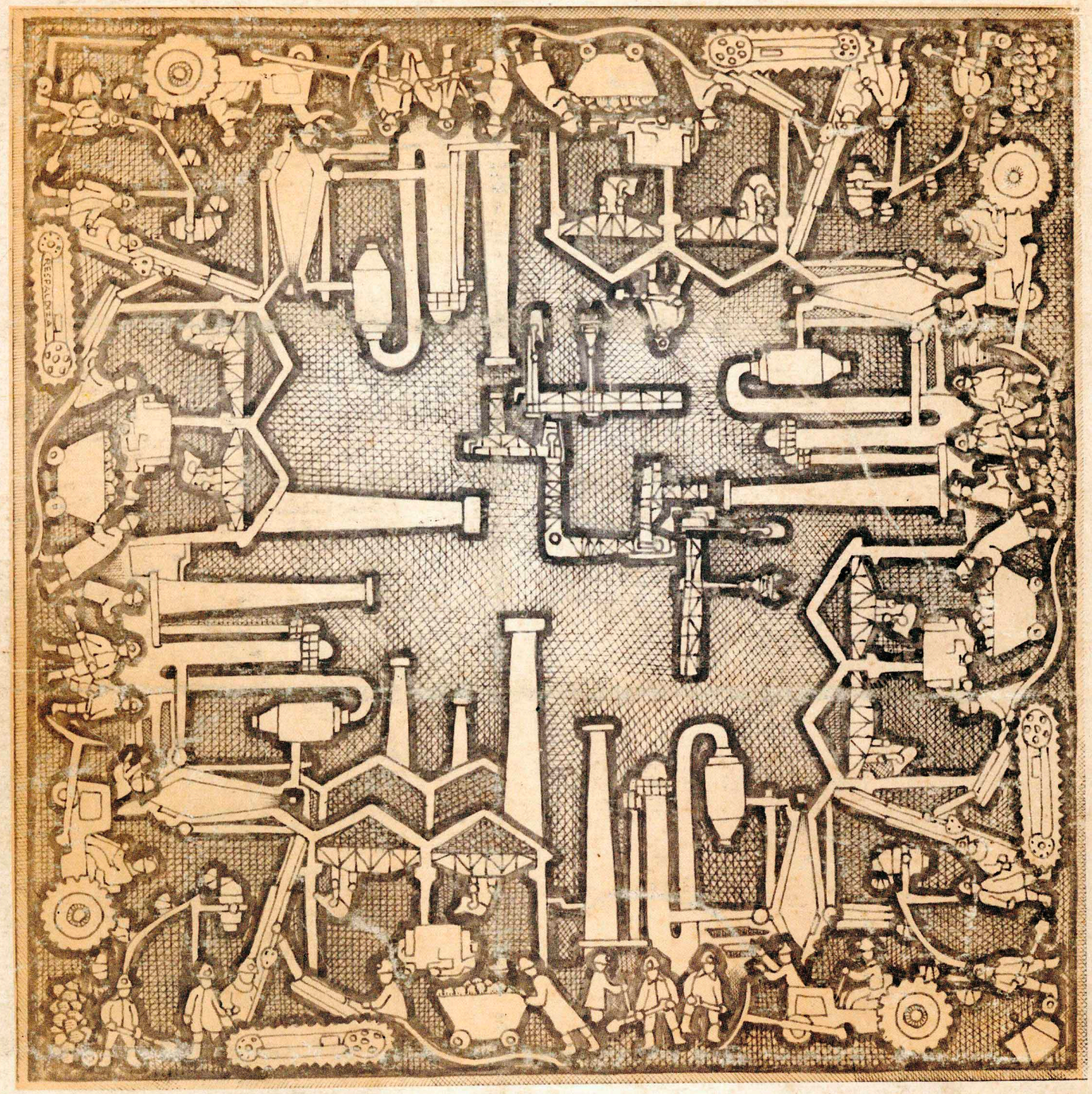
Malecón Balta 758
Lima 18 – Perú

CITEM

REVISTA DEL INSTITUTO
CIENTIFICO Y TECNOLOGICO
MINERO

* "CITEM" es una publicación del Instituto Científico y Tecnológico Minero (INCITEMI) que aparece anualmente y que tiene por finalidad informar sobre nuevos criterios o procedimientos científicos y tecnológicos aplicables a la industria minera, derivadas tanto de sus propias actividades investigatorias, cuanto provenientes de toda aquella entidad, grupo o persona dedicados al quehacer científico y tecnológico en este campo y que desee contribuir a la difusión especializada de sus logros. Por ello, el INCITEMI recibe contribuciones y colaboraciones bajo la forma de artículos poniendo como únicos requisitos los siguientes:

a) Que la colaboración sea un trabajo inédito, original, de índole científica o tecnológica vinculado a la industria minera.
b) Que posea una extensión no menor de 7 páginas ni mayor de 21 páginas de texto en papel A–4, escrito a máquina a doble espacio.
c) Que incluya sus respectivos gráficos, fotografías o ilustraciones en hojas aparte debidamente codificadas para las referencias del texto.
d) Que se remitan al Instituto máximo hasta 15 de Agosto de cada año.
e) Que incluya nombre completo y dirección postal del autor.
f) Que incluya una breve reseña de la biografía profesional del autor, un resumen muy breve del contenido del artículo y las correspondientes referencias bibliográficas al final del mismo.
g) Que el artículo sea remitido mediante carta firmada por el autor o autores del mismo.

El INCITEMI no se solidariza necesariamente con las posiciones ideológicas que puedan traslucirse o inferirse de los artículos publicados bajo firma siendo ella responsabilidad exclusiva de su autor, si se responsabiliza por las violaciones de derechos de terceros, derivables de la publicación de algún artículo, en tanto éste haya sido remitido al Instituto por su presunto autor con pleno conocimiento y cumpliendo los requisitos antes citados.

El INCITEMI no se responsabiliza ni se encarga de la devolución de cualquier artículo que el Comité Editorial decida no publicar,debiendo en todo caso, el autor del mismo apersonarse al Instituto a fin de recabarlo, o remitir los portes de correo correspondientes.