



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



“Proceso de Extracción de Elementos de Tierras Raras
(lantánidos, neodimio y disprosio) de bajo impacto ambiental a
partir de relaves geoquímicamente catastrados”



Memoria para optar al título de Geólogo

Ignacio Andrés Pavez Contador

Profesor Patrocinante:	Dra. Verónica Oliveros Clavijo
Profesional Guía:	Dra. Ana Valdés Durán
Profesores de la comisión:	Msc. Abraham González Martínez Sr. Ramiro Bonilla Parra

CONCEPCIÓN 2020



A mis padres.

RESUMEN

La minería es una de las principales actividades económicas en Chile, la cual está enfocada en la producción de cobre. A partir de esta se producen millones de toneladas de relaves que pueden contener minerales enriquecidos elementos de valor como lo son las tierras raras (REE: *Rare Earth Elements*), las cuales comprenden un grupo de 17 elementos conformados por la serie de los lantánidos, Sc e Y, que tienen propiedades físicas y químicas que las hacen fundamentales en aplicaciones de alta tecnología. Actualmente, su principal productor es China, debido a esto y a su alta demanda, países industrializados las consideran críticas, promoviendo su exploración y extracción fuera de este.

En respuesta a solicitud por información referente a REE en Chile por parte del Ministerio de Minería y la empresa Nacional de minería (ENAMI) a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), se desarrolla el presente estudio, cuyo objetivo se enfoca en identificar zonas que reporten concentraciones elevadas de estos elementos, tendiente a un proceso de obtención de un concentrado de REE, focalizado en neodimio (Nd) y disprosio (Dy).

En lo referente a depósitos naturales en Chile, destacan las regiones de Arica y Parinacota, Atacama, Coquimbo y Biobío como zonas en que se ha informado presencia de REE, asociándose a rocas intrusivas ácidas, el actuar de ellas o procesos posteriores de meteorización y/o erosión que permiten su concentración. Por otra parte, los relaves muestran potencial de recuperación de distintos elementos, entre ellos las REE, se estima que un 13.8% de estos depósitos en Chile podrían ser fuentes potenciales de obtención de más de 100 t de REE.

Con el objetivo de conocer el comportamiento de las REE (lantánidos, Nd y Dy), al procesar muestras de relaves, para obtenerlas en solución mediante lixiviación ácida, se trabaja con material del relave Bellavista, ubicado en la localidad de El Asiento en región de Valparaíso. Se identifica su mineralogía empleando lupa binocular y difracción de rayos X (DRX). En función a las especies reconocidas, las REE estarían contenidas en fosfatos, silicatos, óxidos y carbonatos formando minerales propios como la monacita y lantanita o reemplazando elementos en especies asociados a Al, P, Ti, Mg, Na, K, Th, V, Cd de acuerdo a los resultados de análisis de correlación, como el apatito, clorita, arcillas, hotsonita, hidrotalcita, entre otros.

Previo a las pruebas de lixiviación, se realiza una etapa de preconcentración física, cuyo fin es aumentar la ley REE en el material con que se va a trabajar permitiendo que el proceso sea más efectivo. Para esto, en base al supuesto que se concentran en minerales no magnéticos pesados, se realizan dos etapas de separación física. Primero una magnética, donde la concentración aumenta en 10% en la fracción no magnética. Una segunda etapa se separa gravimétricamente, donde se obtienen dos submuestras no magnéticas, una liviana y otra pesada, esta última aumento en orden de 15% al 30% dependiendo del elemento, con respecto al compuesto inicial.

Finalmente, las muestras son lixiviadas a escala de laboratorio por medio de agitación mecánica con ácido nítrico (HNO_3) y sulfúrico (H_2SO_4) con el fin de evaluar cuál de estos resulta más eficiente para el proceso. Se sigue la estructura de un modelo de diseño experimental factorial 2^3 , considerando como variables en el proceso la razón sólido-líquido, concentración de ácido y la temperatura. Los resultados de recuperaciones de lantánidos, Nd y Dy muestran que existe una diferencia de 5% de recuperación entre los ácidos utilizados, donde los mejores resultados se obtienen con HNO_3 , sin embargo, la cantidad de ácido utilizado supera cerca de un 25% al empleado con H_2SO_4 (76.6 Kg/t). La razón sólido-líquido es la variable que al aumentar permite obtener mayores recuperaciones de los elementos en solución, no así el aumentar la temperatura y/o la concentración de ácido, que la disminuyen. Las mejores recuperaciones se obtienen con cada ácido se logran utilizando una razón sólido-líquido de 1:5, concentración de ácido 2 M y 36°C de temperatura, recuperándose 18.27%, 21,6%, 22.4% de lantánidos, Nd y Dy respectivamente en solución con HNO_3 y 12.22%, 15.4% y 18.4% con H_2SO_4 .

A partir de los resultados experimentales se realiza el análisis estadístico del diseño experimental por medio del método *Doolittle* abreviado, para los elementos de interés con cada ácido, obteniéndose modelos matemáticos que muestran la influencia de cada variable e interacción en el proceso y el análisis de varianza respectivo que valida la representatividad de cada uno por sobre el 99% y, además, muestra los factores significativos en el proceso. Este último indica que la temperatura es la variable que más influye en la recuperación, seguida de la concentración de ácido, por lo que hay que controlarlas adecuadamente para obtener mejores resultados de recuperación.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo General	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
1.2. Caso de estudio	2
1.2.1. Ubicación	3
1.2.2. Antecedentes	4
1.3. Agradecimientos	4
2. METODOLOGÍA	6
2.1. Gabinete	6
2.1.1. Depósitos naturales	6
2.1.2. Depósitos de relaves	7
2.2. Selección y análisis de muestras	7
2.2.1. Análisis de química total	8
2.2.2. Correlación de elementos	8
2.2.3. Reconocimiento mineralógico	9
2.2.4. Análisis integrado entre química y mineralogía	9
2.3. Obtención de concentrado de REE	10
2.3.1. Preparación de la muestra	10
2.3.2. Desarrollo experimental	11
2.3.2.1. Prueba de ISO-pH	12
2.3.2.2. Pruebas de lixiviación	13
2.4. Análisis de recuperación	15
2.4.1. Análisis de DOE	16
3. MARCO TEÓRICO	22
3.1. Minería	22
3.1.1. Clasificación de la minería	22
3.1.2. Métodos de explotación	22
3.1.3. Efectos al medioambiente	23
3.2. Relaves	24
3.3. Materiales Estratégicos	26
3.4. Tierras raras	28
3.4.1. Generalidades	28
3.4.2. Abundancia en la corteza	29
3.4.3. Mineralogía	30
3.4.4. Depósitos asociados	33
3.4.4.1. Depósito primario (endógeno)	34
3.4.4.2. Depósitos secundarios (exógeno)	37
3.4.5. Minería de REE	37
3.4.5.1. Proceso productivo	37
3.4.5.2. Hidrometalurgia	39
3.4.5.3. Impacto ambiental	44
3.4.6. Usos y aplicaciones	45
3.4.7. Mercado Mundial	47

3.4.7.1. Recursos y reservas mundiales.....	47
3.4.7.2. Producción	47
3.4.7.3. Demanda	48
3.4.7.4. Precios	49
4. ANTECEDENTES DE REE EN CHILE	51
4.1. Fuentes Naturales	51
4.1.1. Anomalías geoquímicas de REE en el norte de Chile.....	51
4.1.1.1. Arica	52
4.1.1.2. Pisagua.....	53
4.1.1.3. Iquique y La Serena	53
4.1.2. Exploración de REE en Chile	53
4.1.2.1. Prospectos Cerro Carmen, Sierra Aspea y Veracruz	56
4.1.3. Prospecto Cayucupil.....	57
4.1.4. Proyecto El Cabrito	57
4.1.5. Depósitos de óxidos de hierro-apatito	58
4.2. Depósitos de Relaves.....	58
5. RESULTADOS	60
5.1. Depósitos potenciales de REE.....	60
5.1.1. Depósitos naturales.....	60
5.1.2. Depósitos de relave	61
5.2. Relación entre geoquímica y mineralogía del relave Bellavista	63
5.2.1. Caracterización química	63
5.2.1.1. Correlación de elementos con las REE.....	65
5.2.2. Caracterización mineralógica	66
5.2.2.1. Lupa Binocular	66
5.2.2.2. DRX	68
5.2.3. Proveniencia de REE	68
5.3. Producción de un concentrado de lantánidos, Nd y Dy	70
5.3.1. Preconcentración física	70
5.3.2. Prueba de ISO-pH	72
5.3.3. Prueba de lixiviación	73
5.3.3.1. Recuperación de lantánidos, Nd y Dy.....	76
5.3.3.2. Análisis del DOE.....	79
5.3.3.2.1. Análisis de la recuperación de lantánidos con HNO ₃	80
5.3.3.2.2. Análisis de la recuperación de lantánidos con H ₂ SO ₄	82
5.3.3.2.3. Análisis de recuperación de Nd con HNO ₃	84
5.3.3.2.4. Análisis de recuperación de Nd con H ₂ SO ₄	86
5.3.3.2.5. Análisis de recuperación de Dy con HNO ₃	88
5.3.3.2.6. Análisis de recuperación de Dy con H ₂ SO ₄	90
6. DISCUSIONES	92
6.1. Depósitos naturales.....	92
6.2. Depósitos de Relave	93
6.3. Separación física e incidencia en a la distribución de concentración De REE	94
6.4. Pruebas ISO-pH.....	95
6.5. Recuperación REE	95
6.6. Influencia de las Variables en la recuperación	96
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	97

7.1. Conclusiones.....	97
7.1.1. REE en Chile.....	97
7.1.1.1. Yacimientos naturales.....	97
7.1.1.2. Relaves.....	98
7.1.2. Geoquímica y Mineralogía REE en Relave Bellavista	99
7.1.3. Distribución por fracciones.....	99
7.1.4. Lixiviación	100
7.2. Recomendaciones.....	100
8. REFERENCIAS	102
ANEXOS	1

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa de ubicación zona de estudio.....	3
Figura 2.1. Procedimiento de tratado de muestra para descripción mineralógica.	9
Figura 2.2. Esquema de separación física.....	11
Figura 2.3. Sistema implementado para prueba ISO-pH.....	12
Figura 2.4. Montaje experimental.....	14
Figura 2.5. Diagrama de flujo para el proceso de lixiviación.....	15
Figura 3.1. Diseño de Tranque de Relave.....	25
Figura 3.2. Principales países productores de CRM.....	28
Figura 3.3. Distribución de elementos en la corteza.....	30
Figura 3.4. Cadena productiva de las REE.....	38
Figura 3.5. Sectores de aplicación de REE.....	45
Figura 3.6. Producción de REE 2018.....	48
Figura 3.7 Evolución de la demanda y producción de REO al 2020	49
Figura 4.1. Sectores anómalos y con mineralización de REE.....	55
Figura 5.1. Proporción de leyes de REE en relaves chilenos	62
Figura 5.2. Leyes de REE individuales en relaves chilenos	62
Figura 5.3. Tonelaje extraíble de REE a partir de relaves chilenos	63
Figura 5.4. Distribución elemental en Relave Bellavista.....	64
Figura 5.5. Concentración promedio de REE en Relave Bellavista.....	64
Figura 5.6. Concentración de REE totales por punto de muestreo	65
Figura 5.7. Variación de concentración de lantánidos por fracción.....	71
Figura 5.8 Variación de la concentración de Nd por fracción.	71
Figura 5.9. Variación de la concentración de Dy por fracción.....	71
Figura 5.10. Consumo de HNO ₃ y H ₂ SO ₄ por el material en la lixiviación.....	72
Figura 5.11. Comparación de recuperación de lantánidos entre ácidos.	77
Figura 5.12. Comparación de recuperación de Nd entre ácidos.	78
Figura 5.13. Comparación de recuperación de Dy entre ácidos.	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.....	11
Tabla 2.2. Materiales utilizados en el desarrollo experimental.....	11
Tabla 2.3. Diseño experimental por cada ácido utilizado.....	14
Tabla 2.4 Estructura ampliada del DOE.....	16
Tabla 2.5. Matriz de representación del sistema de ecuaciones del DOE factorial 2^3	17
Tabla 2.6. Desarrollo del método Doolittle abreviado para DOE factorial 2^3	17
Tabla 2.7. Regresión lineal para obtención de coeficientes del modelo.....	20
Tabla 2.8. Tabla ANOVA proporcionada por el método Doolittle abreviado.....	21
Tabla 3.1. Principales usos de los materiales estratégicos.....	26
Tabla 3.2. Lista de CRM del 2017.....	26
Tabla 3.3. Tierras raras.....	29
Tabla 3.4. Minerales de REE.....	31
Tabla 3.5. Clasificación de depósitos de REE.....	34
Tabla 4.1. Áreas prospectivas interesantes por REE.....	54
Tabla 4.2. Concentración de REE en sectores priorizados.....	56
Tabla 4.3. Comparación de concentraciones en ppm de REE en rocas de la región.....	57
Tabla 5.1. Comparación de concentraciones por zona respecto al promedio.....	60
Tabla 5.2. Rango coeficientes de correlación elementos con REE.....	66
Tabla 5.3. Mineralogía por fracción en lupa binocular.....	67
Tabla 5.4. Mineralogía DRX.....	68
Tabla 5.5. Mineralogía relacionada a REE según correlación química.....	69
Tabla 5.6. Concentración REE por fracciones.....	70
Tabla 5.7. Estructura del DOE para cada ácido.....	73
Tabla 5.8. Volúmenes recuperados y concentración en PLS y AL con HNO_3	74
Tabla 5.9. Masa lixiviada de lantánidos, Nd y Dy por tratamiento con HNO_3	74
Tabla 5.10. Volúmenes recuperados y concentración en PLS y AL con H_2SO_4	75
Tabla 5.11. Masa lixiviada de lantánidos, Nd y Dy por tratamiento con H_2SO_4	76
Tabla 5.12. Masa de lantánidos, Nd y Dy en material de relave lixiviado.....	76
Tabla 5.13. Recuperación de lantánidos, Nd y Dy con HNO_3 y H_2SO_4	77
Tabla 5.14. Estructura ampliada del DOE.....	80
Tabla 5.15. Desarrollo de la matriz del DOE para lantánidos con HNO_3	80
Tabla 5.16. ANOVA de recuperación de lantánidos con HNO_3	81
Tabla 5.17. Desarrollo de la matriz del DOE para lantánidos con H_2SO_4	82
Tabla 5.18 ANOVA de la recuperación de lantánidos con H_2SO_4	83
Tabla 5.19. Desarrollo de la matriz del DOE para Nd con HNO_3	84
Tabla 5.20. ANOVA de recuperación de Nd con HNO_3	85
Tabla 5.21. Desarrollo de la matriz del DOE para Nd con H_2SO_4	86
Tabla 5.22 ANOVA de la recuperación de Nd con H_2SO_4	87
Tabla 5.23. Desarrollo de la matriz del DOE para Dy con HNO_3	88
Tabla 5.24. ANOVA de recuperación de Dy con HNO_3	89
Tabla 5.25. Desarrollo de la matriz del DOE para Dy con H_2SO_4	90
Tabla 5.26. ANOVA de recuperación de Dy con H_2SO_4	91

1. INTRODUCCIÓN

Para cumplir con su rol legal en cuanto a promover el desarrollo de técnicas de procesamiento de minerales de interés nuclear, CCHEN financia durante el año 2019, el desarrollo del proyecto denominado “Proceso de extracción de elementos de tierras raras (Nd, Dy e Y) de bajo impacto ambiental a partir de relaves geoquímicamente catastrados”. A petición del Ministerio de Minería y Enami. Cabe señalar, que CCHEN ha mantenido una actividad histórica en esta materia debido a sus actividades en procesos de exploración de Uranio y tierras raras para fisión o fusión nuclear y de obtención de concentrados de óxidos de tierras raras (REO: *Rare Earth Oxide*).

Chile actualmente representa cerca 28% de la producción mundial de cobre, siendo la minería una de las principales actividades económicas en el país. Sin embargo, el estado actual de los yacimientos debido a la caída de sus leyes, cercana al 20% en últimos 10 años, sugiere la necesidad de nuevas alternativas mineras.

Por su parte, las tierras raras (REE) presentan una alta demanda a nivel mundial, debido a sus diversas aplicaciones en dispositivos de alta tecnología, donde las más demandas son el itrio (Y) y neodimio (Nd). Actualmente, su principal productor es China, el cual abarca cerca del 71% de la producción total, equivalente a 120.000 toneladas anuales. Por lo tanto, su alta demanda y la concentración de su producción, ha generado preocupación en países industrializados debido a la criticidad de estos elementos, enfatizando así la exploración y extracción de los mismos fuera de China, escenario que podría favorecer a Chile, país que necesita diversificar su oferta concentrada en la producción de Cu.

Según antecedentes internacionales, los procesos de extracción de REE y la producción de concentrados de óxidos de estas, tienen relación, en un principio, con un contexto geológico y mineralógico distinto al identificado en Chile, sin embargo, se cuenta desde el año 1985 con información que evidencia su presencia en territorio nacional, tanto en depósitos naturales (anomalías geoquímicas, prospectos asociados a la franja férrica y depósitos arcillosos) como también en tranques de relaves asociados a la minería del cobre. Cabe señalar que Chile consta con 740 depósitos de relaves, de estos un 14% corresponden a depósitos activos, un 63% a inactivos y un 23% se clasifican como abandonados y se espera que estos números continúen creciendo en el futuro a medida que aumente la actividad minera.

El interés en recuperar elementos de valor desde depósitos de relaves, se basa también en su factibilidad económica debido a la reducción de consumo energético en el proceso de extracción del material, en función de su localización, deposición y tamaño. Esto, al mismo tiempo, radica en el hecho de aprovecharlos, teniendo en consideración el gran número de cuerpos existentes actualmente, lo que tendría incidencia en el medio ambiente como método de remediación ambiental.

Así, el objetivo de este estudio está enfocado en la importancia de ampliar el mercado minero en Chile, aportando información estratégica, a través del estudio del procesamiento de residuos asociados a la minería. Identificando la relación entre las REE y los minerales presentes en los relaves, tendiente a un proceso de obtención de concentrado de ellas, mediante un desarrollo metalúrgico óptimo, focalizado en lantánidos totales, y específicamente en Nd y Dy, que son de los elementos de mayor demanda actualmente de este grupo.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo General

Identificar las zonas en el territorio nacional en que se hayan documentado concentraciones elevadas (anómalas) de REE y obtener un concentrado de estas, focalizado en Nd y Dy a partir de material de relave.

1.1.2. Objetivos específicos

- Recopilar y analizar antecedentes bibliográficos geoquímicos de depósitos naturales y depósitos de relaves, con el fin de identificar anomalías geoquímicas y asociaciones mineralógicas, para determinar potenciales fuentes para la extracción de REE.
- Asociar las tierras raras (Nd, Dy e Y) a la mineralogía presente en el depósito de relaves de estudio.
- Desarrollar experiencias metalúrgicas tendientes a evaluar las mejores condiciones experimentales para la lixiviación del material de relave.

1.2. Caso de estudio

En función de la disponibilidad de material con el cual trabajar, para el desarrollo de esta investigación, se utiliza como caso de estudio el material de los tranques de relave 1 y 2 de la planta Bellavista. Las muestras fueron recolectadas durante los meses de agosto y septiembre del 2018 en

el marco de la tesis de Magíster en Ciencias Mención Geología: “Identificación, cuantificación y extracción (bio) tecnológica de minerales/elementos de valor contenidos en depósitos de relaves” de Karen Kotthoff.

1.2.1. Ubicación

Se ubica en la localidad de El Asiento, a 10 km al NW de San Felipe, en la región de Valparaíso, Chile. (Figura 1.1). El acceso al área desde Santiago sigue la ruta 5 N, hasta desviarse por la ruta 60 hacia al NE hasta llegar a San Felipe, donde se tomar la ruta E-71, hacia el NW.

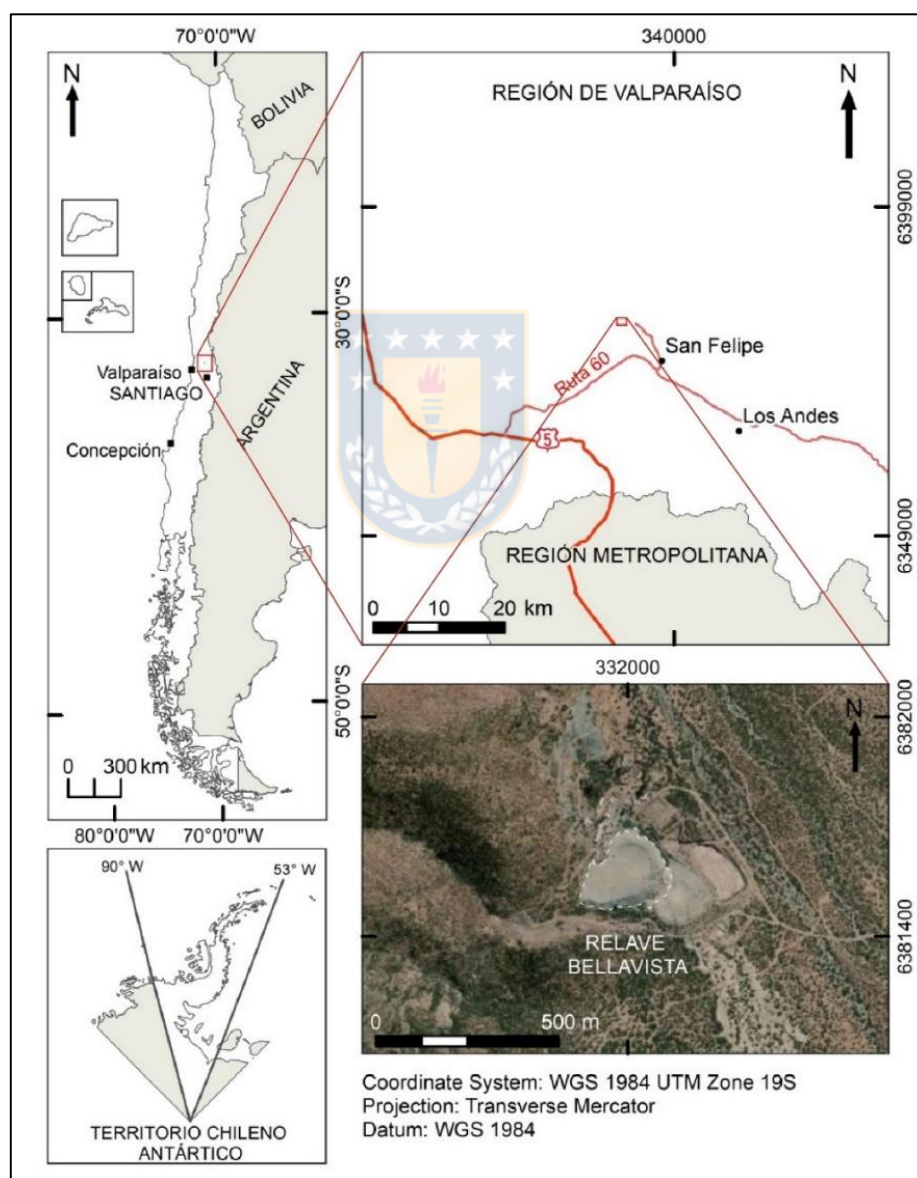


Figura 1.1. Mapa de ubicación zona de estudio.

1.2.2. Antecedentes

Los tranques de relave de la planta Bellavista abarcan un área de aproximadamente 4 Ha y están asociados al procesamiento de la planta de concentración de sulfuros del mismo nombre. Datan desde al menos la década del 50, y actualmente pertenecen a la CIA. Minera Clarita S.A. Consisten en la acumulación de material proveniente de la pequeña minería de cobre, oro y plata de yacimientos estratoligados cercanos a la zona (minas Bellavista, Clarita, El Litre, entre otras). Ambas instalaciones se encuentran inactivas desde octubre del 2009, siendo reemplazados por los tranques 3 y 4 aledaños. El 27 de febrero del 2010 fueron afectados por el terremoto del 27F lo que provocó el colapso del 80% del muro de arenas, consistente en fracturas longitudinal, subsidencias y desplazamientos. Lo que trajo consigo la mezcla del material de ambos tranques. Alcanzando un tonelaje de 320 Kt de material según lo informado en el catastro realizado por el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).

1.3. Agradecimientos

Inicio esta sección agradeciendo a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) por darme la oportunidad de realizar mi memoria de título en sus instalaciones, entregándome, además, herramientas y experiencia que espero poner en uso prontamente. Especialmente a la Dra. Ana Valdés Durán, por confiar en mí, apoyarme durante el desarrollo del trabajo y hacer especial este periodo. Peter Fleming quien con paciencia me ayudó, orientó y soportó durante el transcurso del trabajo con las experiencias metalúrgicas. Pedro Orrego, Felipe Mujica, Pamela Rebolledo, Denet Soler y Raúl Fuentealba, quienes desde otras aristas jugaron un rol importante en mi sanidad mental e investigación misma.

A Karen Kathoff y Bryan Townley de la Universidad de Chile por la ayuda brindada al facilitar muestras con las cuales desarrollar el trabajo.

A todos los funcionarios departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Concepción por formarme durante 6 años en esta hermosa profesión. A la Dra. Verónica Oliveros por patrocinar este trabajo e inspirarme una estructura de desarrollo al cual aspirar. A cada uno de los profesores que me formaron como estudiante y me convirtieron en Geólogo, aprendiendo de ellos lo hermoso de esta carrera, tomando en consideración tanto lo bueno como malo, para reforzar mis propias habilidades.

Mis amigos de vida Paula Rebolledo y Susan González, que más allá de la distancia y tiempo siempre han estado y estarán ahí. GeoVIP3.0: Nadia Jara, Javiera Jiménez, Leslie Guajardo, Valentina Espinoza, Josefa Velásquez y Emilio Vergara, sin ustedes nada sería lo mismo, son mi familia en esta etapa, su apoyo, compañía, risas, consejos, locuras y todo en cada momento de estos siete años son las memorias que me llevaré y añoraré. Claudia Oñate por tu ayuda y cariño siempre que lo necesité. Diego Monares, Enrique Crisóstomo, Wladimir Acevedo por ser parte fundamental de esta experiencia llamada universidad.

Finalmente, pero no menos importante, un agradecimiento especial a mi familia, padres César y Lily y mi hermana Camila, mis abuelas Lilian y Miriam y mi nani Rosa por acompañarme, educarme, aconsejarme y alentarme a lo largo de los años para ser la persona que hoy soy. Mis tíos Marcela, Mario, Patricia y Claudio y mis primas Constanza, Barbara y Daniela por aceptarme en sus hogares y hacerme sentir parte de su familia durante el transcurso de mi estadía en Santiago.



2. METODOLOGÍA

El desarrollo de esta investigación se lleva a cabo en 4 etapas, de acuerdo con los objetivos antes descritos. Para el logro del primero, el cual dice relación con la identificación de zonas geoquímicamente anómalas (depósitos naturaleza y depósitos de relaves), se realiza la etapa de gabinete descrita. Posteriormente, se lleva a cabo una etapa de selección de muestras, donde se analiza la composición química y mineralógica como guía de presencia de REE en el relave seleccionado. Finalmente, se realiza la etapa de obtención de un concentrado de REO (experimentación) y una de análisis de los resultados, que responden al tercer objetivo planteado.

2.1. Gabinete

Durante el período de abril a junio del 2019, se recopila información bibliográfica a fin con la temática del estudio para el desarrollo del marco teórico, además, se sostienen reuniones con distintos actores en la búsqueda de muestras que den cuenta de un muestreo representativo con el cual trabajar. Para el cumplimiento de los objetivos propuestos, se sistematiza y analiza la información geológica y geoquímica referente a la presencia de REE en territorio nacional, tanto en depósitos naturales como en depósitos de relaves.

2.1.1. Depósitos naturales

Por medio de información de cartas geoquímicas de sedimentos activos del norte de Chile del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), informes técnicos de CCHEN, Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO) y la Cámara Chileno Alemana de Comercio e Industria (CAMCHAL) y memorias de título de universidades (Universidad de Concepción, Universidad de Chile, Universidad Católica de Valparaíso y Universidad de Santiago de Chile), se identifican, analizan (geológica y geoquímicamente) y sistematizan las zonas en el territorio nacional en que han sido reportadas anomalías geoquímicas de REE, entendiéndose a estas como la desviación de los patrones geoquímicos considerados normales en un área (Hawkes & Webb, 1962), así como aquellos lugares donde se han hecho estudios prospectivos para la recuperación de estas. De este modo se podrán comprender las características comunes que estos tengan en Chile y elaborar un catastro referente a su existencia, que pueda ser útil para futuras investigaciones en la temática.

2.1.2. Depósitos de relaves

Mediante el análisis de la base de datos del catastro geoquímico de depósitos de relaves a marzo del 2019 de SERNAGEOMIN, la cual consta de 1940 análisis químicos correspondientes a 59 elementos de 740 depósitos de relaves, se analizan las concentraciones de REE en ellos, determinando su distribución dentro de estos, además, se calcula la masa potencialmente extraíble de estas en función del tonelaje del depósito. El análisis de concentración de REE en la totalidad de los cuerpos, permite detectar aquellos depósitos con las concentraciones más altas. Mientras que el análisis de masas aporta un criterio económico para la selección de depósitos de relave, basados en la producción mundial de REE, donde los países con menor producción, pero que son parte del mercado, alcanzan entre 80 - 100 t/año (USGS, 2019).

De este modo se identifican aquellos depósitos interesantes a estudiar con mayor detalle. Para esto, se establecen 5 rangos en función a la masa máxima que se obtendría de los relaves si se procesaran. (i) Menor a 50 t, (ii) entre 50 t y 100 t, (iii) entre 100 t y 500 t, (iv) entre 500 t y 1000 t y (v) mayor a 1000 t.

2.2. Selección y análisis de muestras

Durante junio y agosto del 2019, el estudio se focaliza en el análisis de información química y mineralógica de las muestras a analizar.

Para la obtención de las muestras de relaves, se consideran diferentes opciones, de acuerdo a los distintos actores públicos y privados (ENAMI, JRI, CODELCOTEC, entre otros) que cuentan con experiencia y antecedentes de obtención de tierras raras en Chile y según convenios de trabajos en colaboración que sostiene la CCHEN con algunos de ellos.

La selección de muestras que se analizan en el presente estudio, se realiza priorizando criterios de representatividad y calidad del muestreo, a pesar de las diversas limitaciones existentes para el trabajo como (i) el ingreso a las plantas de ENAMI, (ii) representatividad en la toma de la(s) muestra(s) y (iii) altos costos involucrados en un muestreo representativo tanto a nivel horizontal como vertical.

Finalmente, las muestras seleccionadas corresponden a 16 de aproximadamente 750 g cada una, representativas del depósito de relaves Bellavista, facilitadas por Karen Kotthoff y Bryan Townley,

alumna de magíster en geología de la Universidad de Chile y profesor asociado al Departamento de Geología y Geólogo del proyecto Corfo de Codelco Tech respectivamente.

2.2.1. Análisis de química total

Con el objeto de conocer e identificar los elementos de valor en el depósito, fueron realizados análisis químicos por *Mineral Laboratories*, Chile, mediante espectrometría de masa de plasma (ICP-MS). Para este, las muestras fueron previamente digeridas por cuatro ácidos (HNO₃, HCl, HF, y HClO₄). Esta información permite caracterizar químicamente al relave, comprendiendo así la distribución de los elementos encontrados en él, dando foco en una perspectiva química y espacial a las REE presentes.

2.2.2. Correlación de elementos

Se llevan a cabo análisis de correlación lineal entre las REE con el resto de los elementos, estimando el grado de linealidad existente entre dos variables distintas, con el fin de ser una guía en la identificación de los minerales contenedores de REE en el relave. Se determina, mediante el *software* Excel 2016, la matriz de correlación de Pearson. En la cual se calculan coeficientes de correlación (IC) entre los elementos, estos se definen como la división de la covarianza entre las dos variables por el producto de las desviaciones estándar de cada una según la expresión siguiente.

$$Corr_{x-y} = \frac{cov_{xy}}{\sigma_x * \sigma_y}$$

Para un par de variables, el valor del coeficiente de correlación de Pearson, puede tomar valores entre -1 y +1. Si la relación entre las variables es directa, este es positivo, en cambio, si la relación es inversa, toma valores negativos. Un coeficiente de correlación igual a ± 1 refleja una relación lineal perfecta entre ambas variables, mientras que si este es igual a 0 refleja la inexistencia de relación lineal entre ellas. Los valores de coeficientes positivos hacen relación a la posibilidad de que las REE reemplacen iones en minerales con aquellos elementos. El coeficiente de correlación de Pearson es sensible a la presencia de datos aberrantes (*outliers*), como así también a la presencia de relaciones no lineales entre las variables evaluadas (Reimann *et al.*, 2008).

Para evaluar los coeficientes se considera que uno mayor o igual ± 0.5 , indica una asociación significativa entre variables, y siendo mayor si es superior a ± 0.7 (Townley, 1999). No obstante, eso variará según el número de muestras, ya que, a mayor número de muestras, suelen disminuir los valores absolutos del coeficiente de correlación (Reimann *et al.*, 2008). En base a esto son

considerados 3 rangos (i) entre 0.5 y 0.7, (ii) 0.7 y 0.85 y (iii) mayores a 0.85 para evaluar el grado de correlación positiva de las REE con el resto de los elementos en el relave para que sean estas guías en identificar las especies minerales que las contienen.

2.2.3. Reconocimiento mineralógico

Este comprende la identificación de las especies minerales presentes en el relave, empleando las técnicas de lupa binocular y Difracción de rayos X (DRX). Los procedimientos de identificación de minerales se llevan a cabo en los laboratorios del departamento de Geología de la Universidad de Chile de acuerdo a la estructura en la Figura 2.1 Donde de la submuestra uno, tras ser tamizada bajo las mallas que se informan, se determinan para cada fracción las especies minerales mediante lupa estereoscópica binocular.

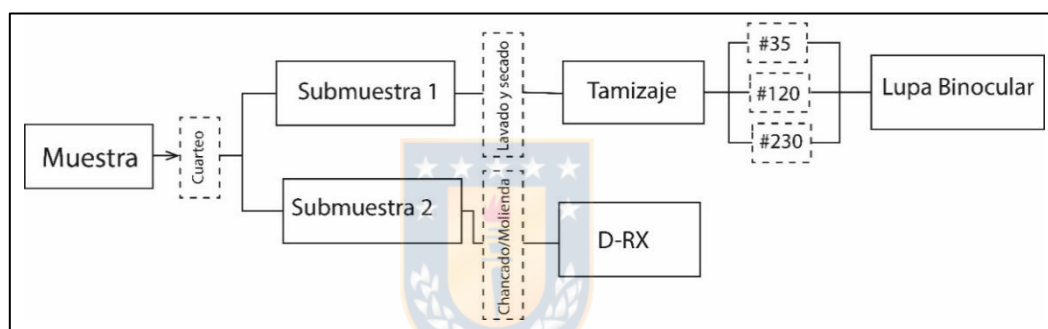


Figura 2.1. Procedimiento de tratamiento de muestra para descripción mineralógica.

Para el análisis de DRX, con el fin de corroborar las especies reconocidas previamente, y además de identificar otras que a simple vista pueden pasar desapercibidas debido a desconocimiento, tamaño de partícula o proporción en el material se utiliza un equipo de difracción de Rayos X marca Panalytical, modelo X1Pert PRO. La técnica se fundamenta en el fenómeno de dispersión de la radiación X al incidir en la materia, provocando un desvío de la dirección original al interactuar con el material irradiado. Esta técnica permite el estudio de la estructura cristalina de la materia, dotando de una base de resultados estructurales a la química, mineralogía y biología (Fernández, 2016).

2.2.4. Análisis integrado entre química y mineralogía

En función de los resultados de la correlación elemental de REE y la composición de la mineralogía presente en el relave, se hace un cruce de información entre ambos análisis, identificando aquellas especies que tengan en su estructura alguno de los elementos correlacionados con las REE,

proponiéndose aquellas que las contendrían, en vista de las propiedades químicas de los elementos presentes en estos minerales (carga iónica y radio iónico) que permiten su sustitución en la estructura mineral.

2.3. Obtención de concentrado de REE

El desarrollo de la etapa experimental, tendiente a la obtención de un concentrado de REE, es realizado desde agosto del 2019 a enero del 2020, esta se subdivide en las 2 subetapas que se presentan a continuación.

2.3.1. Preparación de la muestra

Se prepara un compósito con las 16 muestras del relave, para tener material suficiente con que trabajar en la lixiviación. La empresa Juan Rayos Ingeniería (JRI), es la encargada de prepararlo, obteniéndose una muestra de aproximadamente 10 kg. En función a las propiedades magnéticas y el peso específico de los minerales de REE, la muestra compósito, es sometida a separaciones físicas, magnética y gravitacional (Figura 2.2), con el objetivo de aumentar la ley de REE en el material y así su probabilidad de recuperación en la etapa siguiente. La primera es realizada en un equipo LIMS (*Low Intensity Magnetic Separator*) marca Eriez, modelo L8 a una intensidad de campo magnético de 1.000 Gauss, parametrización realizada en función a la ley de hierro informada para el relave (9 wt%), con ello, es obtenido un producto magnético rico en hierro, compuesto principalmente de magnetita y otro de menor ley de este elemento para utilizar en los próximos ensayos. Posteriormente, el material no magnético, mediante un hidroseparador es separado gravitacionalmente y así dividido en liviano y pesado para seguir concentrando las REE. Se decide extraer solo un 11% del material liviano, para no perder tanto material fino (menor a 0.063 mm) en el proceso, además de quedar sin suficiente material con el cual trabajar. Posteriormente, las muestras son enviadas a análisis químico en ICP-MS al laboratorio de SNGMN.

Para ver como varía la concentración de REE en las distintas fracciones, a partir de los análisis químicos realizados a cada muestra (Figura 2.2), se determina el porcentaje que representa la diferencia de concentración entre la muestra compósito y el de la fracción respectiva, para así cuantificar el aumento o disminución de la concentración de REE en cada una.

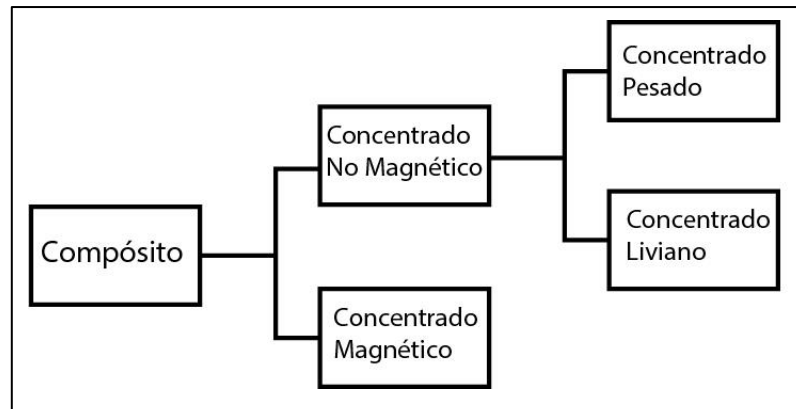


Figura 2.2. Esquema de separación física.

2.3.2. Desarrollo experimental

Se lleva a cabo en los laboratorios del Departamento de Materiales Avanzados de la CCHEN, ubicado en el centro Lo Aguirre. Consiste en el desarrollo de pruebas de ISO-pH, para determinar el consumo de ácido por el material y experiencias de lixiviación, para evaluar las recuperaciones de REE en función al control de 3 variables (razón sólido-líquido, concentración de ácido y temperatura). Para realizarlas son empleados los equipos descritos en la Tabla 2.1, y los materiales detallados en las Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.

Equipo	Características	Marca
pH-metro	pH/ Mv/ °C	Cole-Parmer
Mufla	120V; 1200 W; 100w	Precisión Thelco
Agitador de Rodillo	¼ HP; 1425 rpm; 230V; 2.3 A	Denver
Bomba de Vacío	G230 CX; 50 Hz; 40°C	General Electric
Reactor de Vidrio	2.4 L	Schott
Placa calefactora	115V; 60Hz; 6ª	Cole-Palmer
Balanza	220V; 50/60 Hz; 2 Kg	Sartorius
Agitador Mecánico	240 V; 60Hz; 100 W	Heidolph

Tabla 2.2. Materiales utilizados en el desarrollo experimental.

Materiales	Características	Marca
Papel Filtro	Nº 1	Eathman
Pipetas	1, 5, 10, 25 ml	Duran
Probeta	100, 250, 500, 1000 ml	Duran
Vasos Precipitados	500, 1000, 2000 ml	Duran
Matraz Kitasato	500, 1000, 2000 ml	Duran
Embudo Büchner	15, 21 cm	Duran
Paletas de Agitación	Teflón	-
Bidones	5 L	-
Botellas	100, 1000 ml	-
HNO ₃	Pureza 32%	Técnico
H ₂ SO ₄	Pureza 98%	Técnico

2.3.2.1. Prueba de ISO-pH

Son pruebas de lixiviación agitada en botellas que permiten conocer el consumo de ácido por el material lixiviado. Este ensayo se realiza durante 24 horas, debido a que no se detiene a menos que el pH se mantenga constante durante al menos 2 mediciones consecutivas.

La Figura 2.3 muestra el sistema implementado, conformado por un agitador de rodillo, 2 botellas de 5 L para contener la pulpa (mezcla de relave con solución lixivante), complementado con un pH-metro para medir el pH a lo largo de la experiencia.



Figura 2.3. Sistema implementado para prueba ISO-pH

La realización de estas pruebas, sigue el protocolo del Departamento de Materiales Avanzados de la CCHEN (basado en normas metalúrgicas internacionales), y consiste en depositar un kilogramo de material de relave en cada botella plástica, a las cuales se adicionan 2,030 L de agua para formar pulpas. posteriormente son agitadas a 350 rpm en un agitador de rodillo, en primera instancia durante 15 minutos, con el fin de lograr la homogenización del material en su interior, para proceder a medir su pH inicial. El objetivo es adicionar ácido, para dejar la pulpa a un pH de ajuste de 1.5, ya que a uno mayor aumenta la probabilidad de precipitar fases minerales y a uno menor, la ganga aumenta su velocidad de disolución, incrementando el consumo de ácido (Ávila, 2015). El pH de cada pulpa es medido en intervalos de tiempo de 1, 2, 4 ó 6 horas, dependiendo de las variaciones de pH que la solución haya sufrido en las mediciones anteriores. Se registran pH inicial y los volúmenes de ácido adicionados hasta alcanzar el pH de ajuste. Finalmente, el consumo total de ácido (X_i), se obtiene según la ecuación (1), relacionando la densidad de este ($\rho_{[H^+]}$) y el volumen total adicionado ($V_{[H^+]}$) para ajustar el pH de la pulpa en cada experiencia.

$$X_i = \rho_{[H^+]} \times V_{[H^+]} \times 1000 \quad (1)$$

2.3.2.2. Pruebas de lixiviación

Se desarrollan siguiendo la estructura de un diseño experimental (DOE: *design of experiments*), el cual consiste en realizar de un set de pruebas, sometidas a variables o factores que conllevan cambios iniciales, permitiendo identificar sus efectos en los resultados. Uno de los DOE más usados son los diseños factoriales 2^k , en que se evalúa el efecto de k variables aplicadas a 2 niveles cada una, bajo (-1) y alto (+1). Los diseños factoriales, permiten alcanzar el máximo de información sobre el efecto de las variables e interacciones entre ellas con un mínimo de pruebas (Montealegre, 1973; Ávila, 2015).

Las experiencias se desarrollan para evaluar la recuperación de REE (lantánidos, Nd y Dy) por dos ácidos distintos (HNO_3 y H_2SO_4) siguiendo la estructura de un DOE factorial 2^3 , es decir, en base al estudio de 3 variables (A o X_1 , B o X_2 y C o X_3), en que A equivale a la razón sólido-líquido (R (S/L)), B a la concentración de ácido ($[\text{H}^+]$) y C a la temperatura (T°). Cada una de estas, se ordena en función de dos niveles (n) definidos como alto (+1) y bajo (-1), para así determinar la combinación que permiten obtener una mayor recuperación de REE. La razón sólido-líquido, dice relación con la cantidad disponible de reactivo con el cual el material va a reaccionar, para su nivel bajo se usa una razón de 1:2 y a nivel alto de 1:5. La selección de estas se hace en función de la capacidad de contención del equipo utilizado. La concentración de ácido, se relaciona con la cantidad de protones disponibles para interactuar con los minerales y el pH de la solución lixivante, se utilizan concentraciones 2 M y 5 M, en función a la naturaleza refractaria de los minerales portadores de REE en el material de relave. La temperatura, influye en la solubilidad de los minerales, para esta se utilizan 36°C y 65°C , en función de la capacidad de control y estabilización de la placa calefactora utilizada.

En total se realizan 22 tratamientos. Por cada ácido, se programan 11, de los cuales 3, son replicas aleatorias de los 8 establecidos por el DOE, estas permitirán determinar el modelo matemático que muestre el efecto de cada variable e interacción en los resultados. Los tratamientos corresponden a las diferentes combinaciones entre las variables, todas en niveles bajos ([1]), elevando solo una de ellas (A, B y C), elevando dos de ellas (AB, AC y BC) y usando todas en niveles altos (ABC) (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Diseño experimental por cada ácido utilizado. A, B y C son las variables de estudio, razón sólido-líquido (A), concentración de ácido (B) y temperatura (C). La codificación (+1) y (-1) representan respectivamente a las variables en sus niveles (n) altos y bajos. Las letras (A, B y C) en cada tratamiento indican la(s) variable(s) que se emplean en nivel alto, [1] representa el tratamiento aplicando todas las variables a nivel bajo. Se destacan en negrita los tratamientos replicados.

Niveles (n)	Variables		
	A	B	C
-1	1:2	2 M	36°C
+1	1:5	5 M	65°C
Tratamientos (T)	Matriz DOE simplificada		
[1]	-1	-1	-1
A	+1	-1	-1
B	-1	+1	-1
AB	+1	+1	-1
C	-1	-1	+1
AC	+1	-1	+1
BC	-1	+1	+1
ABC	+1	+1	+1

El montaje experimental (Figura 2.4) está constituido por reactores de vidrio, agitadores mecánicos, paletas de agitación, calefactores, soporte universal, bombas de vacío, tapón, matraz Kitasato y embudo büchner empleados para las experiencias de lixiviación y filtración realizadas.



Figura 2.4. Montaje experimental. A la izquierda se muestra el montaje de lixiviación y a la derecha el montaje de filtrado.

En la Figura 2.5 es detallado el diagrama de flujo con las etapas del procedimiento experimental, la primera consiste en la lixiviación agitada, para esta, se deposita el volumen de la solución lixivante en el reactor (1) en función de las razones sólido-líquido seleccionadas (200 ml o 500 ml) y se llevan a la temperatura requerida según el tratamiento correspondiente (36°C o 65°C). Posteriormente, se introduce 100g de material de relave (2), ambos se mezclan mediante agitación mecánica a 500 rpm durante 6 horas manteniendo constante la temperatura. Una vez transcurrido

el tiempo, el sistema es paralizado y se procede a filtrar la pulpa (3) resultante de la lixiviación (Etapa 2), recuperándose una solución rica en el elemento de interés (PLS) (4). El residuo sólido o ripio A (5) es lavado con un volumen de 200 ml de agua (6) y filtrado nuevamente, obteniéndose agua de lavado (A.L) (7) y ripio B (8), el A.L contiene parte del PLS retenido por el ripio A en la primera filtración. Ambas soluciones (PLS y A.L) son medidas, extrayéndose muestras representativas para enviar a análisis químico por REE a ICP-MS. Los pasos 6, 7 y 8 definen en conjunto la etapa 3 del proceso.

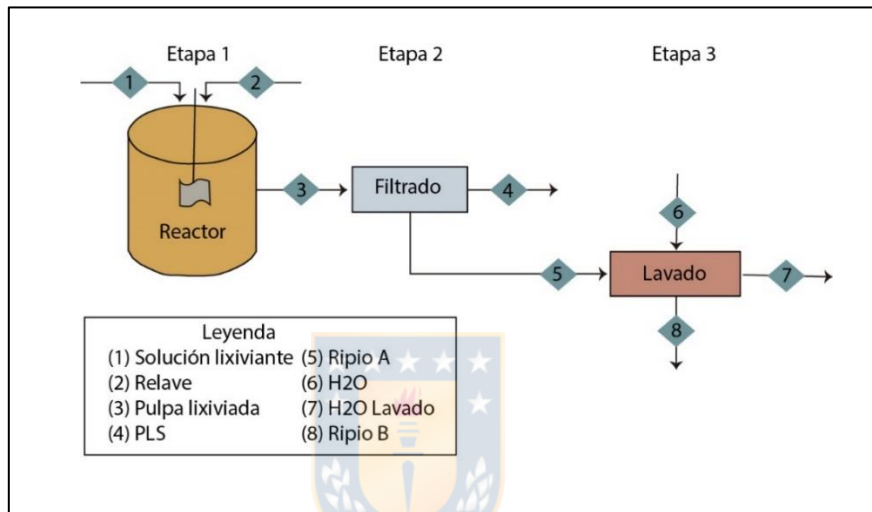


Figura 2.5. Diagrama de flujo para el proceso de lixiviación. Modificado de Ávila, 2015.

2.4. Análisis de recuperación

En esta última etapa, comprendida entre los meses de diciembre del 2019 y abril del 2020, se analizan los resultados obtenidos en la lixiviación, determinándose el porcentaje de recuperación del total de lantánidos, así como los individuales de Nd y Dy en cada uno de los 11 tratamientos, para seleccionar las combinaciones de variables que permiten obtener las mejores recuperaciones por ácido y ver cuál de estos es más efectivo para recuperar REE a partir del material del relave Bellavista. Para obtener el porcentaje de recuperación de los elementos de interés (lantánidos, Nd y Dy) en cada tratamiento, se requiere conocer la masa (M_i) de estos tanto en el material sólido a lixiviar (R: relave) y en las soluciones resultantes de la lixiviación (PLS y AL) (ecuación 2), determinada en función a la concentración del o los elementos de interés en las fracciones respectivas (L_i) y a la cantidad de material de entrada o salida (C_i : masa o volumen).

$$M_i = L_i C_i, \quad i = R, PLS \text{ y } AL \quad (2)$$

Conociendo las masas de los elementos de interés en los distintos materiales (relave, PLS y agua de lavado), el porcentaje de recuperación (Y_i), se obtiene de acuerdo a ecuación 3, comparando la masa total lixiviada en el PLS (M_{PLS}) y agua de lavado (M_{AL}) con respecto a la masa presente en el material de relave (M_R).

$$Y_i = \frac{M_{PLS} + M_{AL}}{M_R} \times 100 \quad (3)$$

2.4.1. Análisis de DOE

Por ácido, se cuenta con la recuperación (Y_i) de lantánidos totales, Nd y Dy en los 11 tratamientos, diseñados según la combinación de las variables e interacciones en sus distintos niveles como muestra la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Estructura ampliada del DOE. X_0 alude a la constante dada por el tratamiento [1].

TRAT	Matriz de variables independiente				Matriz de interacciones				Y_i (%REC)
	X_0	A (X_1)	B (X_2)	C (X_3)	AB (X_4)	AC (X_5)	BC (X_6)	ABC (X_7)	
[1]	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	$Y_{[1]}$
A	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	Y_A
B	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y_B
AB	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	Y_C
C	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y_{AB}
AC	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	Y_{AC}
BC	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	Y_{BC}
ABC	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y_{ABC}
B	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y_B
AB	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	Y_{AB}
C	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y_C

El análisis del DOE, permite establecer una expresión matemática (modelo) que muestre de forma lógica y cuantitativa como influye cada variable (A o X_1 , B o X_2 y C o X_3) e interacciones (AB o X_4 , AC o X_5 , BC o X_6 y ABC o X_7) en la recuperación de los elementos de interés según los resultados experimentales, al mismo tiempo de entregar un análisis de la varianza (ANOVA: *analysis of variance*) de los mismos que permiten corroborar la representatividad del modelo e identificar las variables que son significativas en el proceso y deben ser controladas correctamente para obtener mejores resultados.

Para llevarlo a cabo, Montealegre (1973) emplea el método de *Doolittle* abreviado, con el cual desarrolla el sistema de ecuaciones establecido por DOE expresado en la matriz de la Tabla 2.5, que responde a los 8 tratamientos establecidos para cada ácido por el modelo 2³. B₀ representa la recuperación constante en los tratamientos y B_n es el efecto que cada variable e interacción tiene en la recuperación. ΣX_nY_i, que representa los contraste entre los resultados experimentales y el nivel aplicado de la variable correspondiente del total de tratamientos.

Tabla 2.5. Matriz de representación del sistema de ecuaciones del DOE factorial 2³. en negrita es destacada la diagonal de la matriz

B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	
ΣX ₀ X ₀	ΣX ₀ X ₁	ΣX ₀ X ₂	ΣX ₀ X ₃	ΣX ₀ X ₄	ΣX ₀ X ₅	ΣX ₀ X ₆	ΣX ₀ X ₇	ΣX ₀ Y _i
ΣX ₁ X ₀	ΣX₁X₁	ΣX ₁ X ₂	ΣX ₁ X ₃	ΣX ₁ X ₄	ΣX ₁ X ₅	ΣX ₁ X ₆	ΣX ₁ X ₇	ΣX ₁ Y _i
ΣX ₂ X ₀	ΣX ₁ X ₂	ΣX₂X₂	ΣX ₂ X ₃	ΣX ₂ X ₄	ΣX ₂ X ₅	ΣX ₂ X ₆	ΣX ₂ X ₇	ΣX ₂ Y _i
ΣX ₃ X ₀	ΣX ₁ X ₃	ΣX ₂ X ₃	ΣX₃X₃	ΣX ₃ X ₄	ΣX ₃ X ₅	ΣX ₃ X ₆	ΣX ₃ X ₇	ΣX ₃ Y _i
ΣX ₄ X ₀	ΣX ₁ X ₄	ΣX ₂ X ₄	ΣX ₃ X ₄	ΣX₄X₄	ΣX ₄ X ₅	ΣX ₄ X ₆	ΣX ₄ X ₇	ΣX ₄ Y _i
ΣX ₅ X ₀	ΣX ₁ X ₅	ΣX ₂ X ₅	ΣX ₃ X ₅	ΣX ₄ X ₅	ΣX₅X₅	ΣX ₅ X ₆	ΣX ₅ X ₇	ΣX ₅ Y _i
ΣX ₆ X ₀	ΣX ₁ X ₆	ΣX ₂ X ₆	ΣX ₃ X ₆	ΣX ₄ X ₆	ΣX ₅ X ₆	ΣX₆X₆	ΣX ₆ X ₇	ΣX ₆ Y _i
ΣX ₇ X ₀	ΣX ₁ X ₇	ΣX ₂ X ₇	ΣX ₃ X ₇	ΣX ₄ X ₇	ΣX ₅ X ₇	ΣX ₆ X ₇	ΣX₇X₇	ΣX ₇ Y _i

Para simplificar su procedimiento, se reemplaza la nomenclatura de los elementos de la matriz por a_{ij} (i: tratamientos; j: variables). Donde ΣX₀X₀ corresponde a a₁₁ y así sucesivamente (Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Desarrollo del método Doolittle abreviado para DOE factorial 2³. La matriz original se destaca en negrita. La sección inferior representa el desarrollo del método (Montealegre, 1973).

B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	
a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆	a₁₇	a₁₈	a₁₉
a₂₁	a₂₂	a₂₃	a₂₄	a₂₅	a₂₆	a₂₇	a₂₈	a₂₉
a₃₁	a₃₂	a₃₃	a₃₄	a₃₅	a₃₆	a₃₇	a₃₈	a₃₉
a₄₁	a₄₂	a₄₃	a₄₄	a₄₅	a₄₆	a₄₇	a₄₈	a₄₉
a₅₁	a₅₂	a₅₃	a₅₄	a₅₅	a₅₆	a₅₇	a₅₈	a₅₉
a₆₁	a₆₂	a₆₃	a₆₄	a₆₅	a₆₆	a₆₇	a₆₈	a₆₉
a₇₁	a₇₂	a₇₃	a₇₄	a₇₅	a₇₆	a₇₇	a₇₈	a₇₉
a₈₁	a₈₂	a₈₃	a₈₄	a₈₅	a₈₆	a₈₇	a₈₈	a₈₉
a ₁₁	a ₁₂	a ₁₃	a ₁₄	a ₁₅	a ₁₆	a ₁₇	a ₁₈	a ₁₉
1	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₁₅	b ₁₆	b ₁₇	b ₁₈	b ₁₉
	c ₁₂	c ₁₃	c ₁₄	c ₁₅	c ₁₆	c ₁₇	c ₁₈	c ₁₉
	1	d ₁₃	d ₁₄	d ₁₅	d ₁₆	d ₁₇	d ₁₈	d ₁₉
		e ₁₃	e ₁₄	e ₁₅	e ₁₆	e ₁₇	e ₁₈	e ₁₉
		1	f ₁₄	f ₁₅	f ₁₆	f ₁₇	f ₁₈	f ₁₉
			g ₁₄	g ₁₅	g ₁₆	g ₁₇	g ₁₈	g ₁₉
			1	h ₁₅	h ₁₆	h ₁₇	h ₁₈	h ₁₉
				i ₁₅	i ₁₆	i ₁₇	i ₁₈	i ₁₉
				1	j ₁₆	j ₁₇	j ₁₈	j ₁₉
					k ₁₆	k ₁₇	k ₁₈	k ₁₉
					1	l ₁₇	l ₁₈	l ₁₉
						m ₁₇	m ₁₈	m ₁₉
						1	n ₁₈	n ₁₉
						0	o ₁₈	o ₁₉
						0	1	p ₁₉

El método consiste en escalar la matriz original, transformándola en una matriz triangular superior unitaria (elementos en la diagonal igual a 1 y los elementos a la izquierda de la diagonal iguales a 0). Para esto se toma la primera fila de la matriz y se divide por el primer coeficiente (a_{11}) formando la fila “b” (ecuación 5) en que el primer elemento de la diagonal es 1.

$$b_{1j} = \frac{a_{1j}}{a_{11}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (5)$$

Luego, b_{12} se utiliza como constante, para transformar la fila 2 (a_{2j}) en c_{1j} (ecuación 6), de forma que los elementos a la izquierda del elemento diagonal (c_{12}) sea 0.

$$c_{1j} = a_{2j} - (a_{1j}b_{12}), \quad j = 1 \dots 9 \quad (6)$$

Para que el elemento diagonal (c_{12}) sea 1, se divide la fila “c” por c_{12} (ecuación 7) obteniéndose la fila “d”

$$d_{1j} = \frac{c_{1j}}{c_{12}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (7)$$

Para transformar en 0 los elementos a la izquierda de a_{33} se utilizan b_{13} y d_{13} como constantes (ecuación 8) para formar la fila “e”

$$e_{1j} = a_{3j} - (a_{1j}b_{13} + c_{1j}d_{13}), \quad j = 1 \dots 9 \quad (8)$$

El elemento en la diagonal (e_{13}) se transforma en 1, dividiendo la fila “e” por e_{13} (ecuación 9) obteniéndose los términos en la fila “f”.

$$f_{1j} = \frac{e_{1j}}{e_{13}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (9)$$

Para convertir en 0 los elementos a la izquierda de la diagonal de la fila 4 (a_{44}) se usan b_{14} , d_{14} y f_{14} como constantes (ecuación 10) para formar la fila “g”.

$$g_{1j} = a_{4j} - (a_{1j}b_{14} + c_{1j}d_{14} + e_{1j}f_{14}) \quad j = 1 \dots 9 \quad (10)$$

El elemento diagonal (g_{14}) se hace 1, dividiendo la fila “g” por g_{14} (ecuación 11) obteniéndose los términos en la fila “h”.

$$h_{1j} = \frac{g_{1j}}{g_{14}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (11)$$

Para convertir en 0 los elementos a la izquierda de la diagonal de la fila 5 (a_{55}) se utilizan b_{15} , d_{15} , f_{15} y h_{15} como constantes (ecuación 12) para formar la fila “i”.

$$i_{1j} = a_{5j} - (a_{1j}b_{15} + c_{1j}d_{15} + e_{1j}f_{15} + g_{1j}h_{15}) \quad j = 1 \dots 9 \quad (12)$$

El elemento en la diagonal (i_{15}) se hace 1, dividiendo la fila “i” por i_{15} (ecuación 13) formando la fila “j”.

$$j_{1j} = \frac{i_{1j}}{i_{14}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (13)$$

Para convertir en 0 los elementos a la izquierda de la diagonal de la fila 6 (a_{66}) se usa b_{16} , d_{16} , f_{16} , h_{16} y j_{16} . como constantes (ecuación 14) para formar la fila “k”.

$$k_{1j} = a_{6j} - (a_{1j}b_{16} + c_{1j}d_{16} + e_{1j}f_{16} + g_{1j}h_{16} + i_{1j}j_{16}) \quad j = 1 \dots 9 \quad (14)$$

El elemento en la diagonal (k_{16}) se hace 1, al dividir la fila “k” por k_{16} (ecuación 15) obteniéndose los términos en la fila “l”.

$$l_{1j} = \frac{k_{1j}}{k_{15}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (15)$$

Para convertir en 0 los elementos a la izquierda de la diagonal de la fila 7 (a_{77}) se usa b_{17} , d_{17} , f_{17} , h_{17} , j_{17} y l_{17} como constantes (ecuación 16) para formar la fila “m”.

$$m_{1j} = a_{7j} - (a_{1j}b_{17} + c_{1j}d_{17} + e_{1j}f_{17} + g_{1j}h_{17} + i_{1j}j_{17} + k_{1j}l_{17}) \quad j = 1 \dots 9 \quad (16)$$

El elemento en la diagonal (m_{17}) adquiere valor 1, dividiendo la fila “m” por m_{17} (ecuación 17), obteniéndose los términos en la fila “n”.

$$n_{1j} = \frac{m_{1j}}{m_{14}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (17)$$

Los elementos a la izquierda de la diagonal en la fila 8 (a_{88}), se transforman en 0 utilizando como constantes b_{18} , d_{18} , f_{18} , h_{18} , j_{18} , l_{18} y n_{18} según la ecuación 18.

$$o_{1j} = a_{8j} - (a_{1j}b_{18} + c_{1j}d_{18} + e_{1j}f_{18} + g_{1j}h_{18} + i_{1j}j_{18} + k_{1j}l_{18} + m_{1j}n_{18}) \quad j = 1 \dots 9 \quad (18)$$

Finalmente, el elemento diagonal (o_{18}) se transforma en 1, dividiendo la fila “o” por o_{18} (ecuación 19), obteniéndose los elementos en la fila “p”

$$p_{1j} = \frac{o_{1j}}{o_{14}}, \quad j = 1 \dots 9 \quad (19)$$

Modelo matemático

La finalidad de plantear una expresión matemática que represente la influencia de cada variable e interacción en la recuperación de REE, es hacer predicciones de eficiencia sobre proceso de lixiviación, variando, dentro de los rangos establecidos, las variables de estudio con el objetivo de controlar óptimamente el proceso.

El modelo queda representado por la expresión en la ecuación 4, obtenida de la regresión lineal de la matriz triangular unitaria formada por desarrollo del método *Doolittle* abreviado (Tabla 2.7).

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_4X_4 + B_5X_5 + B_6X_6 + B_7X_7 + \varepsilon, \quad X_n = \pm 1 \quad (4)$$

Tabla 2.7. Regresión lineal para obtención de coeficientes del modelo.

Determinación de coeficientes modelo									
									B ₇ = p ₁₉
								B ₆ + B _{7n18}	= n ₁₉
						B ₅ + B _{6l17} + B _{7l18}			= l ₁₉
				B ₄ + B _{5j16} + B _{6j17} + B _{7j18}					= j ₁₉
		B ₃ + B _{4h15} + B _{5h16} + B _{6h17} + B _{7h18}							= h ₁₉
	B ₂ + B _{3f14} + B _{4f15} + B _{5f16} + B _{6f17} + B _{7f18}								= f ₁₉
B ₁ + B _{2d13} + B _{3d14} + B _{4d15} + B _{5d16} + B _{6d17} + B _{7d18}									= d ₁₉
B ₀ + B _{1b12} + B _{2b13} + B _{3b14} + B _{4b15} + B _{5b16} + B _{6b17} + B _{7b18}									= b ₁₉

Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza (ANOVA) proporcionado a partir de los elementos (a₁₉, b₁₉, c₁₉, d₁₉, e₁₉, f₁₉, g₁₉, h₁₉, i₁₉, j₁₉, k₁₉, l₁₉, m₁₉, n₁₉, o₁₉, p₁₉) determinados por el método *Doolittle* abreviado, se estructura según las relaciones expuestas en la Tabla 2.8. El error experimental Z (variabilidad de la recuperación), se obtiene de las diferencias en las de los tratamientos replicados en el DOE, obteniéndose de ellas sus sumas de cuadrados respectivas y grados libertad (número de tratamientos replicados menos 1).

Este, permite evaluar la representatividad del modelo determinado previamente, a través del cuadrado del coeficiente de correlación múltiple (R²), el cual se obtiene según la ecuación 20. Este explica la variación de los datos determinados a partir de la regresión lineal (S.C_B) de los resultados experimentales (ΣY_i²).

$$R^2 = \frac{\Sigma S. C_B}{\Sigma Y_i^2} \times 100 \quad (20)$$

Tabla 2.8. Tabla ANOVA proporcionada por el método Doolittle abreviado. (Montealegre, 1973)

Fuente de Variación (F.V)	Suma de cuadrados (S.C)	Grados de libertad (G.L)	Cuadrado medio (C.M)	F
ΣY_i	ΣY_i^2	N	$\Sigma Y_i^2/N$	
Debido a B_0	$a_{19}b_{19}$	(n-1)	$S.C_{B0}/(n-1)$	
Debido a B_1	$c_{19}d_{19}$	(n-1)	$S.C_{B1}/(n-1)$	$C.M_{B1}/C.M_Z$
Debido a B_2	$e_{19}f_{19}$	(n-1)	$S.C_{B2}/(n-1)$	$C.M_{B2}/C.M_Z$
Debido a B_3	$g_{19}h_{19}$	(n-1)	$S.C_{B3}/(n-1)$	$C.M_{B3}/C.M_Z$
Debido a B_4	$i_{19}j_{19}$	(n-1)	$S.C_{B4}/(n-1)$	$C.M_{B4}/C.M_Z$
Debido a B_5	$k_{19}l_{19}$	(n-1)	$S.C_{B5}/(n-1)$	$C.M_{B5}/C.M_Z$
Debido a B_6	$m_{19}n_{19}$	(n-1)	$S.C_{B6}/(n-1)$	$C.M_{B6}/C.M_Z$
Debido a B_7	$o_{19}p_{19}$	(n-1)	$S.C_{B7}/(n-1)$	$C.M_{B7}/C.M_Z$
Residuo [R]	$\Sigma Y_i^2 - \Sigma S.C_{B_n}$	$G.L_{\Sigma Y_i} - G.L_{\Sigma B_n}$	$S.C_R/G.L_R$	$C.M_R/C.M_Z$
Desajuste (D)	$S.C_R - S.C_Z$	$G.L_R - G.L_Z$	$S.C_D/G.L_D$	$C.M_D/C.M_Z$
Error experimental (Z)	Z^2	Φ_e	Z/Φ_e	

Además, por medio de la prueba de Fisher, se identifican las variables e interacciones significativas para la recuperación de los elementos de interés (lantánidos, Nd y Dy), es decir las que tienen un efecto mayor a la variación aleatoria esperada. Se compara el factor F para cada una (relación entre su varianza y la varianza del error experimental) con un F crítico (F_α) establecido en una tabla de distribución de acuerdo a los grados de libertad del error y los de cada variable, este evalúa si las medias de distintas poblaciones son iguales ($F < F_\alpha$), o si existe alguna que no lo sea ($F > F_\alpha$). Si ocurre esto último, aquellos factores son significativos en el proceso (Ávila, 2015), información que debe ser congruente con la magnitud de los efectos de las variables e interacciones en el modelo matemático de forma tal que, la variable de mayor significancia en la prueba de Fisher, es la que produce un efecto mayor en la recuperación.


3. MARCO TEÓRICO

3.1. Minería

La minería es una actividad económica del sector primario representada por la extracción de minerales acumulados en el suelo y subsuelo en la forma de yacimientos (Avendaño, 2017). Dependiendo del tipo de mineral a extraer, según el Ministerio de Minería, la actividad se divide en minería metálica (cobre, oro, plata, etc.) y minería no metálica (arcilla, cuarzo, granito, mármol, combustibles, etc.).

Cabe señalar que la minería es una de las actividades más antiguas de la humanidad (Madigan, 1981), ya que desde la prehistoria el hombre ha usado diversos minerales para la fabricación de herramientas y armas. Con el pasar de los siglos se ha convertido en una importante industria, que ha creado una serie de técnicas, estudios y análisis físico-químicos con el objetivo de mejorar la exploración y explotación de los yacimientos, para impulsar el desarrollo tecnológico que la sociedad demanda.

3.1.1. Clasificación de la minería



Cada país productor de minerales utiliza diversos criterios para organizar la producción de la industria y tener un mejor entendimiento del impacto de la misma en la economía regional y nacional. A grandes rasgos la industria se clasifica en gran, mediana y pequeña minería, sin embargo, en algunos países se considera una cuarta clasificación, la minería artesanal (Rivera & Aroca, 2014). Esta división se basa principalmente en el capital de inversión, infraestructura, productividad, vínculos internacionales, exportación y número de trabajadores. En el caso chileno la producción de la gran minería es superior a las 3.000.000 toneladas al año, la mediana minería entre 100.000 y 3.000.000 toneladas al año y la pequeña menor a 100.000 toneladas al año. Esta última se subdivide en dos segmentos, la pequeña minería propiamente tal y minería artesanal. Sin embargo, su caracterización no tiene parámetros uniformes establecidos. Para efectos tributario la minería artesanal corresponde a faenas con un máximo de cinco personas dependientes. De esta, se puede señalar que es el sector más precario e informal (COCHILCO, 2014)

3.1.2. Métodos de explotación

Para explotar un mineral existen dos métodos: la minería a cielo abierto y la minería subterránea, siendo la primera la más común a nivel mundial. De acuerdo Hartmann & Mutmanský (2002), la

minería a cielo abierto produce el 85% de los minerales extraídos, de los cuales el 95% de ellos corresponde a minerales metálicos. Esta, también denominada de superficie se realiza mediante la eliminación de la vegetación y de las capas superiores de roca, para poder llegar a los yacimientos enterrados. La minería de superficie se puede dividir en *Open Pit Mining*, explotación por canteras, idéntica al *open pit mining*, pero utilizada en yacimientos de rocas, arenas y arcillas; *strip mining* o descubierta que se emplea en yacimientos que se encuentran relativamente cerca de la superficie realizada para la extracción de carbón y lignito. Dentro de la minería a cielo abierto también se encuentran los depósitos tipo placer. Por su parte, la minería subterránea se realiza mediante la construcción de túneles o galerías, con el objetivo de penetrar la roca para poder llegar a los yacimientos.

3.1.3. Efectos al medioambiente

Al igual que muchas de las actividades humanas la minería produce serios problemas al medio ambiente, debido a sus procesos mineros (extracción y conminución del material) y químicos. Estos efectos pueden incluir erosión, pérdida de la biodiversidad, contaminación de las aguas subterráneas y superficiales, como también contaminación del suelo. En algunos casos, se incluye como factor adicional la deforestación en torno a la mina, con el objetivo de crear espacio suficiente para instalaciones necesarias para su funcionamiento y almacenamiento de residuos. Por su parte, la contaminación resultante de las fugas de sustancias químicas afecta directamente a la población local, si no se controla adecuadamente.

En muchos países, con el fin de minimizar su impacto ambiental y evitar eventuales problemas a comunidades adyacente, las compañías están obligadas a seguir y cumplir estrictos códigos de protección del medio ambiente. Estos códigos, obligan a las mineras a realizar evaluaciones de impacto ambiental (EIA), desarrollar planes de gestión ambiental, programar el cierre de la mina y elaborar monitoreos ambientales durante la operación y después del cierre.

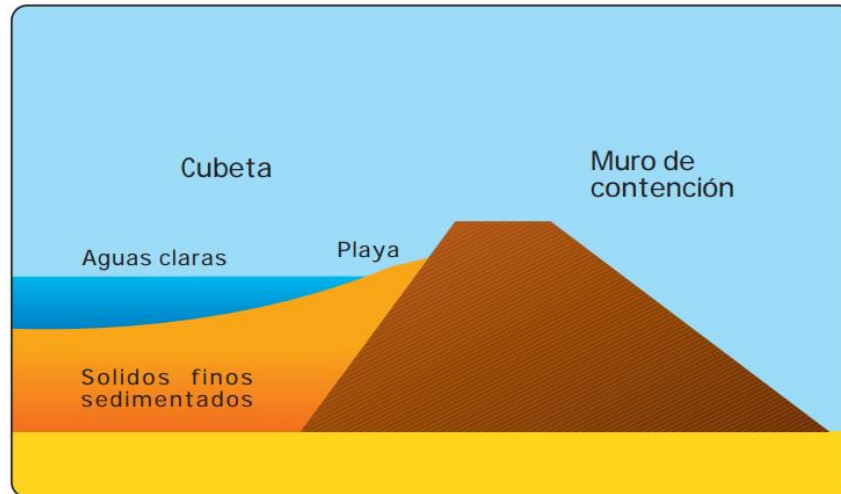
Por lo general, los desperdicios o relave, son almacenados en tranques, los que debido a la mala planificación y construcción de los mismos pueden derivar en severos riesgos para su entorno, por ejemplo, colapso por falla del muro de contención, arrastre de residuos por efecto de lluvias, filtración de sus aguas hacia alrededores e infiltración bajo el tranque, arrastre de material fino por acción del viento, entre otros (SERNAGEOMIN, 2003).

3.2. Relaves

La actividad minera ha sido y continúa siendo vital para la economía de muchos países, por ejemplo, Chile, especialmente desde comienzos del siglo veinte (Alcalde *et al.*, 2018), ha conllevado no solo la producción de metales, sino también la generación de residuos, principalmente cuando se procesan sulfuros de los depósitos de pórfidos de cobre. Esto implica grandes cantidades de relaves que deben ser almacenados (Hansen *et al.*, 2005). Estos relaves son el remanente fino (1-600 μm) de roca conminuida luego de que los minerales de importancia económica han sido extraídos, mezclado con aguas asociadas al procesamiento, que incluyen metales disueltos y reactivos utilizados (Edraki *et al.*, 2014). La fase sólida de los relaves puede contener remanentes del metal de valor que no fueron recuperadas, además de otros metales de valor comercial que no correspondieron al *target* de extracción principal, por lo tanto, representan recursos potenciales y por eso son objeto de estudio, para eventualmente reprocesarlos.

Existen diferentes formas en que se realiza la deposición de los residuos del proceso minero que dependiendo de variados factores como son la cercanía al concentrador, la capacidad de almacenamiento de relaves, la topografía del lugar y/o el nivel de producción del yacimiento, se deberá seleccionar la forma más apropiada para disponer estos relaves (SERNAGEOMIN, 2018).

- **Tranques de Relaves:** Son obras de ingeniería conformadas por un muro de contención, construido normalmente con la fracción gruesa del relave, y una cubeta (Figura 3.1), que es donde los sólidos finos sedimentan y en la superficie se forma una laguna de aguas claras. Están diseñados para permitir la decantación de los sólidos en suspensión, y dependiendo de la faena, se puede recircular la fase líquida (aguas sobre nadantes) al proceso o descartarla.
- **Embalses de Relaves:** Son obras similares a un embalse de agua, las que son construidas con un muro resistente compuesto totalmente de un material de empréstito (arena y rocas aledañas), compactado e impermeabilizando el talud interior del muro, así como también parte o todo de su coronamiento.



▪ **Figura 3.1. Diseño de Tranque de Relave.** (SERNAGEOMIN, 2003)

- **Relaves Espesados:** Depósitos en el que la superficie es previamente sometida a un proceso de sedimentación, en un espesador, lo que favorece la sedimentación de los sólidos (de manera similar a la limpieza de agua de ríos para hacer agua potable), con el objetivo de retirar parte importante del agua contenida, la que puede ser re-utilizada para reducir el consumo hídrico de fuentes de agua limpia. El depósito de relave espesado se construye de forma tal que impida que el relave fluya a otras áreas distintas a las del sitio autorizado, y cuenta con un sistema de piscinas de recuperación de agua remanente que pudiese fluir fuera del depósito.
- **Relaves Filtrados:** Depósitos que antes de ser depositados, son sometidos a un proceso de filtración, donde se asegure que la humedad será menor a un 20%. El relave una vez filtrado se transporta al lugar de depósito mediante cintas transportadoras o por equipos de movimiento de tierra y/o camiones. En el primer caso, se logra un sistema de deposición en forma de cono similar al método anterior, mientras que en el segundo caso se construyen módulos de material compactado, los cuales permiten conformar un depósito aterrazado de gran volumen. Cabe señalar que en este método es probable que se produzcan infiltraciones de las aguas contenidas en estos relaves si el suelo de fundición es relativamente permeable.

- **Relaves en Pasta:** Tipo de depósito de relave que corresponden a una mezcla de agua con sólido, que contiene abundantes partículas finas y bajo contenido de agua, de modo que la mezcla tenga una consistencia espesa, similar a una pulpa de alta densidad.

3.3. Materiales Estratégicos

Los materiales estratégicos, también conocidos como critical *raw materials* (CRM), son aquellas materias primas económica y estratégicamente importantes para la economía europea y para países industriales como Estados Unidos y Japón, sin embargo, conllevan un alto riesgo asociado a su abastecimiento (Belengini *et al.*, 2017). Cumplen un rol esencial en la economía y trascienden mundialmente, debido a que son fundamentales para el desarrollo tecnológico e industrial (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Principales usos de los materiales estratégicos.

Usos de los minerales estratégicos
Elementos de defensa militar (misiles de alta precisión, aviones, submarinos, radares)
Desarrollo energías limpias (paneles fotovoltaicos. Energía eólica, mareomotriz)
Tecnología diaria (celulares, televisores, refrigeradores, cámaras, etc.)
Vehículos híbridos y eléctricos
Imanes de alto poder
Tecnología espacial

La Unión Europea (EU) a partir del 2010, publica sistemáticamente una lista de minerales estratégicos que tienen como objeto, fijar lineamientos y políticas públicas, para captar la atención mundial y desarrollar planes de acción, entre los que destaca el incremento de fondos de la EU para investigación y desarrollo hacia la exploración y extracción de los mismos (Chávez, 2017). La lista de CRM expuesta el 2017, incluye 27 materiales entre ellos las REE (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Lista de CRM del 2017. Tierras raras livianas (LREE: *Light Rare Earth Elements*; HREE: *Heavy Rare Earth Elements*; PGM: *Platinum Group Metals*).

CRM 2017			
Antimonio	Fluorita	LREE	Fosforo
Bario	Galio	Magnesio	Escandio
Berilio	Germanio	Grafito natural	Si metálico
Bismuto	Hafnio	Caucho natural	Tántalo
Boro	Helio	Niobio	Tungsteno
Cobalto	HREE	PGM	Vanadio
Coque	Indio	Fosfatos	

Existe un índice de criticidad para cada uno de estos elementos, el cual se determina en función de dos parámetros:

- **Importancia económica:** informa respecto a la importancia del material para la economía europea en términos de sus aplicaciones y el valor adherido al correspondiente sector manufacturero. La importancia económica es corregida por el índice de sustitución (SIED) relacionado al rendimiento técnico y de costo de los sustitutos para aplicaciones individuales.
- **Riesgo de suministro:** Refleja el riesgo a una interrupción en el suministro del material. Se basa en la concentración del suministro primario de los países productores de las materias primas, considerando su desempeño de gobernanza y aspectos comerciales. Sustitutos y reciclaje son medidas consideradas para reducir el riesgo.

Los países proveedores de materiales estratégicos se muestran en la Figura 3.2. Actualmente China, concentra el 70% del mercado de estos (EC, 2017). Este, busca priorizar el desarrollo de aparatos tecnológicos y no exportar los materiales para que sean fabricados fuera del país. Un ejemplo de esto, se observa en las industrias americanas, que han debido migrar a China debido a que es la única forma de poder contar con estos materiales, siendo esta una situación que expone el *know-how* del desarrollo tecnológico de potencias como Estados Unidos, Japón o Europa.

La posibilidad de desarrollar tecnologías de extracción de minerales estratégicos metálicos como REE, Co o Ga en Chile, ya sea a partir de depósitos naturales o de relaves, se plantea como una solución viable al problema de riesgo de suministro de estos, debido a la estabilidad política y económica del país (Inostroza, 2018). Se espera que, dentro de 10 años, el escenario de la demanda de CRM cambie, impactando la posición de China. En otras palabras, debido a su crecimiento económico y tecnológico, pase de ser de un exportador a un importador de muchos de estos elementos (Inostroza, 2018)

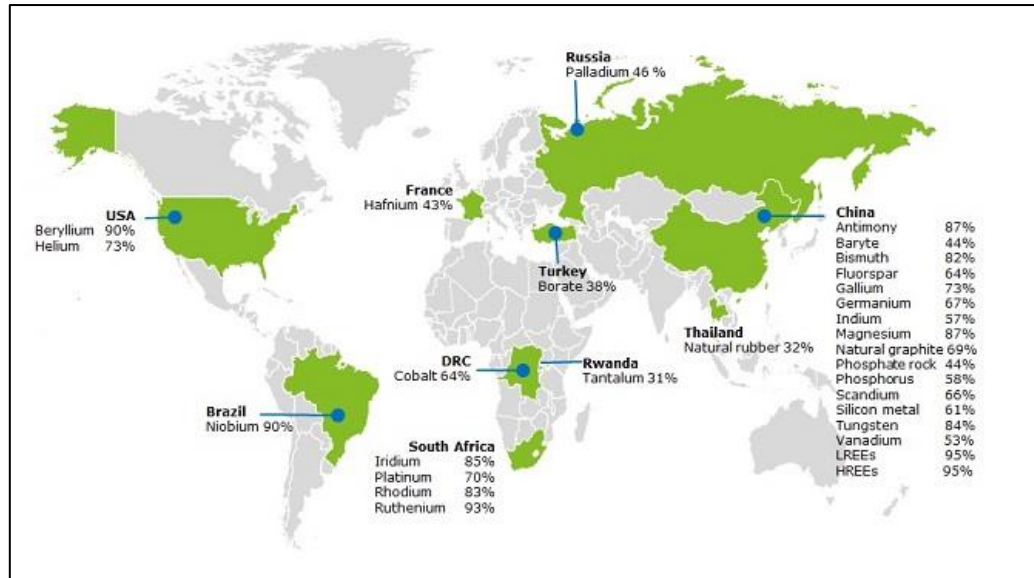


Figura 3.2. Principales países productores de CRM. (Comisión Europea, 2017)

3.4. Tierras raras

3.4.1. Generalidades

El término “tierras raras”, deriva de la denominación antigua de la palabra óxido, que significa tierra, y “rara” referencia a la dificultad para separar los elementos de los minerales que las contienen y a su baja capacidad de ser concentradas en la naturaleza.

Comprenden un grupo de 17 elementos, que incluye al escandio, itrio y a la serie de los lantánidos (Beaudry & Gschneidner, 1978; Damhus *et al.*, 2005). Al ser químicamente similares entre sí, se presentan juntos en los minerales, comportándose como una sola entidad, haciendo compleja su separación, dificultando su producción a gran escala (Zepf, 2013). A pesar de existir algunas excepciones, las REE tienen radios iónicos y estados de oxidación similares (Tabla 3.3). Esta característica les permite sustituirse unas con otras dentro de estructuras cristalinas de los minerales, siendo la razón de la ocurrencia de múltiples de ellas en un mismo mineral (Castor & Hendrick, 2006). Además, sus radios iónicos son similares al del Ca^{2+} , Th^{4+} y U^{4+} , por lo tanto, pueden reemplazarlos o compartir espacio en algunas estructuras cristalinas. Motivo por el cual, comúnmente suelen encontrarse en rocas y minerales que contengan estos elementos.

Tabla 3.3. Tierras raras. Propiedades químicas (Gupta & Krishnamurthy, 2005), abundancia cortical, promedio y clasificación (Jowitt et al., 2013). IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

N°	Elemento	Símbolo	Z	Peso atómico	Radio (Å)	Carga	Promedio Corteza (ppm)	IUPAC
1	Lantano	La	57	138.90	1.061	+3	31.00	Liviana
2	Cerio	Ce	58	140.11	1.034	+3 +4	63.00	Liviana
3	Praseodimio	Pr	59	140.90	1.013	+3 +4	7.10	Liviana
4	Neodimio	Nd	60	144.24	0.995	+3	27.00	Liviana
5	Prometio	Pm	61	145.00	0.979	+3	N/A	Liviana
6	Samario	Sm	62	150.36	0.964	+3 +2	4.70	Liviana
7	Europio	Eu	63	151.96	0.950	+3 +2	1.00	Liviana
8	Gadolinio	Gd	64	157.25	0.938	+3	4.00	Pesada
9	Terbio	Tb	65	158.92	0.923	+3 +4	0.70	Pesada
10	Disprobio	Dy	66	162.50	0.908	+3	3.90	Pesada
11	Holmio	Ho	67	164.93	0.894	+3	0.83	Pesada
12	Erbio	Er	68	167.26	0.881	+3	2.30	Pesada
13	Tulio	Tm	69	168.23	0.869	+3 +2	0.30	Pesada
14	Iterbio	Yb	70	173.04	0.859	+3 +2	2.00	Pesada
15	Lutecio	Lu	71	174.97	0.848	+3	0.31	Pesada
16	Escandio	Sc	21	44.95	0.680	+3	14.00	Pesada
17	Itrio	Y	39	88.90	0.880	+3	21.00	Pesada

En función a su peso atómico, los químicos las subdividen en dos grupos. Tierras raras livianas (LREE: *light rare earth elements*) desde el La al Eu y las tierras raras pesadas (HREE: *heavy rare earth elements*) desde Gd al Lu. El Y y el Sc, a pesar de poseer bajo peso atómico, son incluidos dentro del grupo de las HREE ya que presentan características químicas y físicas comunes con estas (Grupta & Krishnamurthy, 2005). Hay quienes proponen un tercer grupo, las tierras raras medianas (MREE), compuestas por Sm, Eu y Gd (Hatch, 2012).

3.4.2. Abundancia en la corteza

Las REE en la corteza representan alrededor de 0.015% de su composición (Migaszewski & Gałuszka, 2015) con valores promedio entre 10 a 500 ppm. Como se mencionó anteriormente, su nombre no hace referencia a que sean escasas, es más, algunas de ellas presentan concentraciones mayores que otros metales como muestra en la Figura 3.3, superando al Sn, Hg, Mo y a todos los metales preciosos (Rudnick & Gao, 2003; Taylor & McLennan, 1985). Por ejemplo, el Ce, tiene una abundancia similar a la del Cu y es cerca de 4 veces más abundante que el Pb. Aún, las REE menos abundantes (Tm y Lu) son casi 200 veces más abundantes que Au (Naumov, 2008).

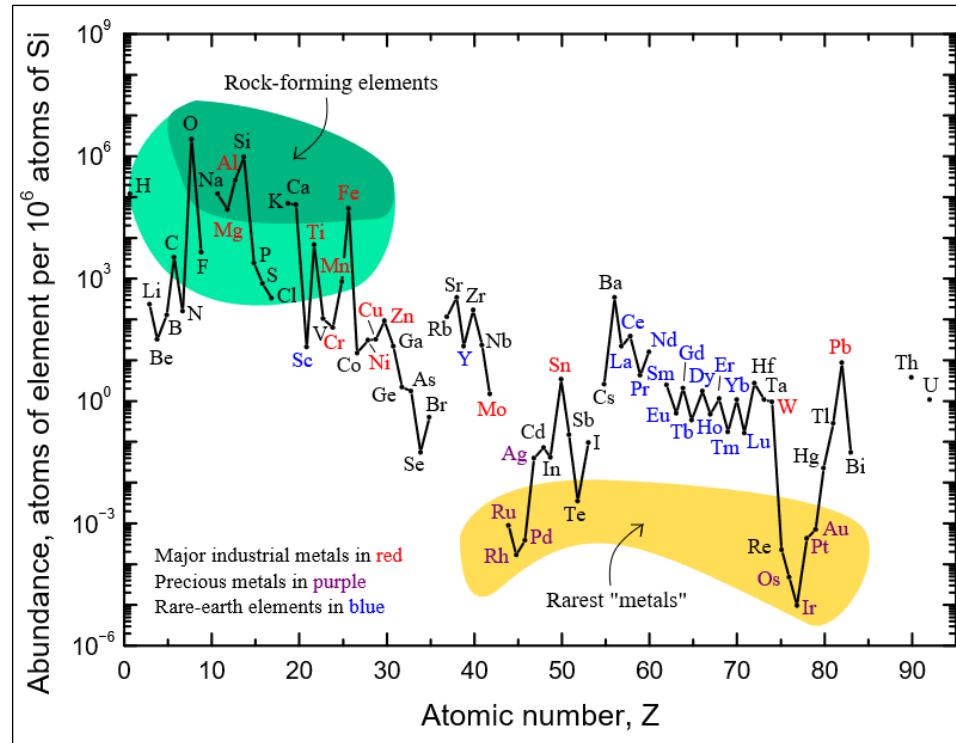


Figura 3.3. Distribución de elementos en la corteza. Patrón de distribución de elementos en la corteza superior. (Haxel et al., 2002).

El patrón de distribución de las REE en la naturaleza sigue la regla de *Oddo-Harkins*, la cual dice que aquellos elementos con números atómicos pares son más abundantes que los con número atómico impar. Es así como los primeros pueden alcanzar hasta 7 veces las concentraciones de los últimos (Castor & Hendrick, 2006). Además, las LREE, al tener un mayor radio iónico que las HREE, las hace más incompatibles, y, por lo tanto, se encuentran concentrados en mayor proporción en la corteza terrestre.

3.4.3. Mineralogía

Al ser elementos incompatibles, no suelen unirse a la estructura de los principales minerales formadores de roca. Sin embargo, son altamente compatibles en muchos minerales accesorios, como la monacita, xenotima y el apatito, los cuales se forman a partir de fluidos magmáticos en etapas finales de cristalización (Hanchar & Van Westrenen, 2007).

Debido a su configuración electrónica, no ocurren como elementos nativos en la naturaleza (Zhang et al., 2016). Si no que ocurren como sales asociadas a otros metales, formando parte de cerca de 270 especies minerales distintas (Chakhmouradian & Wall, 2012), entre ellos silicatos (43%),

carbonatos (23%), óxidos (14%), y fosfatos (14%) (Dill *et al.*, 1986). Cabe señalar que usualmente los minerales de REE están dominados ya sea por LREE como la bastnasita, monacita, allanita, loparita, etc. o por HREE en el caso de gadolinita, xenotima, euxenita, entre otros.

En la Tabla 3.4 se presenta un listado de los minerales de REE más comunes. Actualmente a niveles industriales las tierras raras se obtienen principalmente de 3 fuentes minerales distintas (bastnasita, monacita y xenotima), sin embargo, se han evaluado otras fuentes para la obtención de estos elementos.

Tabla 3.4. Minerales de REE.

Grupo	Mineral	Formula Química	REO (%)	Densidad (g/cm ³)
Carbonato	Bastnasita	Re(CO ₃)F	74,8	4,97
	Parisita	Re ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	60,3	4,36
	Cebaita	Ba ₃ (Ce,Nd) ₂ (CO ₃) ₅ F ₂	-	4,81
	Huanghoita	Ba(Ce, La, Nb)(CO ₃) ₂ F	40	4,59
	Synchisita	CaCe(CO ₃) ₂ F	51	4,15
Fosfato	Monacita	(Re,Th)PO ₄	65,1	5,15
	Xenotima	YPO ₄	62	4,75
	Cheralita	CaTh(PO ₄) ₂	Variable	5,3
	Apatito	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	Variable	3,4
	Florencita	(Ce,Al) ₃ PO ₄) ₂ (OH) ₆	32	3,6
Silicato	Gadolinita	Y ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	48,3	4,25
	Gerenita	(Ca,Nd,Al)2Fe ²⁺ (SiO ₄ (Si ₂ O ₂)O(OH))	44	3,52
	Allanita	(Ca,RE) ₂ (Al,Fe) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	3-51	4
	Keiviita	Y ₂ Si ₂ O ₂	69	4,45
	Zircon	ZrSiO ₄	Variable	4,65
Óxido	Euxenita	(Y,Ca,Ce)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	24,3	4,84
	Loparita	Ce,Na,Ca) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆	29,8	4,77
	Fergusonita	YNbO ₄	39,9	5,05
	Aeschynita	(Y,Ca,Fe)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆	24,6	4,99
	Polycrasa	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆	19,5	5
	Y-Pirocloro	(Y,Na,Ca,U)1-2Nb ₂ (O,OH)	17	5,3
	Smarskita	(Y,Fe,U)(Nb,Ta) ₅ O ₄	24,3	5,69

Bastnasita

Fluocarbonato, con altas concentraciones de LREE (Ce, La, Nd, Pr), se asocia a depósitos de vetas hidrotermales o diseminados en complejos de rocas ígneas carbonatadas y alcalinas. Puede alcanzar concentraciones aproximadas de 75 %wt de REO. Es susceptible a la meteorización química, causando la disolución de REO, los cuales, al combinarse con los fosfatos disponibles, forman nuevas especies minerales. Depósitos de este mineral se localizan en China (Bayan Obo) y en California, EEUU (Mountain Pass), lugares donde se concentran las reservas mundiales de Ce, La y Nd.

Monacita

Fosfato, corresponde a la segunda mena más importante de LREE. Se asocia a elementos radiactivos, motivo por el cual varios países lo descartan como fuente, debido a los daños que genera al medio ambiente (Humphries, 2010). Se encuentra en diversos ambientes geológicos como mineral accesorio en rocas ígneas félsicas, rocas metamórficas y en depósitos de vetas. Debido a su estabilidad química y física, se acumula en depósitos de placeres asociados a Au y Sn (Aplan, 1989). Normalmente contiene cerca de 65% de REO, principalmente Ce y La; además de cantidades significativas de Nd, Pr y Sm y menores concentraciones de Dy, Er, Ho e Y. Su contenido de Th suele representar entre 4-12% del mineral (Deer *et al.*, 2013). Reservas de estos, se localizan en Australia, Brasil, China, India, Sri Lanka y EEUU en depósitos de placeres en arenas de playa.

Xenotima

Fosfato, representa la principal mena de HREE, particularmente Y. Es un constituyente minoritario de granitos y gneises (Aplan, 1989). Al igual que la monacita, es resistente a la meteorización, pudiendo ocurrir en depósitos de tipo placer. Alcanza contenidos promedio de 62 % de REO. Yacimientos de este, se ubican en California (Sabot & Maestro, 1995), además de los depósitos tipo placer de casiterita en Malasia e Indonesia.

Allanita

Mineral perteneciente al grupo de los silicatos, específicamente a la familia de la epidota. Ocurre en ambientes ígneos, hidrotermales y metamórficos. Está presente en tres formas, en las cuales destacan los contenidos de cerio, lantano e itrio (Avendaño, 2017). Al igual que la monacita, su

estructura puede contener elementos radioactivos (U y/o Th). Concentran entre 3 a 51% de REO dependiendo de su fuente. Si bien, no es usado como mineral de beneficio económico, ha sido considerado como una fuente útil a futuro (Nininger, 1956) por estar disponible en grandes cantidades y poder ser producida a menor costo por tonelada que la monacita. Existen 3 depósitos con potencial minero, 2 ubicados en Australia y uno en EEUU (Jackson & Christiansen, 1993).

Apatito

Pertenciente a los fosfatos, este mineral, si bien, no es un mineral propio de REE, las concentra (Aplan, 1989), ya que reemplazan al Ca en su estructura. La concentración de REO en estos es variable, fluctuando entre valores traza hasta alcanzar un 10% de la composición mineral, dependiendo de la naturaleza de la roca huésped en que se encuentre. Pueden constituir una fuente sustancial de REE. A diferencia de la mayoría de los minerales propios de estos elementos, los apatitos ocurren en grandes cantidades. Concentraciones interesantes en estos se localizan en la ex Unión Soviética, Sudáfrica y EEUU (Aplan, 1989). Finalmente, la cantidad de REE contenidas en estos se ha estimado alcanzar más de 8 millones de toneladas métricas a nivel mundial (Cross & Miller, 1989).

Arcilla iónica

Producidas por la exposición a condiciones ambientales de rocas ígneas, provocando la lixiviación de REE de estas, las cuales son absorbidas, en forma de iones, en la superficie de minerales arcillosos como caolinita, illita y esmectita, haciéndolas viables para su extracción económica. Concentran alrededor de un 0,3 % de REE, de las cuales el 60% de las REO corresponden a HREE. Depósitos de este tipo existen en el sur de China y Kazajistán, en Chile existe un proyecto de este tipo en Penco, en la región del Biobío.

3.4.4. Depósitos asociados

Los minerales de tierras raras ocurren en distintos ambientes geológicos. Usualmente constituyendo rocas, placeres de arena y suelos arcilloso. Los yacimientos existentes y potenciales, se sitúan en lugares, donde distintos procesos geológicos las han concentrado sobre el promedio cortical.

Se han propuestos distintos esquemas para sistematizar los depósitos de minerales de REE (Ginzburg & Zhuravleva, 1959; Vlaslov, 1968; Henrich & Wells, 1980; Ovchinnikov & Solodov, 1980, Neary & Highley, 1984; en Gmelin, 1984). De acuerdo a estos, la ocurrencia de REE se

divide en dos, depósitos primarios (endógenos) y secundarios (exógenos) (Tabla 3.5) cada cual, además, cuenta con una subdivisión propia.

Tabla 3.5. Clasificación de depósitos de REE. Modificadas de Weng *et al.*, 2013.

Proceso		Tipo de depósito mineral		Ejemplo
Primario	Ígneo	Insaturado en sílice	Carbonatita	Bayan Obo, China; Araxa, Brasil; Mountain Pass, USA
			rocas alcalinas	Khibina, Rusia; Lovozero, Rusia; Norra Kärr, Suecia; Thor Lake, Canadá
		Saturados en sílice	Riolitas	Round Top, USA; Foxtrot, Canadá
			Pegmatitas	Khibina Massif, USA; Motzfeldt, Groenlandia; Ytterby, Suecia
	Hidrotermales	IOCG		Olympic Dam, Australia; Milo, Australia
				Kiruna, Suecia
		Skarn	relacionado a granitos	Mary Kathleen, Australia
			relacionado a carbonatita	Saima, China
Secundario	Meteorización Física	Placeres		WIM150, Australia
	Meteorización Química	Suelos residuales		Long Nan, China; Yian Xi, China

3.4.4.1. Depósito primario (endógeno)

Corresponden a aquellos depósitos asociados a la formación y concentración de minerales en las rocas por el paso de fluidos calientes o a la formación de estas mismas. Dentro de estos se encuentran los siguientes.

Carbonatita

Son rocas ígneas inusuales, formadas por un porcentaje mayor al 50% de carbonatos, y que a su vez están enriquecidas en otros elementos, como estroncio (Sr), bario (Ba), fósforo (P) y LREE (Jones *et al.*, 2013; Nelson *et al.*, 1988). El magmatismo carbonatítico puede conllevar metasomatismo y alteración hidrotermal (Jones *et al.*, 2013). Se presenta comúnmente en zonas continentales extensivas asociadas a *rift* (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

Se disponen como intrusiones individuales con otras rocas pobres en SiO₂ en complejos alcalinos carbonáticos (Christie *et al.*, 1998). Albergan diferentes minerales que pueden contener concentraciones económicas y/o anómalas de REE y otros elementos incompatibles (Modreski *et al.*, 1996). Los minerales más relevantes y comunes en este tipo de depósitos son la bastnasita y la monacita. Cabe señalar que la mineralización suele desarrollarse en la última etapa del emplazamiento de los cuerpos, dificultando determinar si los minerales fueron originados por precipitación directa del magma o por un fluido hidrotermal posterior (Zhi Li & Yang, 2014).

Son consideradas como la principal fuente de tierras raras (Jackson & Christiansen, 1993; Verplanck & Van Gosen, 2011). Ejemplos de estos depósitos son Mountain Pass en EEUU, Mt. Weld en Australia y Bayan Obo en China.

Rocas ígneas alcalinas

Las rocas ígneas alcalinas, se forman a partir de magmas peralcalinos, ricos en álcalis (Na y K) y pobres en SiO₂, generados por fusión parcial, en bajas proporciones, del manto superior, permitiendo la concentración de elementos incompatibles (Chakhmouradian & Zaitsev, 2012), principalmente HREE (Gupta & Krishnamurthy, 2005). La mineralización de REE, también se asocia a magmas con altos niveles de fraccionamiento, donde las REE no serían solo concentradas durante su génesis, sino también por la incompatibilidad de estas durante este proceso (Chakhmouradian & Zaitsev, 2012). Al igual que en las carbonatitas pueden ser afectadas por alteración hidrotermal, a través de fluidos ricos en F⁻ y Cl⁻, aumentando así sus leyes en los depósitos. (Hoatson *et al.*, 2011).

Las REE forman parte de minerales accesorios, los cuales pueden abundar en las rocas. Aquellas con alto contenido de knopita (>35%) y titanomagnetita son de especial interés por sus altas concentraciones de Sm, Gd y Dy. (Möller, 1989). En general, los depósitos asociados a rocas alcalinas son de baja ley (0,5% a 1,6% de REE), pero pueden alcanzar grandes tonelajes 1.650 Mt y estar enriquecidos en HREE (EURARE, 2017).

Ejemplos de yacimientos asociados a estos depósitos corresponde Lovozero en Rusia y Kodal en Noruega, ambos relacionados a intrusiones alcalinas ultrabásicas.

Pegmatitas y riolitas

Las pegmatitas son rocas magmáticas félsicas formadas por magmas ricos en volátiles, derivados y/o exseltos de fundidos con alto grado de fraccionamiento (Weng *et al.*, 2013). En general contienen concentraciones elevadas de elementos incompatibles como Li, Be, REE, U (London & Kontak, 2012). El volumen de pegmatitas formadas por estos procesos es generalmente bajo en comparación a los cuerpos graníticos, pero pueden llegar a contener concentraciones significativas de REE, como se evidencia en distintos depósitos, por ejemplo, Motzfeld en Groenlandia. Comúnmente muestran enriquecimiento en HREE, formando parte de xenotima, gadolinita, fergusonita, en zonas ricas en feldespatos potásicos (Simmons *et al.*, 1987). También, mediante sustitución catiónica, también están presentes y enriquecidas en otras especies minerales.

Por su parte, en los depósitos asociados a riolitas, el enriquecimiento de REE ocurre de manera similar al de las pegmatitas (producto de cristalización fraccionada), sin embargo, no necesariamente con el grado de fraccionamiento y concentración de REE como en las anteriores. Forman depósitos diseminados en secuencia volcánica que alcanzan grandes volúmenes (> 1000 Mt) de baja ley (0,04% - 0,064%) (Weng *et al.*, 2013). Existe a la fecha un solo depósito de este tipo: Round Top en Texas, Estados Unidos (Christiansen *et al.*, 1983,2007).

IOCG

Los depósitos de óxido de hierro-cobre-oro de acuerdo a Groves *et al.* (2010) son depósitos magmato-hidrotermales controlados estructuralmente, que suelen estar enriquecidos en LREE. Se relacionan a procesos de brechización y alteración sódico-cálcica. La presencia de REE es atribuida a la presencia de flúor en los fluidos hidrotermales, el cual puede movilizar efectivamente a estos elementos (McPhie *et al.*, 2011) al mismo tiempo que a otros (Cu, U, Fe y Au), antes de precipitarlas en minerales como apatito, bastnasita y allanita. Cabe señalar que las áreas enriquecidas en REE de estos depósitos pueden o no estar relacionadas espacialmente a áreas rentables económicamente de otro metal, lo cual es reflejo de condiciones de precipitación diferentes.

El principal yacimiento IOCG corresponde a Olympic Dam en Australia, donde las REE no son extraídas como mena principal (Schmandt, 2017), sin embargo, tiene el potencial de producción como subproducto. También, caen dentro de esta clasificación los depósitos de óxidos de hierro y apatito (IOA), como son los casos de Kiruna y Malmberget en Suecia.

3.4.4.2. Depósitos secundarios (exógeno)

Se entiende como depósito secundario a aquellos en que la concentración de minerales de interés se genera de manera posterior a la formación de la roca, en respuesta al actuar de factores ambientales, que provocan la meteorización química, física y/o biológica de las rocas.

Depósitos residuales (Suelos)

Corresponden a depósitos de suelos ricos en hierro y aluminio, formados por meteorización prolongada, principalmente de rocas ígneas, con limitados efectos de erosión, en regiones de ambientes tropicales o boscosos cálidos (Richardson & Birkett, 1996). Aquellas rocas con altas concentraciones de REE, al someterse a meteorización, las liberan como iones, los cuales son absorbidos por la superficie de las arcillas originadas (Clark & Zheng, 2001). Estos depósitos son tipificados por las ocurrencias en las provincias al sur de China (Jiangxi, Guangdong, Hunan y Fujian), los cuales si bien de baja ley (0,05% - 0,5%) representan importantes fuentes de HREE.

Depósitos tipo placer

Corresponden a depósitos generados por la concentración mecánica de minerales pesados y resistentes química y físicamente (Maksaev, 2001), en arenas marinas (en o cercanas a líneas de costa presentes o antiguas), de ríos y de dunas debido al transporte sufrido tras la erosión de las rocas. Estos depósitos son explotados principalmente por Ti, Sn, Zr y REE como subproductos (Weng *et al.*, 2013). Minerales como la monacita y la xenotima pueden encontrarse en estos ya que poseen alto peso específico y se comportan inertes químicamente, por lo tanto, estables durante la erosión y el transporte. Cabe hacer notar que la mineralización de REE en paleoplaceres puede ser potenciada a través de la interacción con fluidos hidrotermales, mejorando así sus leyes (Weng *et al.*, 2013). Se conocen depósitos de este tipo en India, Brasil, Malaysia y Australia.

3.4.5. Minería de REE

3.4.5.1. Proceso productivo

El primer paso de cualquier cadena de producción mineral, es la exploración geológica, entendiéndose a esta como la técnica a partir de la cual se identifica un depósito, al que se debe determinar su rentabilidad, en función de la concentración de elemento o elementos de interés que contenga, tamaño y características geográficas para llevar a cabo su extracción (Inostroza, 2018).

La minería de tierras raras, puede desarrollarse a rajo abierto, subterráneo, a partir de arenas pesadas o por lixiviación *in situ* de arcillas. Las dos primeras hacen referencia a depósitos en los que la mena está alojada en cuerpos rocosos, y su tratamiento involucra el proceso que se muestra en gris en la Figura 3.4. que se detalla a continuación.

La segunda etapa (b) del proceso productivo corresponde a la extracción de material, ya sea por medio de tronaduras y/o excavaciones. Posterior a esto, continúa una etapa de beneficio o pre-concentración (c) cuyo objetivo es “limpiar” la mena, removiendo impurezas y de este modo aumentando la ley de los elementos. En esta etapa se emplean técnicas físicas dependiendo de la mineralogía que se esté tratando (Jordens *et al.*, 2013). En primera instancia se reduce de tamaño el material con el fin de liberar los minerales que contengan el o los elementos de valor, para posteriormente llevar a cabo una o varias de las técnicas que se presentan a continuación: separación magnética para aislar aquellas fracciones con magnetismo de las que no lo presenten, gravimétrica para separar el material entre fracciones pesadas y livianas y electrostática para separar minerales conductores de aquellos que no lo son. Se incluye en esta etapa también la técnica de flotación, la cual, no es propiamente física, ya que emplea reactivos químicos para concentrar un mineral en particular.

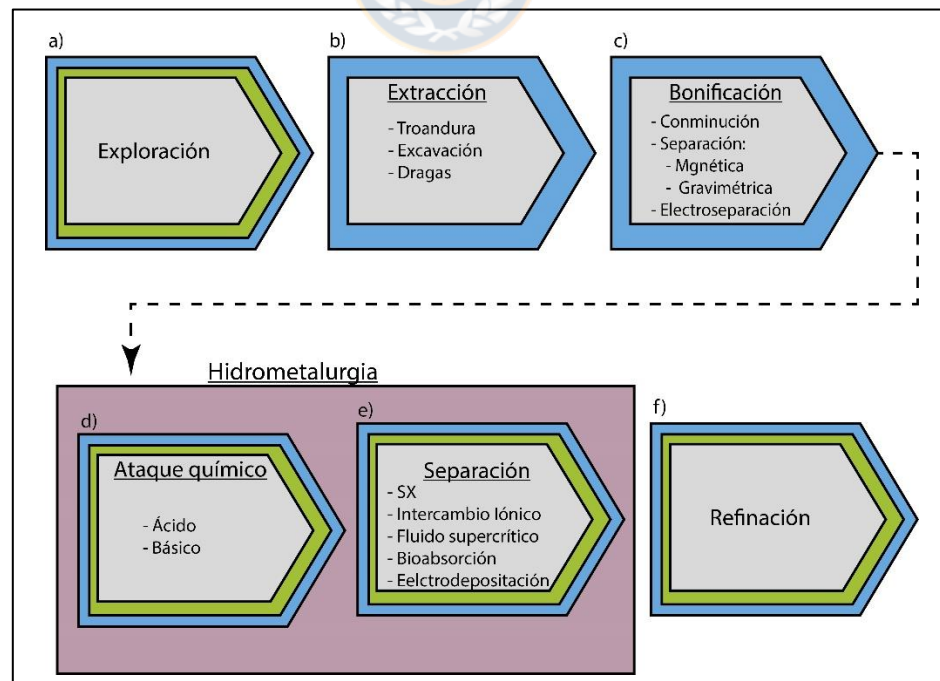


Figura 3.4. Cadena productiva de las REE. Borde celeste hace referencia a material de arenas pesadas; verde indica a arcillas absorbentes; gris hace referencia a material proveniente de cuerpos rocosos.

La cuarta etapa (d), corresponde al tratamiento químico del material, conlleva el proceso de lixiviación, esta puede seguir dos rutas, alcalina o ácida, siendo la segunda más utilizada en la industria. Ambas provocan la disolución de los elementos contenidos en los minerales. En cuanto al tratamiento ácido, comúnmente se utilizan ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl) o ácido nítrico (HNO_3), mientras que hidróxido de sodio ($NaOH$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) son usados para el tratamiento alcalino. Las condiciones a las que se realizan las lixiviaciones, se determinan de modo que el producto final sea una solución enriquecida (PLS: *preagnet liquid solution*) rica en REE y baja en impurezas, para que al adherir sales que provoquen la precipitación de estas, se logre obtener un concentrado de óxidos de tierras raras lo más puro posible para poder comercializarlo a mayor valor.

La quinta etapa (e), involucra procesos de separación de óxidos individuales. Llevados a cabo mediante técnicas hidrometalúrgicas. Existen 5 métodos para realizar este procedimiento (extracción por solvente, intercambio iónico, fluidos supercrítico, bioadsorción y electrodeposición). Dentro de estos, la extracción por solvente e intercambio iónico son los más empleados a nivel industrial (Fuerstenau, 2013). Con respecto a este proceso, se estima que los REO obtenidos alcanzarían una pureza del 99% (Gupta & Krishnamurthy, 2005). Estos métodos se desarrollan en función de cambios de pH y ácidos/base utilizados (McLellan *et al.*, 2013). El método más común a niveles industriales es el de extracción por solvente (SX), el cual se fundamenta en las diferencias de las reacciones cinéticas de los elementos con extractantes orgánicos. Involucra múltiples repeticiones para obtener REO de alta pureza. Por último, la sexta etapa (f) dentro de la cadena productiva de REE corresponde a la refinación de los óxidos obtenidos anteriormente, transformándolos en metales puros o aleaciones.

En caso de tratar material proveniente de depósitos de arcillas los métodos son los mismos exceptuando de las etapas b y c, en la Figura 3.4 se destacan en colores las etapas que se comparten con el material proveniente de depósitos rocosos.

3.4.5.2. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia, corresponde a la tecnología de extraer los metales, desde los materiales que los contienen, mediante medios acuosos a bajas temperaturas. Esta se desarrolla en etapas distintivas y secuenciales (Ballester *et al.*, 2000).

Lixiviación

También llamada disolución selectiva, es una etapa fundamental en un proceso hidrometalúrgico que involucra la disolución del metal a recuperar desde una materia prima sólida, en una solución acuosa, mediante la acción de agentes químicos. Ocasionalmente puede intervenir un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción de la solución lixivante (Hernández, 2013). Puede ser ácida (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4) o básica (CaO , NaOH , NH_4OH) dependiendo del carácter del reactivo químico utilizado.

La lixiviación produce una solución acuosa rica en los iones del metal valioso extraído (PLS, *pregnant liquid solution*) a partir de la cual debe ser posible separar este metal y recuperarlo con un alto nivel de pureza. Además, se produce un residuo sólido o ripio, que idealmente tiene un contenido suficientemente bajo en los valores minerales lixiviados como para ser descartado.

El proceso de lixiviación es afectado por diversas variables que repercuten tanto en la disolución como en la producción final del metal de interés. Algunas de las variables de mayor relevancia son descritas a continuación.

- **Material lixiviado:** La recuperación de metales desde los materiales sometidos a lixiviación, depende en gran medida de la mineralogía de la matriz, considerando tanto especies de valor como la ganga asociada.
- **pH de Operación:** El pH de operación es uno de los parámetros más importantes en la lixiviación de materiales, ya que determina la distribución de especies en medio acuoso y mediante su manipulación se obtiene selectividad en números procesos hidrometalúrgico.
- **Razón sólido-líquido (R (S/L)):** La presencia de mayor solución acuosa contenedora de reactivo lixivante aumentan la cantidad de reactivo disponible en las inmediaciones de cada partícula lo que mejora la cinética de la reacción (Abali *et al.*, 2006). Mayores proporciones de líquidos producen mejoras en la eficiencia de extracción, sin embargo, el transporte y manejos de grandes volúmenes de líquidos debe ser considerado para el diseño de equipos del circuito y en la economía del proceso.
- **Granulometría:** es importante, puesto que la superficie de reacción incrementa al disminuir su tamaño. Este factor puede ser contraproducente si no es escogido el tamaño operacional

adecuado, puesto que la ganga acompañante y el tipo de solución lixivante repercute en el costo de producción como en la calidad del resultado.

- Tiempo: cumple un rol con la recuperación y los costos, a medida que transcurre el tiempo, va aumentando la disolución del metal de interés a tal punto que en cierto grado la recuperación es constante, por lo que lixiviar más tiempo incide directamente en el costo. En la fase inicial la disolución es relativamente rápida, sin embargo, alcanzado las 4 horas la tasa de disolución decrece sosteniblemente, estabilizándose la curva cinética, de este modo existe un límite económico del proceso que puede ser determinado con pruebas de lixiviación (Matamala, 2014).
- Temperatura: permite superar barreras energéticas, mejorando la extracción, al aumentar la solubilidad de los elementos. Debe controlarse constantemente, debido a que aquellos metales más sensibles al calor, al disolverse contaminan la solución final. Además, al aplicar calor aumenta el requerimiento energético y el empleo de equipos adecuados para trabajar esta variable, aumentado los costos.
- Velocidad de agitación: La velocidad permite que las partículas fluyan, impidiendo que decanten los sólidos y aumentando la cinética de disolución.

Los procesos de lixiviación, pueden efectuarse según los tipos expuestos por Domic (2001).

- Lixiviación in-situ: Se realiza aplicando soluciones directamente a un cuerpo mineralizado, son de gran interés debido a su bajo costo de inversión y operación. Se disminuyen los costos de extracción, transporte, almacenamiento de desechos y construcción de plantas de lixiviación. La recuperación máxima es baja, menor al 50% y los tiempos de lixiviación son de meses hasta años.
- Lixiviación en botaderos: Esta técnica se ocupa para lixiviar minerales con leyes marginales, manejando grandes volúmenes de material depositado sobre la topografía de la zona, aprovechando las pendientes para el drenaje natural de las soluciones. Normalmente, son de grandes dimensiones, se requiere poca inversión, pero la recuperación es baja (máximos entre 30% - 50 %). Puede tardar varios años en extraerse todo el metal.
- Lixiviación en pilas: Consiste en la percolación de la solución lixivante a través de un mineral chancado y apilado, el que está formando una pila sobre un terreno previamente impermeabilizado. La base de la pila tiene una pendiente que permite que el líquido escurra por canaletas de recolección de soluciones. La solución drenada llega a un estanque, para luego ser

enviada a la etapa de recuperación del metal. Los tiempos de lixiviación varían desde algunas semanas a meses dependiendo de su naturaleza y alcanza recuperaciones máximas entre 70% – 85%.

- Lixiviación en bateas: Corresponde a una técnica en desuso, consiste en contactar un lecho de mineral con una solución acuosa que percola e inunda la batea o estanque, que está provista de un fondo falso cubierto con un medio filtrante. Es efectivo, para mineral de alta ley, con mineralización expuesta; alta porosidad; baja retención de humedad; baja generación de fino durante el chancado, entre otras características. Los ciclos de lixiviación son de 3 a 14 días y la recuperación máxima varía entre 70% - 85 %.
- Lixiviación en autoclaves: Consiste en la disolución de un mineral en un medio acuoso ácido o básico, mediante la aplicación de altas presiones y temperaturas. Se realiza en equipos denominados autoclaves. Estos permiten controlar precisamente la presión interior del reactor y la temperatura de reacción. Se emplea para mineral fino, cuya extracción por los métodos convencionales es complicada operacionalmente.
- Lixiviación agitada: Es solo aplicable a material finamente molido, ya sean relaves, concentrados o calcinas de tostación. Se realiza utilizando reactores agitados y aireados. Esta operación permite tener un gran manejo y control del proceso de lixiviación. Además, la velocidad de extracción del metal es mucho mayor que la lograda mediante el proceso de lixiviación en pilas o en bateas. Suele tomar entre 6 a 24 horas, donde la extracción puede alcanzar hasta el 95% de recuperación del metal.

Purificación

Los procesos de lixiviación no son necesariamente selectivos y, en consecuencia, se producen soluciones de lixiviación que contienen, además del metal de interés, impurezas. Esto sumado al hecho que la concentración del metal de interés puede no ser muy elevada, imposibilita la recuperación directa del metal desde la solución de lixiviación. De este modo estas soluciones deben ser tratadas mediante etapas de purificación y enriquecimiento. La purificación permite eliminar las impurezas, aislando selectivamente los elementos valiosos (Domic, 2001). El enriquecimiento de las soluciones es beneficioso para reducir los volúmenes de soluciones a tratar en las subsecuentes etapas de recuperación

Los procesos más importantes en esta sección son los basados en la separación química de los elementos, que son fundamentales:

- Intercambio iónico con resinas sólidas, principalmente de aplicación en la recuperación de uranio y lantánidos, y separación cobalto-níquel.
- Extracción por solventes (SX), ampliamente usado en la recuperación de cobre, uranio, vanadio, lantánidos, molibdeno, níquel, cobalto, etc.
- Adsorción con carbón activado, aplicado en la recuperación de oro y plata desde soluciones de cianuración.
- Precipitación química, en cuyo caso la purificación de las soluciones se logra mediante la precipitación selectiva de las impurezas presentes.

Precipitación o Recuperación

La recuperación de un metal desde una solución se logra mediante la formación y separación de un sólido que contiene este metal en su estado elemental o combinado (Domic, 2001). Existen varios procesos para lograr este objetivo

- Precipitación física, en la cual se induce la cristalización de una sal del metal mediante desajustes de la temperatura de la solución.
- Precipitación química, en este caso la precipitación se logra mediante la adición de un reactivo, por ejemplo, una base o un ácido.
- Precipitación reductiva (cementación), en este tipo de proceso el metal se precipita en estado elemental a partir de la reducción del ion metálico. La precipitación reductiva también se induce agregando iones o gases reductores a la solución.
- Electro-obtención, en este caso la reducción del metal se logra mediante aplicación de una corriente externa a través de un par de electrodos, obteniéndose la deposición del metal en el cátodo.
- Reextracción hidrolítica, proceso en el cual simultáneamente se re-extraen los cationes metálicos desde un extractante orgánico cargado y se precipitan como óxidos o hidróxidos. El proceso consiste en contactar el orgánico con agua a elevada temperatura y presión.

3.4.5.3. Impacto ambiental

Existen riesgos ambientales asociados a la extracción y al procesamiento de REE, su magnitud es variable y depende de la naturaleza del depósito, la mena y ganga presente y la toxicidad de los contaminantes de los residuos mineros (Huang, 2011; Liu, 2013). Un factor intrínseco a la minería en general es la destrucción de ecosistemas y contaminación de estos. Efectos inmediatos incluyen la erosión de suelos, pérdida de biodiversidad, contaminación del aire, suelo y agua, consecuentemente llevando a problemas de salud (Carpenter *et al.*, 2015). Algunos de estos son irreversibles y persisten incluso después de la remediación de cierre minero (Dutta *et al.*, 2016). Por ejemplo, para los depósitos de arcillas iónicas, se estima que, por tonelada REO producida, son removidos 300 m² de vegetación y suelo, produciendo a su vez, 2.000 toneladas de relaves y 1.000 toneladas de aguas de descarte con altas concentraciones de reactivos y metales pesados (Su, 2009). Si se tratan *in situ*, la remoción vegetal disminuye, sin embargo, incrementa el impacto de contaminación de agua subterránea, erosión y colapso de sitios, además, la remediación de este post actividad minera se hace mucho más difícil debido a los contaminantes agregados al sistema (Yang *et al.*, 2013).

El procesamiento de REE, en general consume altas cantidades de agua, energía y reactivos químicos (Weber & Reisman, 2012), ya que extraerlas, involucra muchos pasos, los que requieren la continua adición de reactivos (Kumari *et al.*, 2015). Esto a su vez provoca emisiones de metales pesados, elementos radiactivos y reactivos al aire, agua y suelo. La principal impureza perjudicial en los minerales de REE son el elemento radioactivo, U y Th (Ault *et al.*, 2015), ya que el costo de manejo y desecho de estos, es un obstáculo importante para la extracción económica de los minerales radioactivos más ricos en REE.

Otro impacto ambiental es el asociado al colapso de los relaves en el caso de los depósitos primarios, ya que, al ser residuos ricos en Th, U, metales pesados, ácidos y fluoruros. Existe el riesgo a la contaminación de aguas superficiales y/o subterráneas por drenaje y de contaminación atmosférica por acción del viento.

Estos problemas se exageran debido a la alta demanda por REE, sus aplicaciones requieren productos de alta pureza, obtenidos empleando grandes cantidades de energía y reactivos. Resulta irónico su aplicación dentro de las “tecnologías verdes”, llegando a cuestionarse si estas son

realmente “verdes”, punto en que se hace necesario entrar a considerar, en términos del costo social- económico- ambiental, las externalidades negativas de su utilización masiva.

3.4.6. Usos y aplicaciones

Las tierras raras son los elementos con mayor incidencia en la preparación de nuevos materiales (Porcher *et al.*, 2000), por ello, no resulta extraño que la gran mayoría de productos que utilizamos en la vida cotidiana posean en su constitución al menos una de ellas. El principal motivo de interés de las REE radica en los distintos usos y aplicaciones que a estas se les dan, sobre todo en lo que concierne a la implementación de energías renovables y materiales de uso militar (Nd, Dy, Y, Er, Tb según Dutta *et al.* 2016). Siendo esto motivo por el cual se han impulsado como factor clave en constante desarrollo.

Este conjunto de elementos químicos tiene excelentes propiedades magnéticas, ópticas, conductivas, catalíticas y eléctricas que las hacen únicas, y por lo mismo son tan requeridos por la industria, haciéndolas útiles en un amplio rango de aplicaciones (Zhou et al., 2017). Si bien, no existe una clasificación uniforme para sus aplicaciones, los mercados de las REE están comúnmente divididos en nueve sectores (Rollat *et al.*, 2016, EURARE, 2017), tal como se describen a continuación (Figura 3.5).

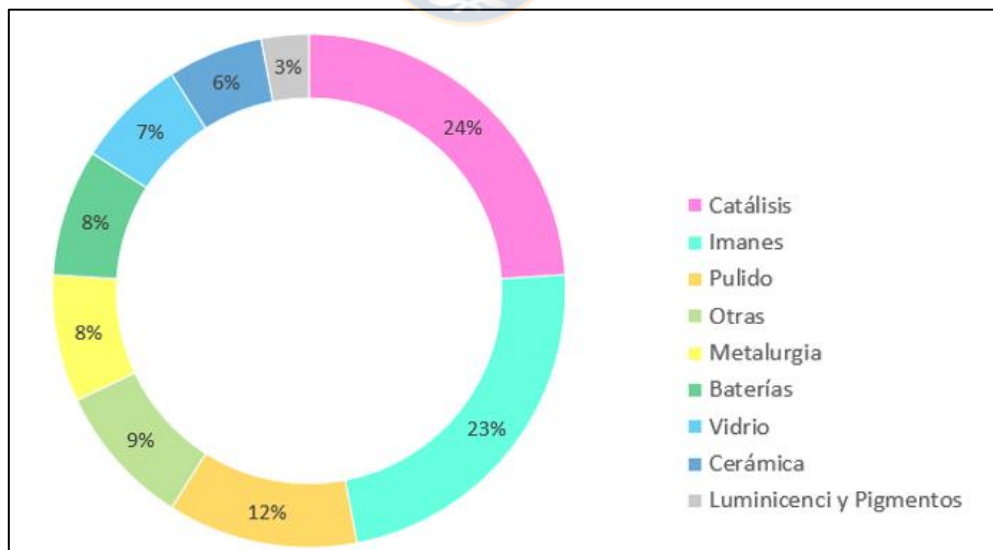


Figura 3.5. Sectores de aplicación de REE. Modificado de Roskill et al., 2016 en EURARE 2017.

- Catálisis: Los catalizadores son sustancias utilizadas para acelerar reacciones químicas, reduciendo la energía de activación en las reacciones. Las dos áreas principales de aplicación de las REE en este sector, se asocian a la producción de catalizadores para el craqueo catalítico fluido (FCC) en el procesamiento de petróleo y para reducir las emisiones contaminantes de automóviles. Las REE utilizadas son el La, Ce y Nd.
- Pulido: Polvos de pulir con REE son usados para terminar superficies de productos de vidrio y componentes eléctricos como vidrios ópticos y productos electrónicos. El Ce es el más empleado, sin embargo, también suelen utilizarse La, Pr y Nd.
- Vidrios: Las REE se usan para dar propiedades específicas a vidrios en distintos propósitos. Pueden actuar como agentes colorantes y decolorantes, protectores de radiación o para remover impurezas. El Ce, La y Er son las REE dominante en esta área y en menores cantidades el Gd, Nd, Y, Pr, Sm, Eu, Ho y Tm.
- Fósforos y pigmentación: Los fósforos se definen como “transductores ópticos que proveen luminiscencia” (EURARE, 2017). Dentro de estos, las REE se utilizan en activadores, determinando espectros de emisión y en receptores, los que convierten la energía reunida en energía radiante (luz). Por su parte como pigmento, se usan para dar color y mejorar el esmalte a cerámicas. En ambos sectores las REE más empleadas son Y, Pr, Ce, Nd, Er, La, Lu, Gd y Eu.
- Metalurgia: Las REE se usan en la fabricación de aleaciones para mejorar las propiedades y desempeño de productos finales. Dentro de las diferentes aplicaciones en la industria metalúrgica destacan en construcción, sector automotriz, electrónicos portables, fabricación de metales de alta resistencia para aviones. Ce y La son los más usados. Se incluyen en este sector Nd, Pr, Gd, Y.
- Baterías: En el mercado de baterías recargables sustentables para productos electrónicos y automotriz se usan las REE en reemplazo de Cd en las baterías de níquel-hidruro metálico (NiMH), formando cerca del 20% de estas (Lin *et al.*, 2016). El La es el de mayor uso en este sector, seguidas por Ce, Pr y Nd. Si bien este tipo de baterías está siendo reemplazado por las de Li, su uso sigue vigente, en sectores en que las de Li son más inseguras, como es en el caso en equipos de trabajo a alta temperatura.
- Imanes permanentes: Corresponden a materiales capaces de mantener sus propiedades magnéticas aun cuando el campo magnético exterior desaparezca. La capacidad de estos, de mantener sus características bajo diferentes cambios externos en el ambiente (ej., temperatura,

campos desmagnetizantes, etc.) amplía su campo de aplicaciones en cual pueden ser utilizados eficientemente. Tienen una diversidad de usos en alguno de los siguientes grupos: transductores acústicos, generadores y motores, dispositivos magneto mecánicos y sistemas de imágenes. Las REE más importantes para la producción de imanes permanentes son Nd, Pr, Dy, Gd, Sm y Ho.

- **Cerámicas:** Las REE son empleadas en subsectores del área de la cerámica en la producción de materiales refractarios, cerámicas electrónicas y cerámicas ingenieriles. La REE más empleada es el Y, sin embargo, destaca también el uso de Nd, Ce, La y Pr.
- **Otros:** Son utilizadas en otros sectores y productos, como láseres, reactores nucleares, luces de carbón, aditivos textiles, aplicaciones médicas, fertilizantes, como químicos de agentes de secado rápido en pinturas, entre otras. Si bien la mayoría de estas aplicaciones se asocia con nuevos nichos en el mercado, el uso de estas en tales tecnologías, ha aumentado durante el último tiempo. Ce, La, Gd, Y, Pr y Nd son las principales, sin embargo, Yb, Dy, Sm, Eu, y Er otorgan cualidades únicas también a los productos.

3.4.7. Mercado Mundial

Las REE son parte de una lista de recursos que hoy en día impulsan el avance hacia el futuro, donde sus diversas aplicaciones, sobre todo aquellas en el ámbito de energías renovables, las han promovido en el mercado mundial, llegando a denominarlas como “el nuevo oro negro” (Inostroza, 2018).

3.4.7.1. Recursos y reservas mundiales

Las tierras raras existen en abundancia en la corteza terrestre, siendo su nivel de concentración una variable limitante relevante para desarrollar una explotación factible económicamente. El Servicio Geológico de los Estados Unidos, principal recopilador de datos referente a las REE, estima que las reservas mundiales de estos elementos se encuentran en torno a los 120 millones de toneladas. China con aproximadamente un 37%, el poseedor principal de las reservas, seguido por Brasil y Vietnam con 18%, Rusia con 15%, India cerca del 6%, Australia con 3% y Estados Unidos con 1% (USGS, 2018).

3.4.7.2. Producción

Desde el año 1900 en adelante la producción mundial de tierras se mantenía un promedio de dos mil toneladas anuales de óxidos (REO). No obstante, desde 1966 se registra un importante impulso,

al superar las diez mil toneladas. A partir de dicho año la producción mundial ha crecido a una tasa anual promedio de 4,2% al 2012 (110.000 toneladas). En los últimos siete años, la producción de REO se ha mantenido entre las 110.000 y 170.000 toneladas.

A febrero del 2019, la producción de REE informada para el año 2018 alcanzó un total de 170.000 toneladas (USGS, 2018), distribuidas como muestra la Figura 3.6, ésta evidencia la abismal diferencia existente entre la producción China y la de los demás países, lo cual se atribuye a sus grandes reservas, la mano de obra barata y la poca regulación ambiental existente en el país (Butler, 2014)

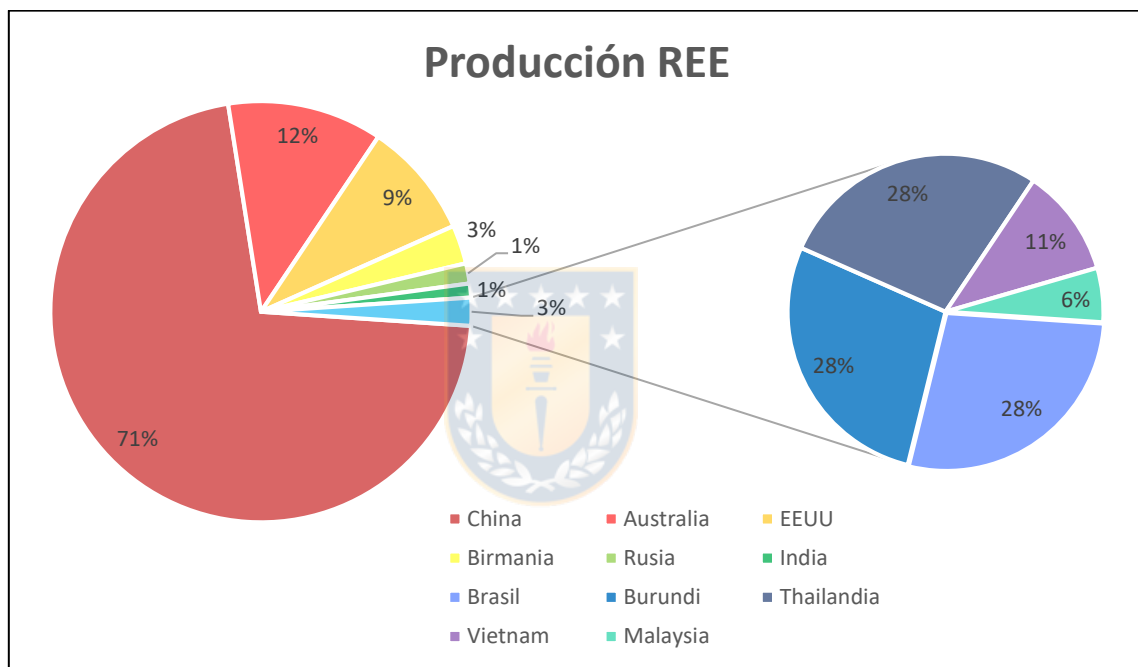


Figura 3.6. Producción de REE 2018. Fuente USGS, 2018.

3.4.7.3. Demanda

La producción y el consumo mundial anual de REE se mantuvo en menos de 5.000 toneladas anuales hasta antes de 1960. Desde este punto, la utilidad de REE se ha expandido gradualmente a la vida cotidiana, como en pantallas de televisión, industria petrolera y sistemas informáticos, por lo que su producción y demanda han experimentado un aumento significativo. Debido a la gran cantidad de aplicaciones existentes para los elementos, la demanda global es alta y se espera un incremento anual de un 5% hasta el año 2020 (Dutta *et al.*, 2016) como se puede apreciar en la

Figura 3.7. Además, se espera que la demanda global continúe creciendo por un largo periodo a medida que aumente el mercado de las energías renovables. (Zhou *et al.*, 2017).

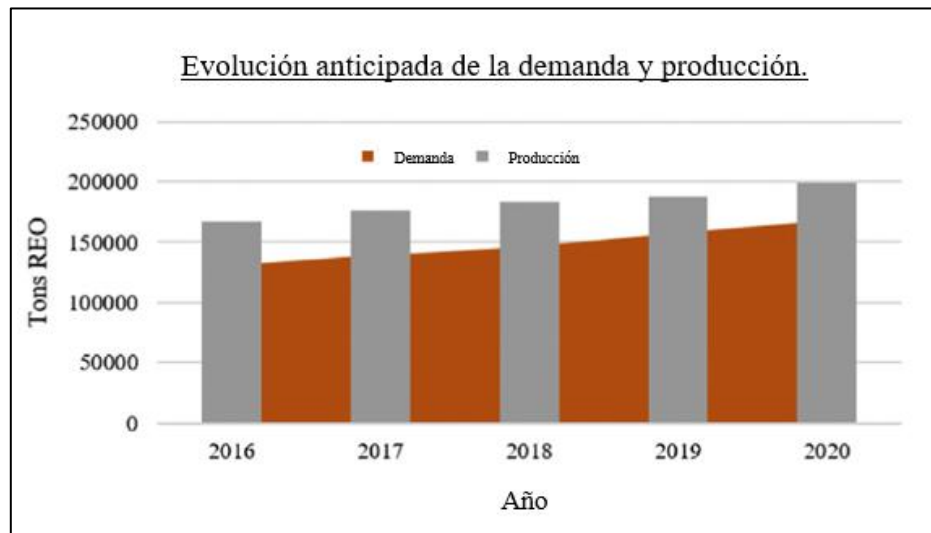


Figura 3.7 Evolución de la demanda y producción de REO al 2020. Modificado de Dutta et al. (2016).

Las energías renovables son la fuente de energía con el crecimiento más rápido; su contribución se espera que aumente aproximadamente al diez por ciento para el 2035 (Zhou *et al.*, 2017). En conjunto con la creciente demanda en la generación de esta y las tecnologías ecológicas, aplicaciones en imanes permanentes, turbinas eólicas e iluminación eficiente son importantes en los años a porvenir. Mientras tanto, vehículos eléctricos, baterías NiMH y convertidores catalíticos contribuirán en limitar el cambio climático por emisiones de gases invernaderos. Por ende, su demanda continuamente aumentará con el crecimiento en el mercado. Sin embargo, no crecerá uniformemente para cada elemento individual. El volumen promedio de cada una en cada aplicación es distinto por lo tanto su demanda variará. En este marco, el Nd y Dy tendrán un rol fundamental en el mercado, ya que son materiales críticos en este ámbito y por eso indispensables a la hora de la toma de decisiones en la exploración de algún proyecto nuevo de REE.

3.4.7.4. Precios

En el mercado, las REE, son vendidas a la industria especializada por medio de contratos a largo plazo, donde se comprometen volúmenes de entrega. La determinación de precios se realiza por parte de los productores, quienes, en función de la demanda, regulan su valor. Es importante destacar que, en este mercado, algunos de estos elementos difieren mucho entre ellos en términos

de precio, por ejemplo, el cerio fue vendido en el momento *peak* de venta, en torno a 150 dólares el kilogramo mientras que el europio llegó a costar hasta 40 veces más. En parte, los valores responden a la abundancia de los mismo, motivo que sugiere los precios más elevados a las HREE ya que están menos concentradas que las LREE en la naturaleza. Además, los precios se ven afectados por el nivel de pureza del producto, dictado por los requisitos específicos del usuario final. Las purezas más altas y otras propiedades de valor agregado atraen precios más altos (Inostroza, 2018).

Los precios han fluctuado significativamente desde la década de 1950, principalmente como resultado del equilibrio entre la oferta y la demanda, relacionado con la legislación ambiental y factores económicos como la inflación y los costos de la energía (Hedrick, 1997). Los precios de muchas de las REE han cambiado dramáticamente en el último tiempo, con fluctuaciones de algunas por factores de hasta diez veces el valor referencial de un año. Luego del 2009, aumentaron tremendamente como resultado de la introducción de la cuota de producción China. Para mediados del 2011, comenzaron a decaer drásticamente, probablemente por la apertura de minas fuera de China, baja en las restricciones de exportación, y disminución de la demanda debido a la contribución del cambio de la economía global. Antes, la dinámica había sido mucho más modesta, con algunos sutiles aumentos en 2006 y 2007. La demanda por tierras raras ha crecido más rápido que para los *commodities*, mayoritariamente por el crecimiento de la tecnología ecológica y los productos como teléfonos celulares, computadores y pantallas de televisión.

A pesar de la turbulenta dinámica de sus precios, el crecimiento mundial de la población puede mantenerlos en este estado, aun cuando llegasen nuevos proveedores al mercado. Los precios podrían responder lentamente al incremento de la demanda, debido a, por ejemplo, limitaciones en el capital disponible y largos tiempos de espera en la apertura de nuevas minas. Las compañías se adaptan a la dinámica de mercado protegiéndose frente a la fluctuación de los precios y a la escasez tomando medidas defensivas, tales como acumulando y usando materiales y productos alternativos (Zhou *et al.*, 2017)

4. ANTECEDENTES DE REE EN CHILE

Debido a la caída de las leyes de cobre (20%) en los últimos 10 años, según lo informado por COCHILCO y los incrementos de los costos asociados a la minería, se ha visto afectada la viabilidad de varios proyectos, motivo por el cual surgen iniciativas que buscan la exploración y explotación de nuevos recursos que puedan ofrecer beneficios económicos al país.

La mayoría los depósitos de REE mundiales se hospedan en rocas alcalinas, las cuales son escasas y/o no se tiene registro de su presencia dentro del territorio chileno. Haciendo poco probable la existencia de depósitos económicamente rentables en territorio nacional. Sin embargo, ante su alta demanda y escasez en el mercado, se ha comenzado a evaluar otros tipos de fuentes con concentraciones interesantes, como son los depósitos residuales de arcillas adsorbentes, depósitos de óxidos de hierro y depósitos de uranio con potencial de obtención de tierras raras como sub-producto (EURARE, 2017).

Además, se han sugerido fuentes alternativas de REE, entre ellas destacan los depósitos de relaves asociados a la minería del cobre, para eventualmente concentrar desde ellos aquellos minerales que pudieran contenerlas y/u otros elementos de interés económico.

En base a la información disponible, se puede decir que en Chile existen zonas con concentraciones interesantes de REE provenientes de fuentes naturales y de depósitos de relaves.

4.1. Fuentes Naturales

4.1.1. Anomalías geoquímicas de REE en el norte de Chile

El plan Nacional de Geología de SERNAGEOMIN, cuenta con el programa de cartografía geoquímica, cuyo objetivo es generar información de calidad a nivel nacional, desarrollando mapas geoquímicos a escala 1:250.000, para promover la exploración minera. Su elaboración está basada en el muestreo de sedimentos activos y un posterior análisis para determinar la abundancia de 59 elementos, de los cuales 16 corresponden a REE. A la fecha, han sido publicadas tres cartas geoquímicas de regiones del norte del país: Hoja Iquique (Lacassie *et al.*, 2012), Hoja Pisagua (Astudillo *et al.*, 2014) y Hoja Arica (Baeza *et al.*, 2014), además se dispone de una versión preliminar de la Hoja La Serena.

4.1.1.1. Arica

Las concentraciones promedio de REE, para el área indicada en el mapa geoquímico de la hoja Arica (figura 01 en anexo A), alcanzan valores de Ce 70,4 ppm, La 37,1 ppm, Pr 7,94 ppm, Nd 28,7 ppm, Sm 4,74 ppm, Eu 1,06 ppm, Gd 3,69 ppm, Tb 0,5 ppm, Dy 2,78 ppm, Ho 0,51 ppm, Er 1,46 ppm, Tm 0,22 ppm, Yb 1,5 ppm, Lu 0,22 ppm, e Y 14,8 ppm (Baeza et al., 2012).

El sector ubicado en la vertiente occidental de la cuenca del río Lauca (zona H), entre el río Vizcachani por el norte hasta la Pampa Citañe, muestra concentraciones anómalas de LREE con respecto al promedio de la zona, de hasta 8,3 veces para el La, 7,4 veces para el Ce, 6,6 veces de Pr y 5,7 veces para el Nd, las que coinciden con anomalías de U y Th, Zr, Hf, SiO₂, K₂O y Nb. También, se reconoce concentraciones elevadas, levemente sobre el promedio regional, de algunas MREE y HREE (en promedio Sm 6,2 ppm; Gd 4,1 ppm; Er 1,5 ppm; Tm 0,2 ppm; Yb 1,8 ppm; Lu 0,3 ppm e Y 15 ppm). El patrón geoquímico observado, sugiere que los detritos provienen de rocas de composición predominantemente félsica, lo que concuerda con la composición de las rocas de la zona, compuesta por lavas dacíticas y tobas ácidas de las formaciones Lauca y Lupica. En el área comprendida por esta zona, predominan rocas sedimentarias clásticas semiconsolidadas de la formación Lauca (Ordoñez & Rivera, 2004). Por lo tanto, el patrón observado puede reflejar procesos de reciclaje sedimentario, en el que se han concentrado fases densas como circón, allanita, entre otros. Evidenciando un fuerte control litológico asociado a la erosión de las unidades volcánicas y sedimentarias del sector.

También, en los dominios de los volcanes Pomerape y Parinacota (zona J), en un área de aproximadamente 400 km² en el extremo NE de la figura 01 anexo A, resaltan fuertes anomalías de MREE (Sm, Eu y Gd hasta 3,85, 1,83 y 2,7 veces respectivamente el promedio regional) además de anomalías medias a altas de La (42,89 ppm), Ce (83,46 ppm), Pr (10,14 ppm), Nd (39,42 ppm), Dy (3,07 ppm) y Tb (0,6 ppm), asociadas a fuertes anomalías de PO₃ y Sr. reflejando la presencia de plagioclasas y minerales pesados ricos en fosfatos, como monacita, xenotima y apatito. La zona se conforma por rocas volcánicas andesíticas, andesítica-basálticas y dacíticas (García *et al.*, 2004). Así, el patrón geoquímico refleja un control primordialmente litológico, dado por las anomalías positivas de Fe, Cr, V, Sc, Co, Ni, Mg y Ti.

Además, a lo largo de la cordillera de la Costa entre las quebradas Vítor y Camarones (zona B) se exponen anomalías positivas de Cu, Au, Ni, Cr, junto a anomalías fuertes de PO₃ correlacionadas

a altas concentraciones de U, MREE (25,34 ppm) y HREE (37,65 ppm). Esta asociación indicaría la presencia de detritos ricos en apatito uranífero, los cual estarían estar relacionados con erosión de niveles de fosforitas, intercalados en secuencias sedimentarias marinas jurásicas.

4.1.1.2. Pisagua

Las concentraciones promedio de REE, para la zona indicada en el mapa de la figura 02 en anexo A, alcanzan valores de Ce 54 ppm, La 27,9 ppm, Pr 6,44 ppm, Nd 24,2 ppm, Sm 4,38 ppm, Eu 1 ppm, Gd 3,77 ppm, Tb 0,55 ppm, Dy 3,11 ppm, Ho 0,6 ppm, Er 1,74 ppm, Tm 0,27 ppm, Yb 1,77 ppm, Lu 0,27 ppm, e Y 17,9 ppm (Astudillo *et al.*, 2014).

Se presentan anomalías con respecto a la composición promedio del área a 35 km al este de Tarapacá (zona L), la cual tiene concentraciones elevadas de Fe, Au, Ag, Cu, Pb y U, además de REE, donde las HREE (concentraciones hasta 3 veces el promedio de la zona) son más marcadas que las LREE (que alcanzan hasta 1,5 veces el promedio de hoja Pisagua). Estas, se atribuye a cuerpos intrusivos de composición granítica de edad eocena a oligocena en el área, en el que existen depósitos de pórfidos de cobre y rellenos de fractura con mineralización de Cu, Au y Ag subordinada

En la costa, aproximadamente 10 km al norte de Pisagua hasta caleta Mejillones (Zona B), sobresalen anomalías positivas de Cu, Au y, periféricamente Mo, además de marcadas anomalías positivas de Mg, MREE (Gd 11,47 ppm y Sm 14,58 ppm), HREE (máxima de 70,56 ppm) y Nd (29,94 ppm). Todas estas coinciden con granitoides pertenecientes al Intrusivo Pisagua del Cretácico Inferior, respondiendo en parte a mineralización y reflejando un control litológico referente a la franja polimetálica del Jurásico- Cretácico Inferior (Astudillo *et al.*, 2014).

4.1.1.3. Iquique y La Serena

De acuerdo a información presentada por COCHILCO (2016), ambas zonas (figura 0.3 y figura 04 anexo A), presentan valores anómalos de REE principalmente a lo largo de la cordillera de la costa, sin embargo, estas serían más bajas en comparación a las registradas en Arica y Pisagua.

4.1.2. Exploración de REE en Chile

De acuerdo a informes técnicos de la CCHEN, desarrollados durante el plan de mapeo territorial entre las regiones de Arica y Parinacota y La Araucanía para la exploración de elementos

radiactivos (U y Th) y otros elementos de valor, asociados a ellos (REE, Nb, Co, Hf) entre 1985 y el 2000, destaca una franja en la cordillera de la costa de las regiones de Atacama y Coquimbo, asociadas a depósitos de óxidos de hierro.

En atención a los avances en aplicaciones de alta tecnología de los elementos de REE, la antigua sección de Geología y Minería de la comisión recolectó información en relación a estos elementos en el territorio nacional. Basado en ella, se reconoce su presencia en apatitos hidrotermales, algunas menas asociadas a los yacimientos de hierro (davidita, titanomagnetita, titanita) y en asociación con las mineralizaciones de uranio y torio.

En el marco del proyecto de recopilación de antecedentes relativo a la presencia de Th y REE elaborado por Rojo *et al.* (1985), mediante análisis por activación neutrónica de muestras de roca, se indican zonas con valores altos de REE (La: 134ppm - 604 ppm, Sm: 35 ppm- 309 ppm, Yb: 50 ppm – 130 ppm, Gd: 70 ppm – 150 ppm y Ce: 310 ppm-650 ppm). A partir de estos antecedentes se proponen 4 áreas prospectivas de REE que se exponen en la Tabla 4.1 con sus respectivas concentraciones.

Tabla 4.1. Áreas prospectivas interesantes por REE. Fuente Rojo *et al.*, 1985.

Sector	Región	REE (ppm)
Productora	Atacama	1.275,60
Los Sauces	La Araucanía	1.049,17
Despreciada	Atacama	528,00
Moctezuma	Antofagasta	557,38

La concentración más elevada, se encuentra en las cercanías de la mina Productora, en Vallenar. Ésta se ubica en un área con evidencias de metamorfismo de contacto afectada por alteración hidrotermal asociada a mineralización de uranio y cobre, relacionadas a la franja del Cretácico Inferior de yacimientos de hierro de amplia distribución en las regiones de Atacama y Coquimbo.

Fortín & Alarcón (1996), en el marco del proyecto de investigación de tierras raras en la cordillera de la Costa de la III y IV región destacan 17 sectores anómalos y/o mineralizados por REE comprendidos dentro de dos áreas (Figura 4.1), Chañaral-Copiapó (13.500 km²) y Vallenar-Ovalle (14.500 km²).

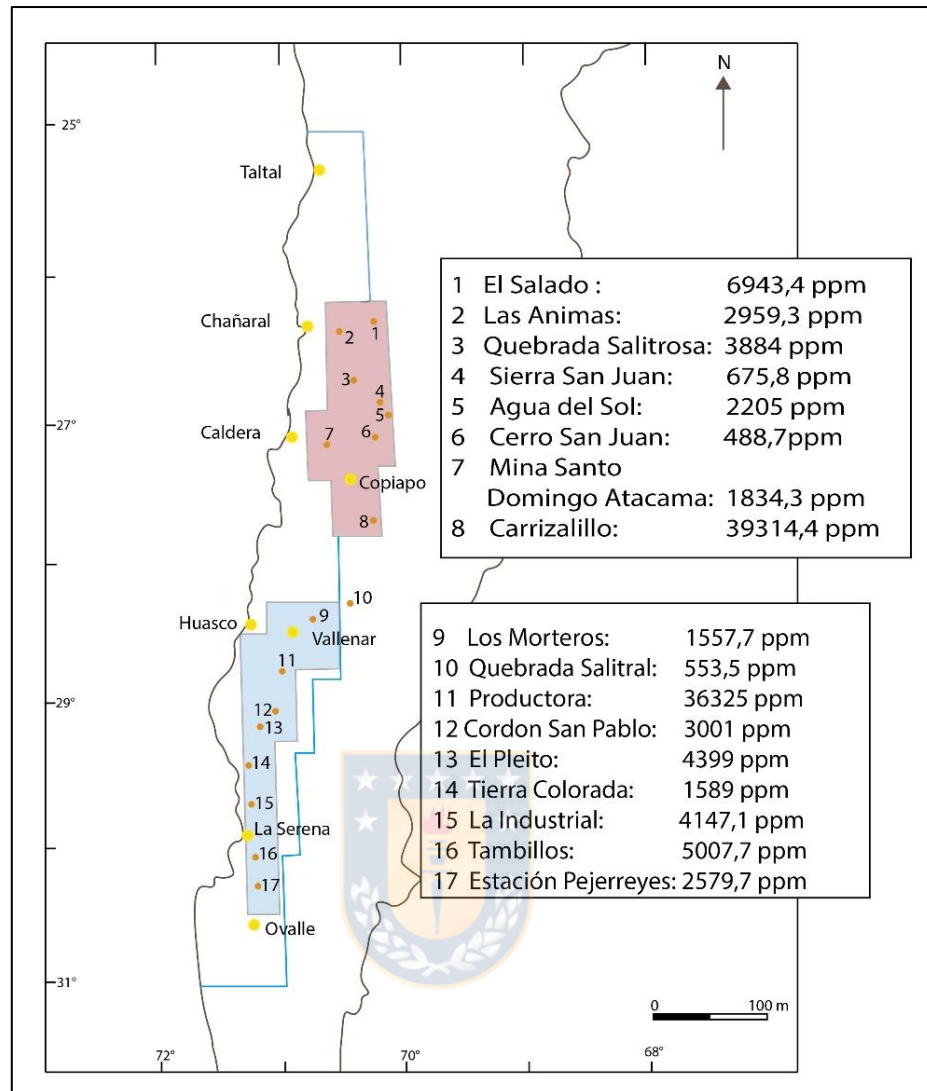


Figura 4.1. Sectores anómalos y con mineralización de REE. Línea azul: muestra área total del estudio, recuadros de colores reflejan sectores priorizados. Rosa: área Chañaral-Copiapó y Celeste: área Vallenar-Ovalle- Modificado de Fortín & Alarcón (1996).

En todas estas zonas, la mineralización está controlada por estructuras NW y NE asociadas al sistema de Falla de Atacama y corresponden principalmente a vetas y diseminaciones emplazadas en rocas intrusivas del Cretácico Superior y/o zonas de contacto metamórfico con unidades volcánicas representadas por la Formación La Negra y el Grupo Bandurrias, las cuales presentan emplazamientos de facies intrusivas menores terminales con las cargas metalíferas de interés. Invariablemente en las zonas con anomalías y mineralización de REE se reconocen efectos de metasomatismo potásico (Orrego & Zamora, 1991) y alteración hidrotermal (silicificación, fílica, clorítica, hematítica y limonítica).

Los minerales portadores de REE, principalmente LREE, corresponden a davidita, brannerita, monacita, anatasa, esfeno, rutilo, turmalina y en menor proporción algunos minerales magnéticos. Los contenidos de REE individuales en cada sector de la Figura 4.1 se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Concentración de REE en sectores priorizados

Sector	Concentraciones de elementos ppm										
	U	Th	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Yb	Lu	Y
1	2.400	35	2.800	2.200	380	227	11,7	25	337	60,7	905
2	4.500	44	870	1.400	470	55	14,3	10	23,9	3,1	113
3	140	1.700	1.400	1.700	420	71	-	11	24,4	4,54	253
4	280	84	430	890	310	-	-	1,4	5,9	1,45	37
5	3.100	55,1	560	1.000	420	-	10,01	6,4	32,7	-	176
6	250	98	130	190	90	16	-	2,7	14,4	2,58	43
7	590	100	890	710	-	-	29	13	121	19,3	52
8	840	1.300	18.000	18.000	2.200	-	5,59	7,3	5,5	-	1096
9	300	1.600	230	520	230	36	-	12	122	18,7	389
10	54	40	49	120	37	10	-	7,2	26,7	5,58	288
11	12.000	2.980	14.700	18.400	500	10	-	127	1.960	255	373
12	255	160,8	620	1.400	520	94	24,15	14	61,8	9,69	258
13	68	970	782	1.800	960	150	256,86	22	40,4	6,59	382
14	7.600	680	300	300	-	-	-	34	85,3	12,7	857
15	28	540	710	1.600	860	319,1	217,68	17	40,6	5,67	367
16	450	22	1.400	2.400	870	83	8,02	8,8	24,1	3,78	210
17	3.144	170	750	1.200	460	12,4	23	6,6	22,3	3,37	102

4.1.2.1. Prospectos Cerro Carmen, Sierra Aspea y Veracruz

A modo de continuación de los estudios llevados a cabo por la CCHEN, el equipo prioriza 2 áreas de interés, para elaborar estudios más detallado respecto de las concentraciones de REE en estas. Las áreas estudiadas corresponden a los sectores El Salado y Carrizalillo, ambos en la región de Atacama.

En el sector de Carrizalillo, a pesar de presentar los contenidos más altos de REE (Figura 4.1), no se definen prospectos en la zona por la escasa magnitud de sus vetas mineralizadas.

Por su parte, se define el sector El Salado como primera prioridad, debido a la continuidad de las estructuras mineralizadas. Dentro de este son definidos tres prospectos en las cercanías de la localidad Diego de Almagro, por el borde oriental de la cordillera de la costa, (i) Sierra Áspera, (ii) Cerro Carmen y (iii) Veracruz. De estos, el prospecto Cerro Carmen es el más prometedor debido a su tonelaje (17.800.000 t) y leyes de tierras raras totales (3,76 kg/t), el prospecto Sierra Áspera, si bien presenta mejores leyes (10,26 kg/t), es de menor tonelaje (182.000 t) al igual que Veracruz.

Los tres corresponden a depósitos de vetas y skarn de REE y U emplazados en rocas volcánicas de composición intermedia a básica, cuya especie mineral de interés principal, corresponde a davidita (Fortín & Alarcón, 1998).

4.1.3. Prospecto Cayucupil

Corresponde a un prospecto de tipo placer ubicado a 116 km al sur de Concepción y a 12 km al NE de Cañete en la provincia de Arauco. Carvajal (2018) estudió muestras de sedimentos fluviales del río Cayucupil, las que en promedio arrojaron valores por sobre la media de los valores de rocas de la región (Tabla 4.3) informados previamente por autores (Creixell, 2001; Gormet *et al.*, 1984; Taylor & McLennan, 1985 en Carvajal, 2018) destacando así a la zona occidental del área de estudio como de mayor interés.

Tabla 4.3. Comparación de concentraciones en ppm de REE en rocas de la región. Bs: Basamento; Gd: Granodioritas; GC: Granitoides Concepción; HP: Hipabisales; PSJ: Plutón Santa Juana; Lc: Leucocráticos; CS: Corteza Superior; Cy: Prospecto Cayucupil

REE	Bs	Gd	GC	Hp	PSJ	PH	Lc	CS	Cy
La	36,2	24,5	41,4	16,2	18,6	9,9	18	30	51,7
Ce	62,5	51,1	89,8	35,5	41,7	21,2	39,8	64	142,2
Pr	8,9	6	10,9	4,5	5,6	2,4	4,9	7,1	13,9
Nd	34	22,4	42,3	18,8	25,2	8,7	18,5	26	55,1
Sm	7	4,7	9,3	4,4	6,5	2,4	4,5	4,5	12,9
Eu	1,3	1,1	1,3	1,2	1,5	0,2	0,7	0,9	2
Gd	6,1	4,1	7,5	4,2	6,4	2,6	3,9	3,8	11,9
Tb	0,9	0,6	1	0,7	0,9	0,5	0,5	0,6	1,8
Dy	5,4	3,5	5,2	4,1	5,3	3,2	2,9	3,5	10,3
Ho	1	0,7	0,9	0,8	1	0,6	0,5	0,8	2,2
Er	3	2	2,3	2,4	2,8	1,9	1,3	2,3	6,7
Tm	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	1
Yb	2,8	1,8	1,8	2,2	2,2	2,1	1,1	2,2	8,2
Lu	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	1,1
Total	<i>169,9</i>	<i>123,1</i>	<i>214,3</i>	<i>95,6</i>	<i>118,4</i>	<i>56,3</i>	<i>97</i>	<i>146,3</i>	<i>321</i>

El origen de las REE en la zona se les atribuye a rocas ígneas alcalinas pertenecientes a la Unidad Nahuelbuta que fueron erosionadas y transportadas por el cauce del río.

4.1.4. Proyecto El Cabrito

Desarrollado por la Compañía Minera BioLantánidos, financiado por Minera Activa y la Corporación Nacional de Fomento al desarrollo (CORFO). Consiste en la construcción y operación de una faena minera junto con una planta de producción de óxidos de Lantánidos (COCHILCO, 2016).

El yacimiento se ubica en el fundo El Cabrito en la comuna de Penco, en la región del Biobío. Corresponde a arcillas iónicas adsorbentes, formadas producto de la meteorización de rocas graníticas paleozoicas presentes en la Cordillera de la Costa. Se han llevado a cabo más de 1.000 m de perforación de sondajes cortos, los cuales han arrojado leyes que fluctúan entre 200 a 3.000 ppm de REE, de estas, el 40% corresponde a HREE. Se estima que posee recursos por más de 50 Mt (COCHILCO, 2016; Avendaño, 2017; Inostroza, 2018).

4.1.5. Depósitos de óxidos de hierro-apatito

También conocidos como depósitos de tipo Kiruna, son yacimientos que pueden contener concentraciones anómalas de REE. A nivel mundial existen depósitos de este tipo bien estudiados, como lo son Olympic Dam en Australia y Kiruna en Suecia, los cuales sugieren que se pueden llegar a contener altas concentraciones (2.000 ppm a 7.000 ppm) de tierras raras dentro del apatito (Frietsch & Perdhal, 1995). Si bien la presencia de REE en estos es interesante, hasta la fecha, no han sido explotados para su extracción, debido a que sus leyes son muy bajas en comparación con los yacimientos actualmente explotados (como Bayan Obo con leyes de 6% de REE según Zhi Li & Yang, 2014) además de no contar con tecnologías competitivas para su procesamiento. Sin embargo, podrían ser recuperados como sub-producto. En Chile, hay identificados varios depósitos de este tipo, albergados en la Franja de Hierro Chilena (El Romeral, Algarrobo, Los Colorados, Carmen, Cerro Imán y Cerro Negro), los cuales ocurren en vetas o como cuerpos estratiformes o irregulares hospedados en rocas intrusivas de edad Jurásico a Cretácico Inferior, caracterizados por presentar magnetita masiva y en menor cantidad apatito.

4.2. Depósitos de Relaves

Estudios recientes en depósitos de relave, han mostrado que la concentración total de tierras raras, al igual que la de otros elementos de interés no son muy elevadas, sin embargo, estas pueden ser compensadas por la granulometría de las partículas presentes, reduciendo costos y gasto energético para el procesamiento, así como, por el volumen de material existente en los depósitos, haciéndolos interesantes para reprocesar bajo una perspectiva económica.

En el 2013, investigaciones llevadas a cabo por la Cámara Chilena-alemana (CAMCHAL), se recolectaron muestras de relaves pertenecientes a 11 plantas concentradoras de cobre, en la búsqueda de 57 elementos, con el objetivo de analizar su posible recuperación (Cámara Chileno-Alemana de Comercio e Industria, 2015). De este estudio en el ámbito competente a REE, destacan

los resultados obtenidos en el tranque Carola, con un promedio de 525 ppm de REE. También la planta Vallenar y el Tranque El Salado, 370 y 350 ppm respectivamente (CAMCHAL, 2015; Inostroza, 2018).

Ante la necesidad nacional de mejorar la normativa de diseño y de seguridad de los depósitos de relaves, en 2014 se creó el Departamento de Depósitos de Relaves de Sernageomin. Éste, además de asesorar, proponer lineamientos y capacitar respecto al diseño, construcción, operación y cierres de estos, mantiene un catastro de los depósitos existentes en Chile (Falcon, 2016), en los que, durante el último tiempo, se ha trabajado en muestrear y analizar químicamente sus superficies. A la fecha, de los 740 depósitos de relaves catastrados, se cuenta con análisis de 1940 muestras por 57 elementos, correspondiente a 634 depósitos, de las cuales 1094 corresponden a muestras de cubetas las cuales muestran la presencia de tierras raras en ellas en distintos niveles de concentración.



5. RESULTADOS

5.1. Depósitos potenciales de REE

De acuerdo a los antecedentes analizados en el capítulo anterior, correspondientes a cartas geoquímicas de SERNAGEOMIN, informes técnicos de CCHEN desde 1985-2003, informes de COCHILCO y CAMCHAL y trabajos de título, se han identificado fuentes anómalas de REE, dividiéndose estas en depósitos naturales y depósitos de relaves, los cuales se presentan a continuación.

5.1.1. Depósitos naturales

Las áreas identificadas con concentraciones anómalas de REE (Tabla 5.1), entendiéndose a estas como desviaciones de los patrones geoquímicos de los elementos considerados normales en un área (Hawks & Webb, 1962), responden en común a su proveniencia, sean estas a partir de rocas intrusivas, a la acción que estos cuerpos intrusivos tienen sobre las rocas circundantes o el actuar ambiental (meteorización, erosión y transporte) sobre ellas.

Tabla 5.1. Comparación de concentraciones anómalas de zonas identificadas respecto al promedio de la misma. (elaboración propia)

Zona	Concentración anómala	Concentraciones promedio
Regiones de Tarapacá y Arica y Parinacota	290 ppm – 800 ppm	120 ppm - 150 ppm
Regiones de Atacama y Coquimbo	489 ppm – 39314 ppm	110 ppm – 375 ppm
Región de Biobío	321ppm – 3000 ppm	96 ppm - 214 ppm

En el norte de Chile (Arica y Pisagua), las anomalías, representan la acumulación de minerales densos (allanita, xenotima y monacita) y apatito en que las concentraciones alcanzan valores entre los 290 ppm y 800 ppm de REE totales provenientes principalmente de rocas intrusivas de edad cretácica inferior (Intrusivo Pisagua), de niveles de fosforitas intercalados en secuencias jurásicas y rocas volcánicas andinas.

En la cordillera de la costa de la III y IV región, las concentraciones altas de REE, con valores reportados que alcanzan hasta los 39.314 ppm de REE totales, se disponen en rocas intrusivas o en

zonas de metamorfismo de contacto con rocas volcánicas que presentan evidencias de alteración hidrotermal potásica, asociadas a estructuras profundas con lineamiento de dirección NW y NE. Donde la principal especie portadora de estos elementos, enriquecidos principalmente en LREE es la davidita (Fe, REE, U, Ca, Na, Zr, Th) (Ti, Fe, U, V, Cr)₃ (O, OH)₇.

Por último, en el sur, las anomalías de REE totales, responden al actuar de factores ambientales relacionados al clima (lluvia y viento) que promueven la meteorización física y química, erosión y transporte de minerales pertenecientes a las rocas ígneas del batolito costero, promoviendo así la acumulación de fases densas que superan las concentraciones promedio de las rocas de la zona, y la absorción de iones de REE por arcillas.

5.1.2. Depósitos de relave

Los análisis químicos superficiales, como primer alcance en la información respecto al contenido de metales en los relaves, permiten realizar una primera evaluación del potencial de recuperación de elementos de interés, orientando hacia aquellos depósitos químicamente interesantes, los cuales debieran ser estudiados con más detalle para así estimar mejor su potencial económico, y evaluar transformarlos en activos que ofrezcan la oportunidad de hacer nuevos negocios. Según los análisis químicos del catastro de depósitos de relaves de SERNAGEOMIN hasta el 2019, correspondiente a 740 depósitos se tienen los siguientes resultados.

Las leyes de REE, muestran diferentes rangos de valores, que van desde 15,1 ppm hasta 3.270 ppm. De acuerdo a los rangos establecidos, en la Figura 5.1, se observa que el 56%, de los depósitos presentan leyes fluctuantes entre 100 y 500 ppm, 36% entre 50 y 100 ppm y un 8% muestra leyes promedio menores a 50 ppm, con un predominio promedio en orden decreciente de itrio, cerio, lantano, escandio y neodimio (Figura 5.2). 8 muestras correspondientes a los depósitos de planta Manuel Rodríguez de Sotramin en Taltal, Antofagasta; Depósito Pabellón en Tierra Amarilla, Atacama; Tesoro de SLM tesoro en la Higuera, Coquimbo; Carlos Gregorio de Aya Campaña en Coquimbo y Farah de OP Mining Chile SPA en Copiapó, Atacama, presentan leyes sobre los 500 ppm de REE totales, las cuales destacan desde un punto de vista científico y respecto a conocer la proveniencia de estas.

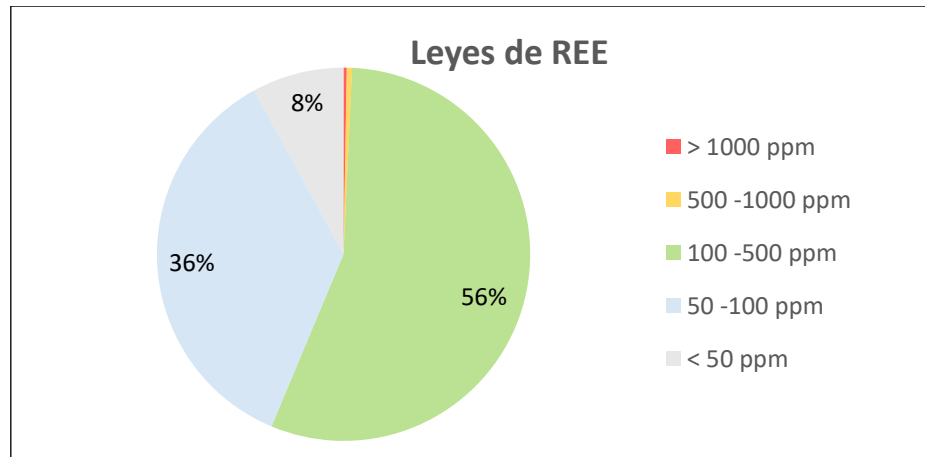


Figura 5.1. Proporción de leyes de REE en relaves chilenos. Fuente catastro de relaves SERNAGEOMIN 2019.

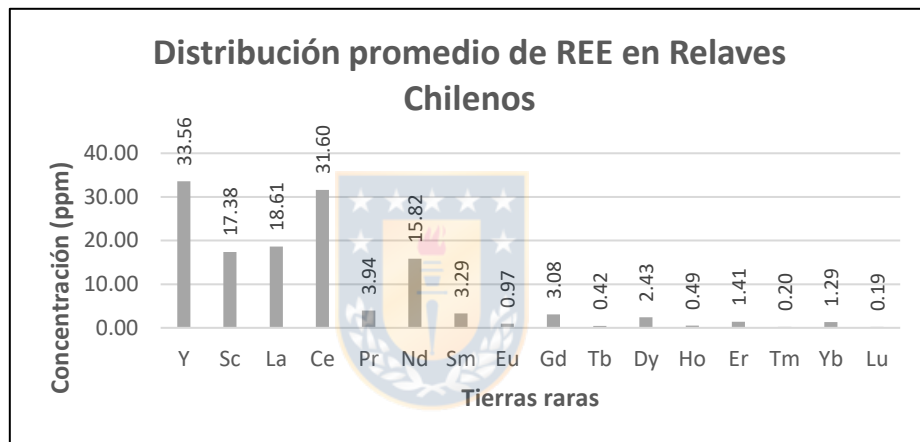


Figura 5.2. Leyes de REE individuales en relaves chilenos. Fuente catastro de relaves SERNAGEOMIN 2019.

Otro criterio a considerar en el análisis de evaluación del potencial de recuperación de REE, es el tonelaje de los depósitos catastrados, ya que son aquellos de mayor tonelaje los que representan una mejor oportunidad. Al respecto, se tiene que un 15% son mayores a un millón de toneladas de material, mientras que un 85 % es menor a esta cifra o no presentan información. En la gráfica de la Figura 5.3a, se observa que del 92 % de estos depósitos podrían extraerse más de 100 t de REE, en comparación al 2 % de aquellos menores a un millón de toneladas (Figura 5.3b). Así el análisis entre ley y tonelaje evidencia que el 92% de los relaves mayores a un millón de toneladas de material, podrían, en condiciones ideales de recuperación, aportar más de 100 toneladas de concentrados de REO si fuesen reprocesados.

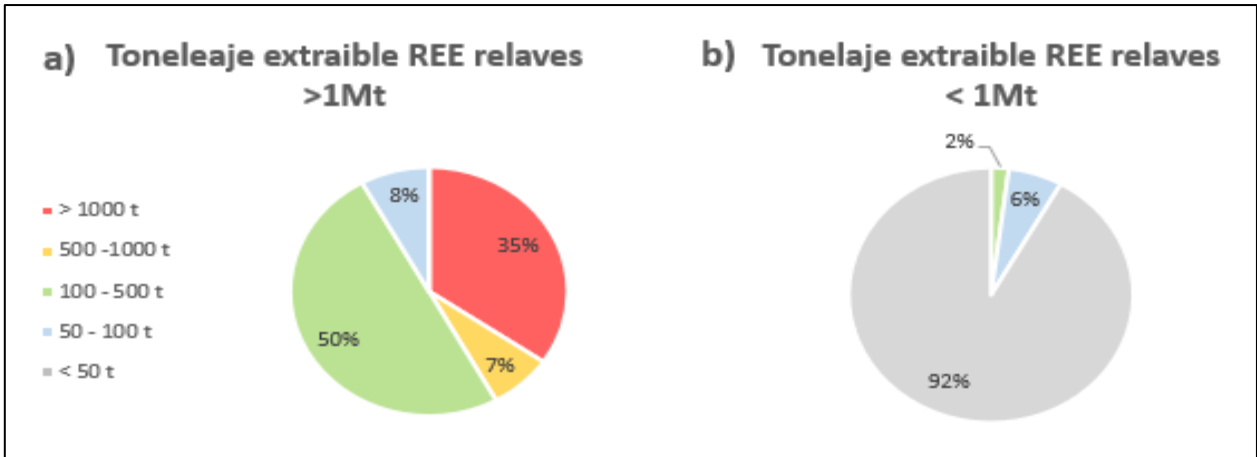


Figura 5.3. Toneraje extraíble de REE a partir de relaves chilenos. a) relaves > 1 millón de toneladas; b) relaves < 1 millón de toneladas. Fuente: catastro de relaves SERNAGEOMIN 2019.

5.2. Relación entre geoquímica y mineralogía del relave Bellavista

Los relaves son complejos desde un punto de vista mineralógico, ya que, al ser una combinación entre la ganga mineral con reactivos del proceso metalúrgico, mantienen condiciones especiales (pH, Eh, T°, etc.) que permiten la formación de especies únicas y desconocidas que pueden contener los metales de interés en su interior (Medina *et al.*, 2019). Es por esto que la geoquímica cobra relevancia para conocer a las especies presentes en ellos y así relacionar las concentraciones elementales con la mineralogía presente en el depósito.

5.2.1. Caracterización química

Los resultados de los análisis químicos, de las 16 muestras del Depósito de Relave Bellavista (Anexo B), indican la presencia de elementos de interés, como cobre, hierro, vanadio, zinc, cobalto, entre otros, así como las tierras raras. Al analizar la composición de los elementos, se observa en la Figura 5.4, que alrededor del 92% del relave lo componen los elementos mayores, con un evidente predominio de sílice (65,8%), seguida por el hierro con un promedio de 9,39% y el aluminio sucesivamente con un promedio de 6,21%. El resto de estos (Ca, K, Mg, Na, S, Ti, P) alcanza aproximadamente un 11%, de los cuales un 4% son aquellos elementos presentes en menor proporción (P, Ti, S y Na). Del 8% restante, aproximadamente el 1% corresponde a la suma de elementos menores y trazas, siendo entonces un 7%, constituyentes no medidos, como el porcentaje de sulfato y el porcentaje de pérdida por calcinación.

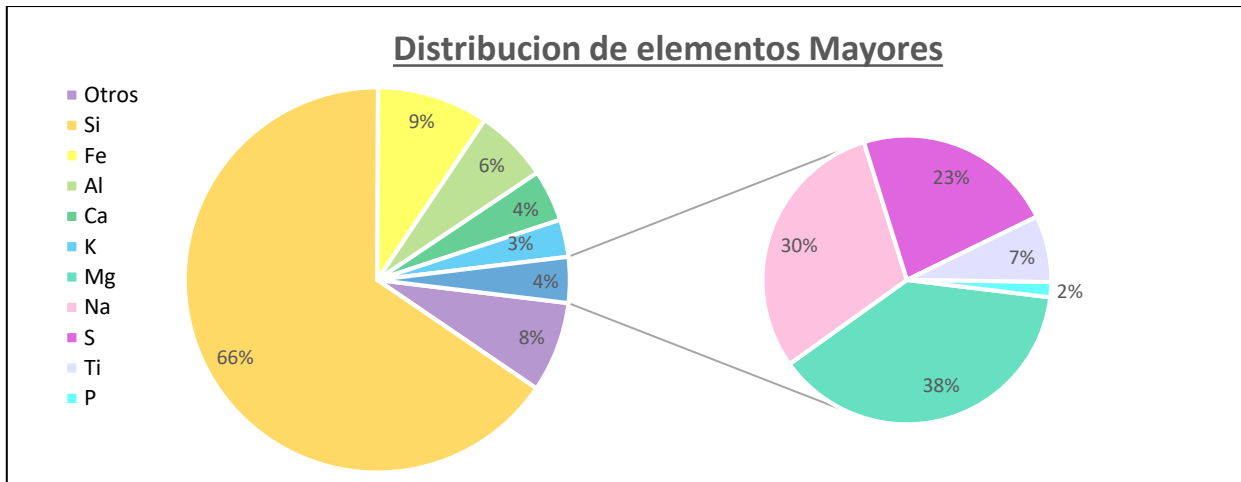


Figura 5.4. Distribución elemental en Relave Bellavista. A la izquierda se observa la distribución de elementos del depósito. A la derecha los componentes mayores en menor proporción (4%). Dentro del 8% en morado se incluyen los elementos menores y trazas como REE, metales preciosos, etc. que alcanzan hasta un 1%. Fuente datos tesis Magister Karen Kotthoff

El contenido promedio de REE es de 81,55 ppm (Figura 5.5), con un predominio en orden decreciente de Ce, Sc, Nd, Y y La, en comparación al resto de los elementos de este grupo, se condice con la distribución de estos en la naturaleza y con la distribución de estos mismos en los depósitos de relaves chilenos (Figura 5.2). Donde son las LREE más abundantes que las HREE, exceptuando al Sc e Y, que representan a las más abundantes dentro del último subgrupo. Cabe hacer notar que si bien, los lantánidos pertenecientes a las HREE, en general tienen bajas concentraciones (menores a 3 ppm), destaca el Dy sobre el resto, en promedio con 2,3 ppm.

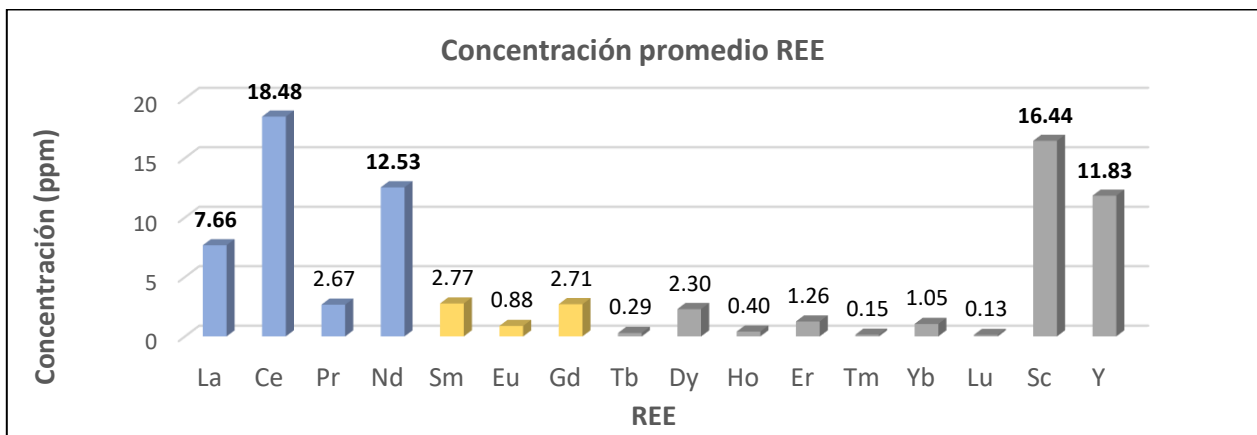


Figura 5.5. Concentración promedio de REE en Relave Bellavista. Barras en color azul corresponden a LREE, en amarillo a MREE y en gris a HREE. Se destaca en negrita los valores más altos. Fuente datos tesis Magister Karen Kotthoff.

Para comprender el comportamiento de las REE dentro del depósito de relaves, entiéndase a esto como su distribución en el mismo, se presenta en la Figura 5.6 la concentración de las REE totales en función de los puntos de muestreo. Su distribución es heterogénea, mostrando mayores concentraciones en la periferia (55 ppm a 101 ppm) que en el centro del depósito (36 ppm a 79 ppm), salvo en el punto BV01 que responde al de mayor concentración (136 ppm).

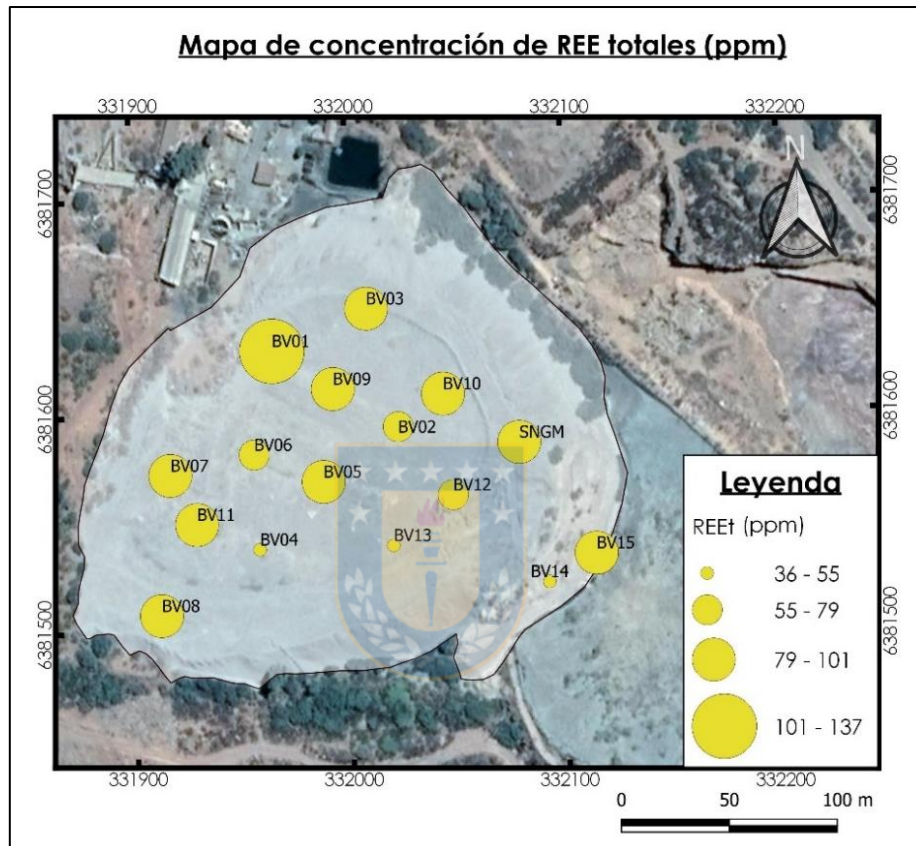


Figura 5.6. Concentración de REE totales por punto de muestreo. Fuente datos tesis Magister Karen Kotthoff.

5.2.1.1. Correlación de elementos con las REE

A través la matriz de Pearson, se realiza una correlación química entre los elementos presentes en el relave, con el objetivo de reconocer aquellos relacionados a las tierras raras, con énfasis en Nd, Dy e Y. Los resultados de esta pueden ser observados en las Anexo C. En la Tabla 5.2 se presentan los 17 elementos que se relacionan con las REE, de acuerdo a diferentes coeficientes de correlación (IC), 0,5-0,7 para aquellos con una buena correlación, 0,7- 0,85 para mostrando una mejor correlación que la anterior y mayor a 0,85 para aquellos con excelente correlación.

Tabla 5.2. Rango coeficientes de correlación elementos con REE. Se destacan en negrita elementos mayores y trazas que componen la mineralogía presente en el relave. Fuente datos tesis Magister Karen Kotthoff.

REE	Coeficiente de correlación lineal de Pearson		
	0,5-0,7	0,7-0,85	>0,85
Y	Hf, Zr, Mg, V, Cd , Sr, Zn	Ta, Cs, Sc, Na, P , Pb	Nb, Al, Ti, Th
Dy	Hf, Rb, Zr, K, Na, Mg, Cd , Zn, Pb	Ta, Cs, Sc, P, V , Sr, Th	Nb, Al, Ti
Nd	Hf, Ta, K, Mg, P , Sr, Pb	Rb, Cs, Sc, Al, V , Zn	Nb, Ti, Th
REE t	Zn, Sr, Cd, Na , Zr, Hf	Pb, P, Al , Sc, Ta, Cs	Th, Ti , Nb

5.2.2. Caracterización mineralógica

Para analizar el comportamiento del material de relave frente a los reactivos utilizados en procesos metalúrgico, se requiere conocer las especies mineralógicas presentes, y al mismo tiempo identificar aquellas de interés. A continuación, se presentan los resultados obtenidos según descripción de minerales en lupa binocular y DRX.

5.2.2.1. Lupa Binocular

Los resultados mineralógicos para cada una de las fracciones en cada muestra se encuentran en la Anexo D. En la Tabla 5.3 se presenta el resumen de las especies mineralógicas identificadas por cada fracción granulométrica en el relave Bellavista.

Fracción sobre malla #35: Los granos minerales están mayoritariamente recubiertos por material arcilloso, lo cual dificulta su reconocimiento. Sin embargo, se identifica, dependiendo de las muestras, una proporción variable de escoria oscura, caracterizada por presentar fractura concoidal. Además, destaca una alta cantidad de cristales anhedrales de cuarzo lechoso y translúcido con y sin tinte rojizo asociado a óxidos de hierro, de los cuales algunos de los primeros presentan disseminaciones de sulfuros metálicos como pirita y calcopirita. Son distinguibles también cristales negros a verdoso oscuro y subhedrales a anhedrales de piroxenos, actinolita y clorita. En general, se aprecia una baja cantidad de carbonatos, los reconocidos presentan aspecto opaco y efervescen al entrar en contacto con ácido. También se identifican feldespatos, plagioclasas y feldespato potásico, en tonos grisáceos blanquecinos y rosa pálido. En cuanto a la mineralogía metálica, en

las muestras se distinguen cristales de pirita masivos asociados a jarosita y baja cantidad de magnetita en cadena con inclusiones y reemplazos de óxidos de hierro.

Tabla 5.3. Mineralogía por fracción en lupa binocular. #35 (0,5 mm); #120 (0,125 mm); 230 (0,063 mm) Fuente datos tesis Magister Karen Kotthoff.

X > #35	#35 < X < #120	#120 < X < #230	X < #230	Total fracciones
Actinolita	Actinolita	Actinolita	Actinolita	Actinolita
	Apatito	Apatito		Apatito
Arcilla	Arcilla	Arcilla	Arcilla	Arcilla
	Bornita			Bornita
Calcita	Calcita	Calcita		Calcita
Calcopirita	Calcopirita	Calcopirita	Calcopirita	Calcopirita
Clorita	Clorita	Clorita	Clorita	Clorita
Crisocola	Crisocola	Crisocola	Crisocola	Crisocola
Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
Escoria	Escoria	Escoria	Escoria	Escoria
Feldespató	Feldespató			Feldespató
	Granate			Granate
Hidróxido de Fe	Hidróxido de Fe			Hidróxido de Fe
Jarosita	Jarosita			Jarosita
	Jaspe	Jaspe	Jaspe	Jaspe
Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita
	Monacita	Monacita		Monacita
	Oxido de Cu			Oxido de Cu
Oxido de Fe	Oxido de Fe	Oxido de Fe	Oxido de Fe	Oxido de Fe
Pirita	Pirita	Pirita	Pirita	Pirita
Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno	Piroxeno
Plagioclasa	Plagioclasa	Plagioclasa	Plagioclasa	Plagioclasa
	Titanita	Titanita	Titanita	Titanita
	Turmalina	Turmalina		Turmalina
	Yeso			Yeso

Fracción entre mallas #35 y #120: Su composición es similar a la fracción anterior, sin embargo, disminuye la cantidad de arcillas recubriendo a los granos por lo que las estructuras cristalinas se hacen más identificables. Se destaca en abundancia, cuarzo, plagioclasas bien formadas, y escoria. Además, se identifican cristales prismáticos de apatito amarillentos, cristales anhedrales y subhedrales, traslúcidos y de tonalidad pardo amarillento con tintes verdosos de titanita, granates redondeados de color rojizo con brillo vítreo, turmalina radial negra, pocos cristales de rejalgar rojizo anaranjado con brillo vítreo y cristales anhedrales parduscos con brillo vitro de monacita.

Fracciones entre mallas #120 y #230: Misma tendencia de minerales que en la fracción anterior. Destacando la presencia de plagioclasas, cuarzo, escoria, y minerales oscuros entre ellos turmalina. Se reconocen también cristales pardos de monacita y amarillentos de apatito. También se observan

minerales de pirita y calcopirita. Cabe señalar, que debido al tamaño de partícula se dificulta la caracterización y reconocimiento de estas por lo que no todas las especies descritas anteriormente son identificadas.

Fracciones bajo malla #230: Se mantiene la composición mineral general del relave, al igual que en a la fracción anterior hay minerales que no logran distinguirse debido al tamaño de las partículas. La coloración del material al igual que otras propiedades, como el magnetismo, son utilizada como criterio de identificación, reconociéndose plagioclasas, cuarzo, óxidos de cobre, sulfuros metálicos (pirita y calcopirita) y magnetita.

Así, de acuerdo a la información presentada en la Tabla 5.3, en primera instancia, las tierras raras formarían parte de la monacita, mineral propio de REE (Clark, 1984), y tentativamente de acuerdo a Clark (1984) y Randive *et al.* (2014) del apatito, al ser este un mineral caracterizado por concentrarlas dentro de su estructura reemplazando al Ca. Finalmente, ambas especies minerales son reconocidas en las fracciones de tamaños inferiores a medio milímetro del material de relave, por lo cual sería esta fracción la que las concentra.

5.2.2.2. DRX

Los difractogramas para cada muestra se presentan en el Anexo E, de estos se extrae que la mineralogía identificada (Tabla 5.4) es en general similar para todas las muestras.

Tabla 5.4. Mineralogía DRX. Datos tesis Magister Karen Kotthoff. (Tabla: Elaboración propia).

Mineralogía DRX					
Cuarzo	Ortoclasa	Magnetita	Nimita	Cristobalita	Nantokita
Pirita	Hydrotalcita	Kusachita	Calcopirita	Calcita	Hotsonita
Lindakerita	Dickita	Melanovanadita	Powellita	Titanomagnetita	Espinela
Albita	Andradita (Ti)	Birnesita	Mgrita	Dióxido (Fe)	Titanita
Lantanita	Actinolita				

De las especies reconocidas bajo esta técnica, las tierras raras estarían contenidas en la lantanita, ya que esta es un mineral propio de ellas, además de ser el único que posee alguna en su composición arrojada por la técnica (Tabla 6, anexo E).

5.2.3. Proveniencia de REE

Con el fin de identificar las especies minerales que contiene a las tierras raras, se relaciona la mineralogía identificada con los resultados de la correlación elemental antes descrita (Tabla 5.2).

De acuerdo a esta última, los elementos que tienen relación y son parte de alguno de los minerales reconocidos en el depósito son los elementos mayoritarios que en orden decreciente corresponden a Ti, P, Al y Na. Para los casos particulares de las tres tierras raras de interés, el Mg se agrega a la lista, al igual que el K para el disprosio y neodimio. Destacan también las correlaciones de elementos menores y/o trazas de Th, V y Cd. Estos elementos, forman parte de la composición de algunos de los minerales reconocidos en el relave Bellavista (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Mineralogía relacionada a REE según correlación química. Se destacan en colores los elementos correlacionados. Los colores hacen referencia a los coeficientes de correlación. Amarillo $0,5 < IC < 0,7$; anaranjado $0,7 < IC < 0,85$; rosado $IC > 0,85$. Fuente datos tesis Magister Karen Kotthoff. (Tabla: elaboración propia).

Mineral	Fórmula	Elementos constituyentes												
		Fe	Mn	Mg	Ti	Al	Ca	Na	Si	K	H	O	F	
Actinolita	$Fe_{2,27}Mn_{0,04}Mg_{7,76}Ti_{0,04}Al_{0,51}Ca_{3,71}Na_{0,57}Si_{15,55}K_{0,18}H_{2,87}O_{47,07}F_{0,93}$													
Apatito	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$													
Arcilla	$Al_2Si_2O_5(OH)_4(HCONH_2)$													
Clorita	$(Ni, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$													
Feldespato	$K_{0,931}Na_{0,055}Ca_{0,009}Ba_{0,005}Al_{0,97}Si_{3,03}O_8$													
Granate	$Ca_{2,93}(Al_{0,5}V_{0,06}Ti_{0,224}Fe_{1,174})(Si_{2,794}Ti_{0,075}Fe_{0,131})O_{12}$													
Jarosita	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$													
Monacita	$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$													
Diopsido	$Ca_4Mg_{3,22}Fe_{1,78}Si_7O_{24}$													
Albita	$NaAlSi_3O_8$													
Titanita	$Ca_{0,984}(Ti_{0,661}Al_{0,322}Fe_{0,014})Si(O_{0,620}(OH)_{0,207}F_{0,173})O_4$													
Turmalina	$(Na, Ca)(Al, Fe, Li)(Al, Mg, Mn)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH, F)_4$													
Hotsonita	$Al_{11}(PO_4)_2(SO_4)_3(OH)_{21} \cdot 16H_2O$													
Melanovanadita	$CaV_4O_{10}(H_2O)_5$													
Espinela	$Ga_2Cd_{0,5}Cu_{0,5}O_4$													
Birnesita	$K_{0,46}Mn_{1,54}Mn_{0,46}O_4(H_2O)_{1,4}$													
Lantanita	$(La, Nd)_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$													
Hydrotalcita	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$													
Titanomagnetita	$Fe_{2,05}Ti_{0,73}Mn_{0,02}V_{0,01}Ca_{0,01}Si_{0,01}Al_{0,06}Mg_{0,1}O_4$													

De esta manera, en base a conocimiento mineralógico y las correlaciones químicas recién presentadas, se proponen a la monacita, titanita, granate, apatito, arcillas (dickita), hotsonita, hidrotalcita, titanomagnetita, espinela, turmalina, clorita, actinolita y lantanita como las especies minerales contenedoras de tierras raras más probables, ya sean por ser parte principal de estos minerales, como es el caso de la monacita y lantanita o sustituyendo iones. No desestimando la posible presencia en albita, ortoclasa y piroxeno presente en el relave ya que estos igual presentan elementos correlacionados con las REE.

5.3. Producción de un concentrado de lantánidos, Nd y Dy

5.3.1. Preconcentración física

Para aumentar la concentración de REE en el material y así a mejorar la obtención del concentrado final, la muestra compósito inicial es separada en cuatro fracciones (Figura 2.2). Los resultados de composición de Nd, Dy y lantánidos para cada una se presentan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Concentración REE por fracciones. Ci: compósito inicial (100% de REE). CM: concentrado magnético, CNM: concentrado no magnético. CNML: concentrado no magnético liviano. CNMP: concentrado no magnético pesado. (Tabla: Elaboración propia)

Muestra	Concentración REE (ppm)		
	Nd	Dy	Lantánidos
Ci	10,64	2,26	59,90
CM	9,79	2,00	47,20
CNM	12,24	2,46	64,44
CNML	11,17	2,29	63,38
CNMP	13,86	2,71	69,42

Para ver la variación de la concentración en cada fracción tomando como referencia la muestra compósito inicial (59,90 ppm) se grafican los resultados. La Figura 5.7, muestra una disminución en la proporción de lantánidos totales de 21% (12,70 ppm) en la CM y un aumento de 8% (4,5 ppm) en el CNM. Por su parte se muestra en CNML y en el CNMP incrementos de 6% (3,48 ppm) y 16% (9,52 ppm) respectivamente. Por su parte, el Nd (Figura 5.8) evidencia, con respecto a la muestra compósito inicial (10,64 ppm), una disminución de 8% (0,85 ppm) en el CM y aumentos de 15% (1,6 ppm) en CNM, 5% (0,53 ppm) en CNML y 30% (3,22 ppm) en CNMP. Finalmente, el Dy (Figura 5.9), con respecto a la muestra compósito inicial (2,26 ppm), muestra una disminución de 12% (0,26 ppm) en el CM y aumentos de 9% (0,2 ppm) en CNM, 1% (0,03 ppm) en CNML y 20% (0,45 ppm) en CNMP.

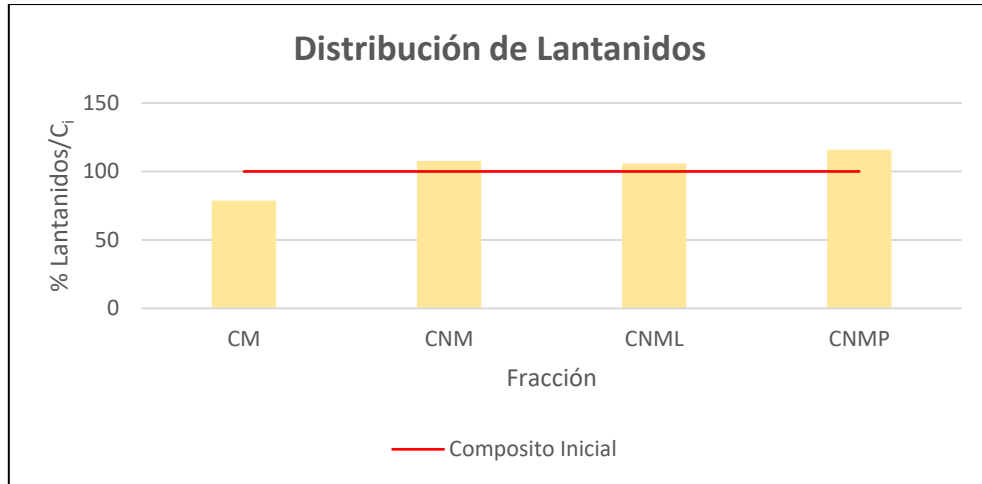


Figura 5.7. Variación de concentración de lantánidos por fracción.

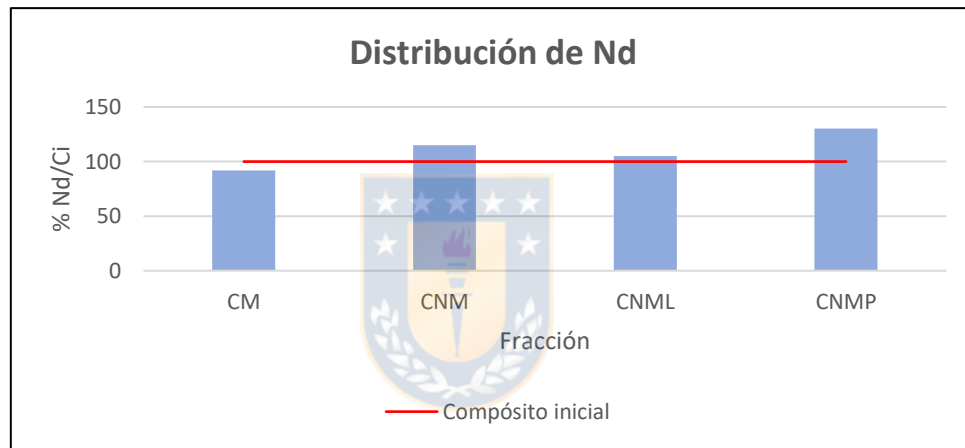


Figura 5.8 Variación de la concentración de Nd por fracción.

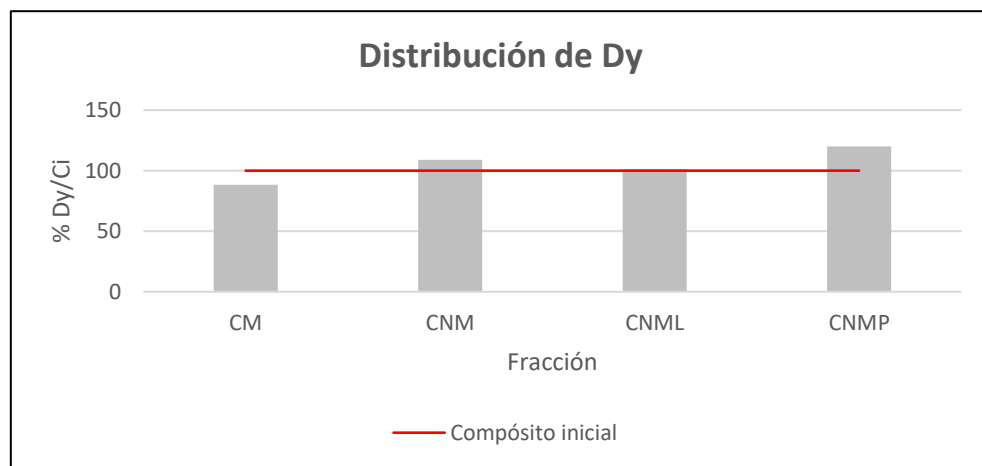


Figura 5.9. Variación de la concentración de Dy por fracción.

5.3.2. Prueba de ISO-pH

Los resultados experimentales, referentes al consumo de ácido empleado en la prueba de ISO-pH con HNO_3 y H_2SO_4 se presentan en la tabla 19, anexo I. en función a esta se construye la Figura 5.10, la cual resume estos resultados. En esta se observa que el consumo total en la experiencia realizada con HNO_3 es de $103,9 \text{ Kg}_{[\text{H}^+]}/\text{t}$ de relave, mientras que en la con H_2SO_4 es de $76,64 \text{ Kg}_{[\text{H}^+]}/\text{t}$ de relave. Lo cual se traduce en una diferencia de $27,26 \text{ Kg}_{[\text{H}^+]}/\text{t}$ de relave procesado. Esto está relacionado a la naturaleza propia de cada ácido, ya que el nítrico, a diferencia del sulfúrico posee un solo protón en su estructura, por lo que es de esperar que el proceso requiera mayor consumo de este. El mayor consumo de ácido, $58,75 \text{ Kg HNO}_3/\text{t}$ de relave y $36,8 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4 /\text{t}$ de se produce durante la primera media hora de reacción, aumentando paulatinamente, a partir de este punto, disminuyendo la cantidad de ácido agregado por medición para estabilizar la reacción, hasta estabilizarse a las 8,5 horas para el HNO_3 y las 10,5 horas para el H_2SO_4 , puntos a partir de los cuales las variaciones en el consumo de ácido se mantienen constantes, reflejado por el aplanamiento de la curva.

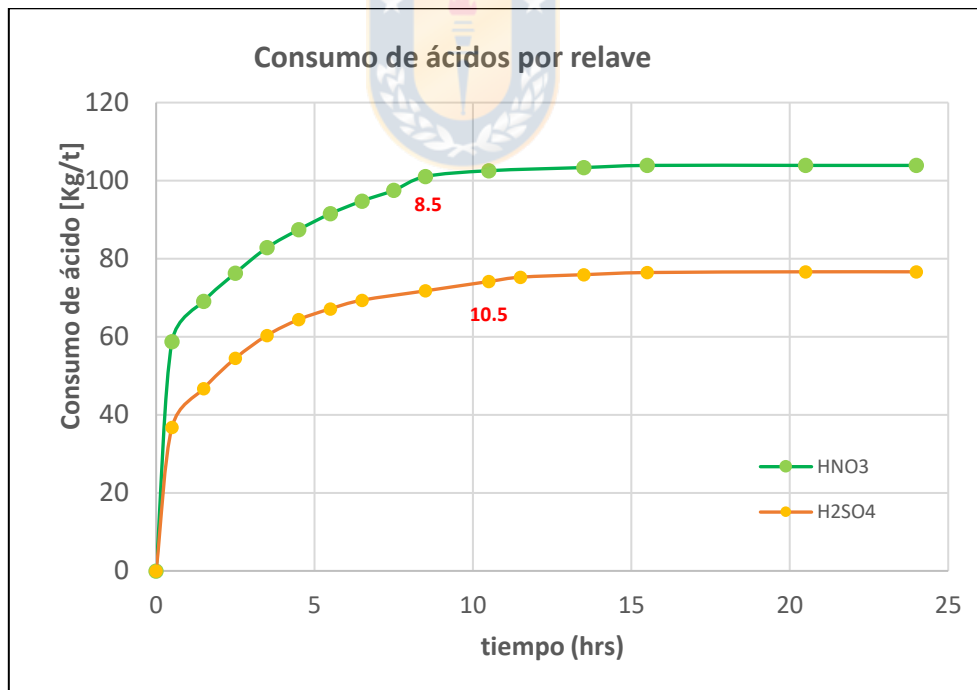


Figura 5.10. Consumo de HNO_3 y H_2SO_4 por el material en la lixiviación.

5.3.3. Prueba de lixiviación

Los 11 tratamientos programados para cada ácido se estructuran de acuerdo al DOE la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Estructura del DOE para cada ácido. A, B y C representan las variables codificadas razón sólido-líquido, concentración de ácido y temperatura respectivamente. Los tratamientos consideran distintas combinaciones entre ellas.

T	DOE codificado			DOE expícito		
	A	B	C	R(S/L)	[H+]	T°
1	-1	-1	-1	1:2	2 M	36°C
A	+1	-1	-1	1:5	2 M	36°C
B	-1	+1	-1	1:2	5 M	36°C
AB	+1	+1	-1	1:5	5 M	36°C
C	-1	-1	+1	1:2	2 M	65°C
AC	+1	-1	+1	1:5	2 M	65°C
BC	-1	+1	+1	1:2	5 M	65°C
ABC	+1	+1	+1	1:5	5 M	65°C
B*	-1	+1	-1	1:2	5 M	36°C
AB*	+1	+1	-1	1:5	5 M	36°C
C*	-1	-1	+1	1:2	2 M	65°C

Resultados con HNO₃

Se obtienen los volúmenes de soluciones con las concentraciones de lantánidos totales, Nd y Dy en ellos que se muestran en la Tabla 5.8. Los tratamientos en que se obtiene mayor cantidad de PLS recuperado, corresponden a aquellos en que se emplea una razón sólido líquido alta (1:5). Estos corresponden a los tratamientos A, AB, AC y ABC, donde los volúmenes tras filtrar la pulpa fluctúan entre los 369 ml y 470 ml. Las concentraciones de elementos en estos son más bajas que aquellos en que se aplica una razón de 1:2, los lantánidos totales varían entre 1,523 ppm y 2,652 ppm, el Nd entre 0,424 ppm y 0,617 ppm y el Dy lo hace entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 0,123 ppm. Por su parte en aquellos tratamientos en que se utiliza una razón sólido líquido 1:2 ([1], B, C y BC) los volúmenes de PLS recuperadas son de entre 108 ml a 164 ml. Por su parte las concentraciones de elementos son mayor que en los tratamientos a 1:5, los lantánidos totales varían entre 2,919 ppm y 5,941 ppm, el Nd entre 0,695 ppm y 1,366 ppm y el Dy lo hace entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 0,204 ppm.

Las aguas de lavado recuperadas por tratamiento, fluctúan entre 99 ml y 120 ml. En ellas las concentraciones de lantánidos varían entre 0,345 ppm y 1,381 ppm y las de Nd entre 0,130 ppm y 0,394 ppm. La concentración de Dy en estas está por debajo del límite de detección en todos los tratamientos

Tabla 5.8. Volúmenes recuperados con concentración de lantánidos, Nd y Dy en PLS y Aguas de lavado en los tratamientos con HNO₃. Abreviaciones T: tratamiento, V: volumen.

T	PLS HNO ₃				Agua de lavado HNO ₃			
	V (ml)	Lantánidos (ppm)	Nd (ppm)	Dy (ppm)	V (ml)	Lantánidos (ppm)	Nd (ppm)	Dy (ppm)
[1]	154	5,941	1,366	0,204	112	0,966	0,272	L.D
A	462.5	2,652	0,617	0,123	112	0,346	0,130	L.D
B	161	4,338	0,988	0,134	117	0,905	0,255	L.D
AB	470	1,569	0,447	L.D	120	0,371	0,139	L.D
C	133	4,291	0,964	0,14	103	1,262	0,354	L.D
AC	425	1,763	0,502	L.D	115	0,427	0,160	L.D
BC	142	2,919	0,695	L.D	106	0,978	0,275	L.D
ABC	369	1,523	0,424	L.D	99	0,738	0,207	L.D
B*	164	4,336	1,044	0,125	104	0,876	0,244	L.D
AB*	452	1,548	0,419	L.D	112	0,345	0,145	L.D
C*	108	4,412	0,991	0,15	104	1,381	0,394	L.D

En función a la información anterior, se determina la masa lixiviada de los elementos de interés por tratamiento (Tabla 5.9), los lantánidos totales varían entre 0,518 mg y 1,265 mg. El Nd lo hace entre 0,128 mg y 0,300 mg y Dy entre 0 mg y 0,057 mg, este último no es lixiviado en los tratamientos en que interactúan variables.

Tabla 5.9. Masa lixiviada de lantánidos, Nd y Dy por tratamiento con HNO₃. Las masas son obtenidas según ecuación 2 presentada en metodología, $M_i = L_i C_i$.

EXP	Masa lixiviada (mg)		
	Lantánidos	Nd	Dy
1	1,023	0,241	0,031
A	1,265	0,300	0,057
B	0,804	0,189	0,022
AB	0,782	0,227	0,000
C	0,701	0,165	0,019
AC	0,798	0,232	0,000
BC	0,518	0,128	0,000
ABC	0,635	0,177	0,000
B	0,713	0,197	0,021
AB	0,738	0,206	0,000
C	0,620	0,148	0,016

Resultados con H₂SO₄

Para los tratamientos con este ácido, se obtienen los volúmenes de PLS y agua de lavado con las concentraciones de lantánidos totales, Nd y Dy que se muestran en la Tabla 5.10. Al igual que para el HNO₃, los tratamientos en que se recupera mayor cantidad de PLS corresponden a aquellos realizados a una razón sólido-líquido de 1:5. En estos, los volúmenes obtenidos tras filtrar la pulpa fluctúan entre los 380 ml y 390 ml. Sus concentraciones de elementos son más bajas que aquellos a una razón sólido-líquido 1:2, los lantánidos totales varían entre concentraciones bajo del límite de detección (0,1 ppm) y 2,107 ppm, el Nd entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 0,514 ppm y el Dy lo hace entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 0,123 ppm. Por su parte en los tratamientos realizados a una razón de 1:2 se recuperan volúmenes de PLS entre 80 ml y 133 ml. Las concentraciones de los elementos de interés en estas soluciones varían para los lantánidos entre concentraciones bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 3,491 ppm, para el Nd entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 0,882 ppm y para el Dy lo hace entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 0,211 ppm.

Tabla 5.10. Volúmenes recuperados y concentración en ppm de lantánidos, Nd y Dy en PLS y Aguas de lavado de los tratamientos con H₂SO₄. Abreviaciones T: tratamiento, V: volumen.

T	PLS H ₂ SO ₄				Agua de lavado H ₂ SO ₄			
	V (ml)	Lantánidos (ppm)	Nd (ppm)	Dy (ppm)	v (ml)	Lantánidos (ppm)	Nd (ppm)	Dy (ppm)
1	110	3,491	0,882	0,211	100	2,057	0,517	0,145
A	380	2,107	0,514	0,123	103	0,446	0,175	L.D
B	130	3,072	0,786	0,194	105	0,784	0,255	L.D
AB	380	0,401	0,151	L.D	104	L.D	L.D	L.D
C	80	2,372	0,565	0,145	100	0,244	L.D	L.D
AC	380	1,039	0,313	L.D	105	0,123	L.D	L.D
BC	132	L.D	L.D	L.D	106	L.D	L.D	L.D
ABC	385	L.D	L.D	L.D	105	L.D	L.D	L.D
B*	133	3,041	0,721	0,178	103	0,715	0,235	L.D
AB*	390	0,363	0,135	L.D	103	L.D	L.D	L.D
C*	110	2,41	0,5	0,133	101	L.D	L.D	L.D

Los volúmenes de agua de lavado recuperados fluctúan entre 100 ml y 106 ml, dependiendo del tratamiento. Las concentraciones de lantánidos en estas varían entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) y 2,057 ppm, las de Nd entre bajo el límite de detección (0,1 ppm) 0,517 ppm y las del Dy

en su mayoría está bajo el límite de detección (0,1 ppm), detectándose solo en el tratamiento [1] donde alcanza 0,145 ppm.

En función a la información anterior, se estructura la Tabla 5.11 donde se muestra la masa lixiviada de los elementos de interés. los lantánidos totales varían entre 0 mg y 0,847 mg, el Nd lo hace entre 0 mg y 0,213 mg y Dy entre 0 mg y 0,047 mg.

Tabla 5.11. Masa lixiviada de lantánidos, Nd y Dy por tratamiento con H₂SO₄. Las masas son obtenidas según ecuación 2 presentada en metodología, $X_i = L_i Y_i$.

EXP	Masa lixiviada (mg)		
	Lantánidos	Nd	Dy
1	0,590	0,149	0,038
A	0,847	0,213	0,047
B	0,482	0,129	0,025
AB	0,152	0,057	0,000
C	0,190	0,045	0,012
AC	0,395	0,119	0,000
BC	0,000	0,000	0,000
ABC	0,000	0,000	0,000
B	0,478	0,120	0,024
AB	0,142	0,053	0,000
C	0,265	0,055	0,015

5.3.3.1. Recuperación de lantánidos, Nd y Dy

La concentración de lantánidos, Nd y Dy en el material de relave es respectivamente de 69,26 ppm, 13,86 ppm y 2,54 ppm, en base a esto y a que se sometieron a lixiviación 100g de relave por tratamiento, la masa de los elementos de interés presente es la que se muestra en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Masa de lantánidos, Nd y Dy en material de relave lixiviado. Las masas se obtienen según ecuación 2 presentada en metodología, $X_i = L_i Y_i$, en base a la concentración de elementos y masa de relave (Tabla: Elaboración propia)

Masa en material de relave lixiviado		
Lantánidos (mg)	Nd (mg)	Dy (mg)
6,926	1,386	0,254

La Tabla 5.13 muestra las recuperaciones lantánidos, Nd y Dy obtenidas en cada una de los tratamientos de lixiviación planificados (Tabla 5.7). Se puede apreciar que las recuperaciones con HNO₃, son mejores que las con H₂SO₄ (entre 4,7% y 9,2% mayores para lantánidos, 4,3% y 12,8% mayores para Nd y 0,7% y 4% mayores para Dy). Solo en dos experiencias, en la recuperación de

Dy, es más eficaz el H₂SO₄ que el HNO₃, estas corresponden a los tratamientos [1] y C, donde las recuperaciones son mayores en 2,5% y 1,4%, respectivamente.

Tabla 5.13. Recuperación de lantánidos, Nd y Dy en pruebas de lixiviación con HNO₃ y H₂SO₄. % de recuperación se obtiene según ecuación 3 en metodología, $\%Y_i = \frac{M_{PLS} + M_{AL}}{M_R} \times 100$.

TRAT	% Rec en HNO ₃			% Rec en H ₂ SO ₄		
	Lantánidos	Nd	Dy	Lantánidos	Nd	Dy
[1]	14,77	17,4	12,3	8,52	10,7	14,8
A	18,27	21,6	22,4	12,22	15,4	18,4
B	11,61	13,6	8,5	6,96	9,3	9,9
AB	11,29	16,4	0,0	2,20	4,1	0,0
C	10,12	11,9	7,3	3,09	3,3	4,6
AC	11,53	16,7	0,0	5,89	8,6	0,0
BC	7,48	9,2	0,0	0,00	0,0	0,0
ABC	9,17	12,8	0,0	0,00	0,0	0,0
B	11,58	14,2	8,1	6,90	8,7	9,3
AB	10,66	14,8	0,0	2,04	3,8	0,0
C	8,95	10,7	6,4	3,83	4,0	5,7

Lantánidos

De los resultados obtenidos, se aprecia en la Figura 5.11 que las mejores recuperaciones para ambos ácidos son de 18,27% con HNO₃ y 12,22% con H₂SO₄ obtenidas en el tratamiento A. Por su parte, las peores recuperaciones con cada uno son de 7,48% y 0% en el tratamiento BC para el HNO₃ y H₂SO₄ respectivamente, para este último se obtuvo la misma recuperación a las condiciones de la experiencia ABC.

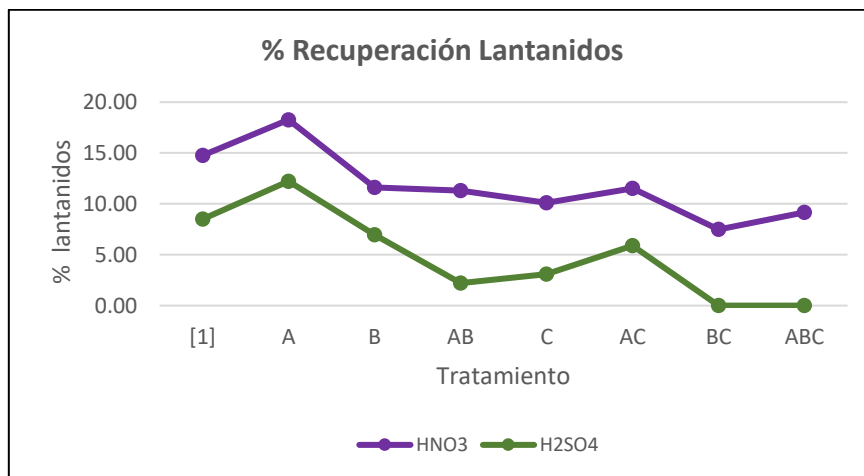


Figura 5.11. Comparación de recuperación de lantánidos entre ácidos.

Al comparar de manera independiente el efecto en la recuperación al aumentar cada variable y las interacciones entre ellas con el tratamiento [1], el que emplea a todas en sus niveles bajos, es decir, R (S/L) 1:2, $[H^+]$ 2 M y T° $36^\circ C$ (recuperación de 14,77% para HNO_3 y 8,52% para H_2SO_4). Solo en el tratamiento A, en el que eleva la R (S/L) a 1:5, aumenta la recuperación de lantánidos totales en 3,5% con HNO_3 y 3,7% con H_2SO_4 . Mientras que en los tratamientos B y C, respectivamente elevando de manera independiente la $[H^+]$ a 5 M y la T° a $65^\circ C$ disminuyen las recuperaciones en 3,16% y 4,65% para HNO_3 y en un 1,56% y 5,43% para H_2SO_4 . Por su parte, en ambos ácidos las recuperaciones disminuyen al incrementar dos o tres variables simultáneamente. Los tratamientos AB, AC, BC y ABC con HNO_3 disminuyen en 3,48%, 3,24%, 7,29% y 5,60% respectivamente. Los mismos con H_2SO_4 lo hacen en 6,32%, 2,63%, 8,52% y 8,52%.

Neodimio (Nd)

De acuerdo a la Figura 5.12, la mayor recuperación de Nd para ambos ácidos se obtiene en el tratamiento A, es decir, a una R (S/L) 1:5, $[H^+]$ 2M y T° $36^\circ C$. Estas son de 21,6% con HNO_3 y 15,4% con H_2SO_4 . Por su parte, las peores recuperaciones para cada ácido son de 9,12% con HNO_3 en la experiencia BC, y 0% con H_2SO_4 en las mismas condiciones experimentales, al igual que en el tratamiento ABC.

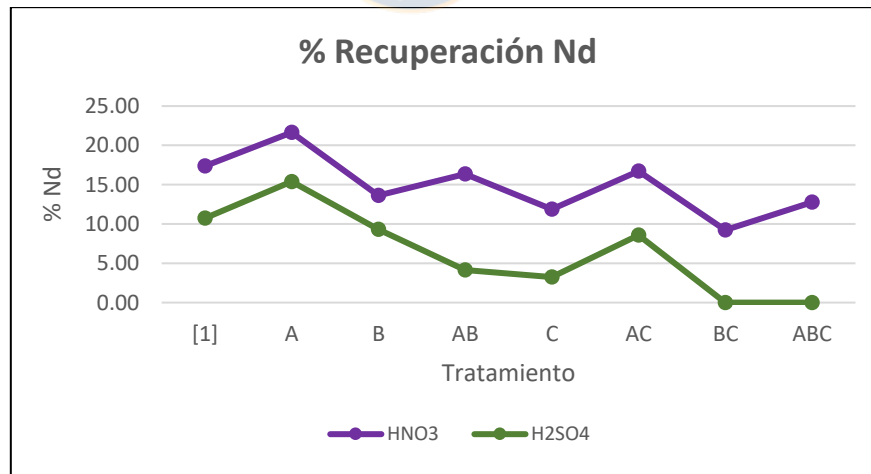


Figura 5.12. Comparación de recuperación de Nd entre ácidos.

comparando independientemente el aumento de cada variable y sus interacciones con el tratamiento [1] (17,4% para HNO_3 y 10,7% para H_2SO_4). Solo en el tratamiento A, aumenta la recuperación en 4,2% con HNO_3 y 4,7% con H_2SO_4 . Elevar la $[H^+]$ a 5 M y la T° a $65^\circ C$ disminuye las

recuperaciones en 3,8% y 5,5% para HNO_3 respectivamente y en un 1,4% y 7,4% para H_2SO_4 . En ambos ácidos las recuperaciones disminuyen al incrementar dos o tres variables. Los tratamientos AB, AC, BC y ABC con HNO_3 disminuyen en 1%, 0,7%, 8,20% y 4,60% respectivamente. Los mismos, con H_2SO_4 lo hacen en 6,6%, 2,1%, 10,7% y 10,7%.

Disprosidio (Dy)

De acuerdo con la Figura 5.13, la mayor recuperación de Dy para ambos ácidos se obtiene en el tratamiento A, estas son de 22,4% con HNO_3 y 18,4% con H_2SO_4 . Por su parte, las peores recuperaciones que se obtienen para cada ácido son de 0% en los tratamientos en que se combinan variables (AB, AC, BC y ABC).

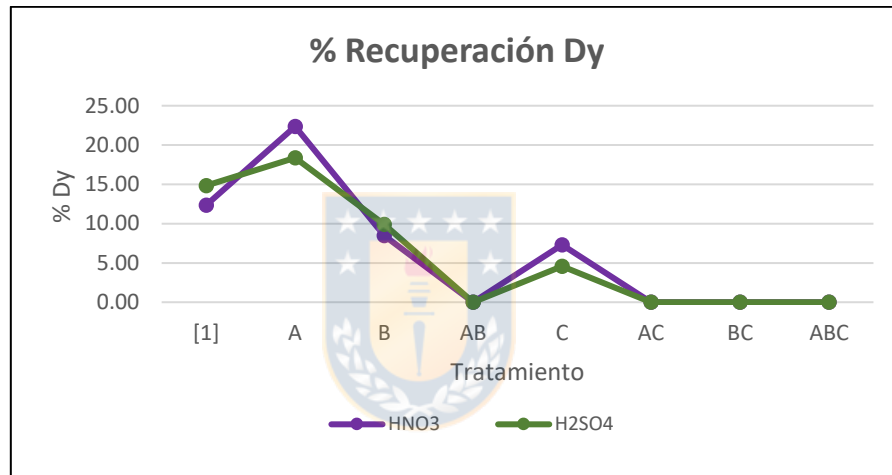


Figura 5.13. Comparación de recuperación de Dy entre ácidos.

Al comparar de manera independiente el aumento de cada variable con el tratamiento [1] (recuperaciones de 12,3% con HNO_3 y 14,8% con H_2SO_4). Solo en la experiencia A, elevando la R (S/L) a 1:5, aumenta la recuperación de Dy en 10,1% con HNO_3 y 3,6% con H_2SO_4 . Mientras que elevar la $[\text{H}^+]$ a 5 M y la T° a 65°C produce una disminución de las recuperaciones en 3,8% y 5% con HNO_3 respectivamente y 4,9% y 10,2% con H_2SO_4 .

5.3.3.2. Análisis del DOE

A continuación, se presenta el análisis de los DOE según los resultados de recuperación obtenidos con HNO_3 y H_2SO_4 (tabla 5.14). Mostrando, el desarrollo de la matriz que refleja la estructura del DOE a través del método *Doolittle* abreviado, de acuerdo a las variables, X_1 (A: razón sólido-líquido), X_2 (B: concentración de ácido) y X_3 (C: temperatura) e interacciones X_4 (X_1X_2), X_5

(X_1X_3), X_6 (X_2X_3) y X_7 ($X_1X_2X_3$) (Tabla 5.14 y Anexo G) y los contrastes de estas con los resultados experimentales (anexo xx), obteniéndose el modelo matemático respectivo y el ANOVA de este, que valida o rechaza la expresión.

Tabla 5.14. Estructura ampliada del DOE para la recuperación de lantánidos con HNO_3 .

. T	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
[1]	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
A	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
AB	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
C	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
AC	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
BC	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
ABC	1	1	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
AB	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
C	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

5.3.3.2.1. Análisis de la recuperación de lantánidos con HNO_3

Su desarrollo se presenta en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15. Desarrollo de la matriz del DOE para la recuperación de lantánidos con HNO_3 .

B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	R	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	125,43	
-1	11	1	-1	1	-1	1	-3	-3,59	
1	1	11	-3	-1	1	-1	-1	-1,85	
-1	-1	.3	11	1	-1	1	1	-30,93	
1	1	-1	1	11	-3	-1	-1	4,49	
-1	-1	1	-1	-3	11	1	1	-8,11	
-3	1	-1	1	-1	1	11	-1	-26,05	
1	-1	-1	1	-1	1	-1	11	13,97	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	125,43	a
1.00	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,27	0,09	11,40	b
	10,91	1,09	-1,09	1,09	-1,09	0,73	-2,91	7,81	c
	1.00	0,10	-0,10	0,10	-0,10	0,07	-0,27	0,72	d
		10,80	-2,80	-1,20	1,20	-0,80	-0,80	-14,03	e
		1,00	-0,26	-0,11	0,11	-0,07	-0,07	-1,30	f
			10,07	0,89	-0,89	0,59	0,59	-22,38	g
			1,00	0,09	-0,09	0,06	0,06	-2,22	h
				10,59	-2,59	-0,94	-0,94	-7,28	i
				1,00	-0,24	-0,09	-0,09	-0,69	j
					9,96	0,71	0,71	1,88	k
					1,00	0,07	0,07	0,19	l
						9,90	-0,76	7,13	m
						1,00	-0,08	0,72	n
							9,85	4,70	o
							1,00	0,48	p

Modelo de recuperación de lantánidos con HNO_3

Por medio de la regresión lineal de la matriz triangular superior unitaria resultante, se obtienen los coeficientes B_0 , B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 , B_6 y B_7 del modelo matemático (ecuación 21), los cuales indican

los efectos que las variables e interacciones tienen en la recuperación de lantánidos (aumentar o disminuir) en función al nivel en que se emplean en cada tratamiento, bajo (-1) o alto (+1).

$$Y = (11,67 + 0,82A - 1,86B - 2,24C - 0,55AB + 0,10AC + 0,76BC + 0,48ABC \pm \epsilon)\% \quad (21)$$

Esta muestra a B_0 , es decir, valor promedio constante en todos los tratamientos aportando 11,67% de los elementos a las soluciones. La temperatura (C) corresponde a la variable de mayor influencia en la recuperación (B_3 : -2,24%), seguido sucesivamente por B (B_2 : -1,86%), A (B_1 : 0,82%), BC (B_6 : 0,76%), AB (B_4 : -0,55%), ABC (B_7 : 0,48%) y AC (B_5 : 0,10%). Aquellas negativas (B_3 y B_2) a diferencia de las positivas, indican que a medida que aumenta el nivel en que se aplica, la recuperación total disminuye en esa proporción.

ANOVA del modelo de recuperación de lantánidos con HNO_3

Según las relaciones presentadas en la tabla 2.6, a partir de los términos (a_{19} , b_{19} , c_{19} , d_{19} , e_{19} , f_{19} , g_{19} , h_{19} , i_{19} , j_{19} , k_{19} , l_{19} , m_{19} , n_{19} , o_{19} , p_{19}) obtenidos del desarrollo del método *Doolittle*, se establece la tabla ANOVA (Tabla 5.16). Esta muestra que el modelo explica el 99,94% las variaciones de los datos respecto al promedio de los tratamientos. Indicando que los resultados de la regresión se adecuan en dicho porcentaje a los resultados experimentales.

Tabla 5.16. ANOVA de recuperación de lantánidos con HNO_3 .

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	F	$F_{\alpha,05}$
$\sum Y_i^2$	1.517,43	11	137,95		
Debido a B_0	1.430,24	1	1.430,24		
Debido a B_1	5,60	1	5,60	6,33	18,5
Debido a B_2	18,24	1	18,24	20,64	18,5
Debido a B_3	49,74	1	49,74	56,31	18,5
Debido a B_4	5,00	1	5,00	5,66	18,5
Debido a B_5	0,35	1	0,35	0,40	18,5
Debido a B_6	5,14	1	5,14	5,82	18,5
Debido a B_7	2,24	1	2,24	2,53	18,5
Residuo	0,88	3	0,29	0,33	18,5
Desajuste	0,88	1	0,88	1,00	18,5
Error experimental	1,77	2	0,88	R^2	99,94%

También, se identifica que la temperatura (C) y la concentración ácida (B) son factores significativos en la recuperación, es decir, que tienen un efecto mayor a la variación aleatoria esperada, ya que, de acuerdo a la prueba de Fisher, solo F debido a B_3 (56,31) y B_2 (20,64) son superiores al F_α (18,5). Por su parte, F debido a B_1 , B_4 , B_5 , B_6 , B_7 son inferiores a F_α , lo que indica que sus efectos no son significativos en la recuperación de lantánidos.

5.3.3.2.2. Análisis de la recuperación de lantánidos con H₂SO₄

Su desarrollo se presenta en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17. Desarrollo de la matriz del DOE para la recuperación de lantánidos con H₂SO₄

B ₀	B _A	B _B	B _C	B _{AB}	B _{AC}	B _{BC}	B _{ABC}	R	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	51,65	1
-1	11	1	-1	1	-1	1	-3	-6,95	2
1	1	11	-3	-1	1	-1	-1	-15,45	3
-1	-1	.3	11	1	-1	1	1	-26,03	4
1	1	-1	1	11	-3	-1	-1	-12,29	5
-1	-1	1	-1	-3	11	1	1	4,89	6
-3	1	-1	1	-1	1	11	-1	-10,17	7
1	-1	-1	1	-1	1	-1	11	14,35	8
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	51,65	a
1,00	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,27	0,09	4,70	b
	10,91	1,09	-1,09	1,09	-1,09	0,73	-2,91	-2,25	c
	1,00	0,10	-0,10	0,10	-0,10	0,07	-0,27	-0,21	d
		10,80	-2,80	-1,20	1,20	-0,80	-0,80	-19,92	e
		1,00	-0,26	-0,11	0,11	-0,07	-0,07	-1,84	f
			10,07	0,89	-0,89	0,59	0,59	-26,72	g
			1,00	0,09	-0,09	0,06	0,06	-2,65	h
				10,59	-2,59	-0,94	-0,94	-16,62	i
				1,00	-0,24	-0,09	-0,09	-1,57	j
					9,96	0,71	0,71	5,15	k
					1,00	0,07	0,07	0,52	l
						9,90	-0,76	2,32	m
						1,00	-0,08	0,23	n
							9,85	6,72	o
							1,00	0,76	p

Modelo de recuperación de lantánidos con H₂SO₄

Por medio de la regresión lineal de la matriz triangular superior unitaria resultante, se obtienen los coeficientes B₀, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ y B₇ del modelo matemático (ecuación 22) que indican los efectos que las variables e interacciones tienen en la recuperación de lantánidos (aumentar o disminuir) en función al nivel en que se emplean en cada tratamiento, bajo (-1) o alto (+1).

$$Y = (4,89 + 0,27A - 2,55B - 2,63C - 1,37AB + 0,44AC + 0,19BC + 0,76ABC \pm \varepsilon)\% \quad (22)$$

Esta muestra a B₀, es decir, valor promedio constante en todos los tratamientos aportando 4,89% de los elementos a las soluciones. La temperatura (C) corresponde a la variable de mayor influencia en la recuperación (B₃: -2,63%), seguido sucesivamente por B (B₂: -2,55%), AB (B₄: -1,37%), ABC (B₇: 0,76%), AC (B₅: 0,44%), A (B₁: 0,27%) y BC (B₆: 0,19%). Aquellas negativas (B₃ y B₂) a diferencia de las positivas, indican que a medida que aumenta el nivel en que se aplica, la recuperación total disminuye en esa proporción.

ANOVA del modelo de recuperación de lantánidos con HNO₃

Según las relaciones presentadas en la tabla 2.6, a partir de los términos (a_{19} , b_{19} , c_{19} , d_{19} , e_{19} , f_{19} , g_{19} , h_{19} , i_{19} , j_{19} , k_{19} , l_{19} , m_{19} , n_{19} , o_{19} , p_{19}) obtenidos del desarrollo del método Doolittle para la recuperación de lantánidos, se establece la tabla ANOVA (Tabla 5.18). Según esta, el modelo propuesto explica el 99,93% las variaciones de los datos respecto al promedio de todos los tratamientos. Indicando que los resultados en función a la regresión se adecuan en dicho porcentaje a los resultados experimentales.

Tabla 5.18 ANOVA de la recuperación de lantánidos con H₂SO₄.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	F	F $_{\alpha,05}$
$\sum Y_i^2$	385,88	11	35,08		
Debido a B ₀	242,52	1	242,52		
Debido a B ₁	0,54	1	0,54	1,88	18,5
Debido a B ₂	36,74	1	36,74	127,40	18,5
Debido a B ₃	70,89	1	70,89	245,82	18,5
Debido a B ₄	26,07	1	26,07	90,41	18,5
Debido a B ₅	2,67	1	2,67	9,25	18,5
Debido a B ₆	0,47	1	0,47	1,62	18,5
Debido a B ₇	5,69	1	5,69	17,72	18,5
Residuo	0,29	3	0,10	0,33	18,5
Desajuste	0,29	1	0,29	1,00	18,5
Error experimental	0,58	2	0,29	R²	99,93%

Se identifica que la temperatura (C), la concentración ácida (B) y la interacción entre la razón sólido-líquido y la concentración ácida (AB) son factores significativos en la recuperación de lantánidos, es decir, que tienen un efecto mayor en la variación aleatoria esperada, ya que F debido a B₃ (245,82), B₂ (127,40) y B₄ (90,41) son superiores al F $_{\alpha}$ (18,5). Por su parte, F debido a B₁, B₅, B₆ y B₇ son inferiores a F $_{\alpha}$, lo que indica que sus efectos no son significativos en la recuperación de lantánidos.

5.3.3.2.3. Análisis de recuperación de Nd con HNO₃

Su desarrollo se presenta en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Desarrollo de la matriz del DOE para la recuperación de Nd con HNO₃.

B ₀	B _A	B _B	B _C	B _{AB}	B _{AC}	B _{BC}	B _{ABC}	R	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	51,65	
-1	11	1	-1	1	-1	1	-3	-6,95	
1	1	11	-3	-1	1	-1	-1	-15,45	
-1	-1	.3	11	1	-1	1	1	-26,03	
1	1	-1	1	11	-3	-1	-1	-12,29	
-1	-1	1	-1	-3	11	1	1	4,89	
-3	1	-1	1	-1	1	11	-1	-10,17	
1	-1	-1	1	-1	1	-1	11	14,35	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	159,3	a
1,00	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,27	0,09	14,48	b
	10,91	1,09	-1,09	1,09	-1,09	0,73	-2,91	17,23	c
	1,00	0,10	-0,10	0,10	-0,10	0,07	-0,27	1,75	d
		10,80	-2,80	-1,20	1,20	-0,80	-0,80	-19,78	e
		1,00	-0,26	-0,11	0,11	-0,07	-0,07	-1,81	f
			10,07	0,89	-0,89	0,59	0,59	-23,81	g
			1,00	0,09	-0,09	0,06	0,06	-2,36	h
				10,59	-2,59	-0,94	-0,94	-7,19	i
				1,00	-0,24	-0,09	-0,09	-0,68	j
					9,96	0,71	0,71	4,27	k
					1,00	0,07	0,07	0,43	l
						9,90	-0,76	4,23	m
						1,00	-0,08	0,43	n
							9,85	0,86	o
							1,00	0,09	p

Modelo de recuperación de Nd con HNO₃

Por medio de la regresión lineal de la matriz triangular superior unitaria resultante, se obtienen los coeficientes B₀, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ y B₇ del modelo matemático (ecuación 23) que indican los efectos que las variables e interacciones tienen en la recuperación de lantánidos (aumentar o disminuir) en función al nivel en que se emplean en cada tratamiento, bajo (-1) o alto (+1).

$$Y = (14,81 + 1,86A - 1,94B - 2,31C - 0,54AB + 0,39AC + 0,44BC + 0,08ABC \pm \varepsilon)\% \quad (23)$$

Esta muestra a B₀, es decir, valor promedio constante en todos los tratamientos aportando 14,81% de los elementos a las soluciones. La temperatura (C) corresponde a la variable de mayor influencia en la recuperación (B₃: -2,31%), seguido sucesivamente por B (B₂: -1,94%), A (B₁: 1,86%), AB (B₄: -0,54%), AC (B₅: 0,39%), BC (B₆: 0,44%) y ABC (B₇: 0,08%). Aquellas negativas (B₃ y B₂) a diferencia de las positivas, indican que a medida que aumenta el nivel en que se aplica, la recuperación total disminuye en esa proporción.

ANOVA del modelo de recuperación de lantánidos con H₂SO₄

Según las relaciones presentadas en la tabla 2.6, a partir de los términos (a₁₉, b₁₉, c₁₉, d₁₉, e₁₉, f₁₉, g₁₉, h₁₉, i₁₉, j₁₉, k₁₉, l₁₉, m₁₉, n₁₉, o₁₉, p₁₉) obtenidos del desarrollo del método Doolittle para la recuperación de Nd, se establece la tabla ANOVA (Tabla 5.20). Según esta, el modelo propuesto explica el 99,91% las variaciones de los datos respecto al promedio de todos los tratamientos. Indicando que los resultados en función a la regresión se adecuan en dicho porcentaje a los resultados experimentales.

Tabla 5.20. ANOVA de recuperación de Nd con HNO₃.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	F	F _{α,0,05}
∑ Yi ²	2.427,39	11	220,67		
Debido a B ₀	2.306,95	1	2.306,95		
Debido a B ₁	30,20	1	30,20	13,85	18,5
Debido a B ₂	35,87	1	35,87	16,45	18,5
Debido a B ₃	56,26	1	56,26	25,81	18,5
Debido a B ₄	4,88	1	4,88	2,24	18,5
Debido a B ₅	1,84	1	1,84	0,84	18,5
Debido a B ₆	1,80	1	1,80	0,82	18,5
Debido a B ₇	0,08	1	0,08	0,03	18,5
Residuo	2,18	3	0,73	0,33	18,5
Desajuste	2,18	1	2,18	1,00	18,5
Error experimental	4,36	2	2,18	R²	99,91%

Se identifica que la temperatura (C) y la concentración ácida (B) son factores significativos en la recuperación de lantánidos, es decir, que tienen un efecto mayor a la variación aleatoria esperada, ya que, de acuerdo a la prueba de Fisher para cada una, solo F debido a B₃ (25,81) es superior al F_α (18,5). Por su parte, F debido a B₁, B₂, B₄, B₅, B₆, B₇ son inferiores a F_α, lo que indica que sus efectos no son significativos en la recuperación de lantánidos.

5.3.3.2.4. Análisis de recuperación de Nd con H₂SO₄

Su desarrollo se presenta en la Tabla 5.21.

Tabla 5.21. Desarrollo de la matriz del DOE para la recuperación de Nd con H₂SO₄.

B ₀	B _A	B _B	B _C	B _{AB}	B _{AC}	B _{BC}	B _{ABC}	R	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	67,9	
-1	11	1	-1	1	-1	1	-3	-4,1	
1	1	11	-3	-1	1	-1	-1	-16,1	
-1	-1	.3	11	1	-1	1	1	-36,1	
1	1	-1	1	11	-3	-1	-1	-16,1	
-1	-1	1	-1	-3	11	1	1	6,7	
-3	1	-1	1	-1	1	11	-1	-15,7	
1	-1	-1	1	-1	1	-1	11	13,5	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	67,9	a
1,00	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,27	0,09	6,17	b
	10,91	1,09	-1,09	1,09	-1,09	0,73	-2,91	2,07	c
	1,00	0,10	-0,10	0,10	-0,10	0,07	-0,27	0,19	d
		10,80	-2,80	-1,20	1,20	-0,80	-0,80	-22,48	e
		1,00	-0,26	-0,11	0,11	-0,07	-0,07	-2,08	f
			10,07	0,89	-0,89	0,59	0,59	-35,55	g
			1,00	0,09	-0,09	0,06	0,06	-3,53	h
				10,59	-2,59	-0,94	-0,94	-21,84	i
				1,00	-0,24	-0,09	-0,09	-2,06	j
					9,96	0,71	0,71	7,10	k
					1,00	0,07	0,07	0,71	l
						9,90	-0,76	0,66	m
						1,00	-0,08	0,07	n
							9,85	5,91	o
							1,00	0,60	p

Modelo de recuperación de Nd con H₂SO₄

Por medio de la regresión lineal de la matriz triangular superior unitaria resultante, se obtienen los coeficientes B₀, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ y B₇ del modelo matemático (ecuación 24) que indican los efectos que las variables e interacciones tienen en la recuperación de lantánidos (aumentar o disminuir) en función al nivel en que se emplean en cada tratamiento, bajo (-1) o alto (+1).

$$Y = (6,41 + 0,58A - 3,18B - 3,35C - 1,84AB + 0,66AC + 0,11BC + 0,6ABC \pm \varepsilon)\% \quad (24)$$

Esta muestra a B₀, es decir, valor promedio constante en todos los tratamientos aportando 6,41% de los elementos a las soluciones. La temperatura (C) corresponde a la variable de mayor influencia en la recuperación (B₃: -3,35%), seguido sucesivamente por B (B₂: -3,18%), AB (B₄: -1,84%), AC (B₅: 0,66%), ABC (B₇: 0,60%), A (B₁: 0,58%) y BC (B₆: 0,11%). Aquellas negativas (B₃ y B₂) a diferencia de las positivas, indican que a medida que aumenta el nivel en que se aplica, la recuperación total disminuye en esa proporción.

ANOVA del modelo de recuperación de lantánidos con HNO₃

Según las relaciones presentadas en la tabla 2.6, a partir de los términos (a_{19} , b_{19} , c_{19} , d_{19} , e_{19} , f_{19} , g_{19} , h_{19} , i_{19} , j_{19} , k_{19} , l_{19} , m_{19} , n_{19} , o_{19} , p_{19}) obtenidos del desarrollo del método Doolittle para la recuperación de Nd, se establece la tabla ANOVA (Tabla 5.22). Según esta, el modelo propuesto explica el 99,93% las variaciones de los datos respecto al promedio de todos los tratamientos. Indicando que los resultados en función a la regresión se adecuan en dicho porcentaje a los resultados experimentales.

Tabla 5.22 ANOVA de la recuperación de Nd con H₂SO₄.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	F	F $_{\alpha,05}$
$\sum Y_i^2$	645,93	11	58,72		
Debido a B ₀	419,13	1	419,13		
Debido a B ₁	0,39	1	0,39	0,84	18,5
Debido a B ₂	46,79	1	46,79	99,56	18,5
Debido a B ₃	125,44	1	125,44	266,89	18,5
Debido a B ₄	45,05	1	45,05	95,86	18,5
Debido a B ₅	5,07	1	5,07	10,78	18,5
Debido a B ₆	0,04	1	0,04	0,09	18,5
Debido a B ₇	3,54	1	3,54	7,54	18,5
Residuo	0,47	3	0,16	0,33	18,5
Desajuste	0,47	1	0,47	1,00	18,5
Error experimental	0,94	2	0,47	R²	99,93%

Se identifica que la temperatura (C), la concentración ácida (B) y la interacción entre la razón sólido-líquido y la concentración ácida (AB) son factores significativos en la recuperación de lantánidos, es decir, que tienen un efecto mayor a la variación aleatoria esperada, ya que F debido a B₃ (266,89), B₂ (99,56) y B₄ (95,86) son superiores al F $_{\alpha}$ (18,5). Por su parte, F debido a B₁, B₅, B₆ y B₇ son inferiores a F $_{\alpha}$, lo que indica que sus efectos no son significativos en la recuperación de lantánidos.

5.3.3.2.5. Análisis de recuperación de Dy con HNO₃

Su desarrollo se presenta en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23. Desarrollo de la matriz del DOE para la recuperación de Dy con HNO₃.

B ₀	B _A	B _B	B _C	B _{AB}	B _{AC}	B _{BC}	B _{ABC}	R	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	65,0	
-1	11	1	-1	1	-1	1	-3	-20,2	
1	1	11	-3	-1	1	-1	-1	-31,8	
-1	-1	.3	11	1	-1	1	1	-37,6	
1	1	-1	1	11	-3	-1	-1	-13	
-1	-1	1	-1	-3	11	1	1	-7,2	
-3	1	-1	1	-1	1	11	-1	4,4	
1	-1	-1	1	-1	1	-1	11	40,4	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	65	a
1,00	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,27	0,09	5,91	b
	10,91	1,09	-1,09	1,09	-1,09	0,73	-2,91	-14,29	c
	1,00	0,10	-0,10	0,10	-0,10	0,07	-0,27	-1,31	d
		10,80	-2,80	-1,20	1,20	-0,80	-0,80	-36,28	e
		1,00	-0,26	-0,11	0,11	-0,07	-0,07	-3,36	f
			10,07	0,89	-0,89	0,59	0,59	-42,53	g
			1,00	0,09	-0,09	0,06	0,06	-4,22	h
				10,59	-2,59	-0,94	-0,94	-17,76	i
				1,00	-0,24	-0,09	-0,09	-1,68	j
					9,96	0,71	0,71	-6,78	k
					1,00	0,07	0,07	-0,68	l
						9,90	-0,76	21,80	m
						1,00	-0,08	2,20	n
							9,85	31,08	o
							1,00	3,16	p

Modelo de recuperación de Dy con HNO₃

Por medio de la regresión lineal de la matriz triangular superior unitaria resultante, se obtienen los coeficientes B₀, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ y B₇ del modelo matemático (ecuación 25) que indican los efectos que las variables e interacciones tienen en la recuperación de lantánidos (aumentar o disminuir) en función al nivel en que se emplean en cada tratamiento, bajo (-1) o alto (+1).

$$Y = (6,23 - 1,08A - 4,15B - 4,52C - 1,44AB - 0,63AC + 2,44BC + 3,15ABC \pm \varepsilon)\% \quad (25)$$

Esta muestra a B₀, es decir, valor promedio constante en todos los tratamientos aportando 6,23% de los elementos a las soluciones. La temperatura (C) corresponde a la variable de mayor influencia en la recuperación (B₃: -4.52%), seguido sucesivamente por B (B₂: -4,15%), ABC (B₇: 3,15%), BC (B₆: 2,44%), AB (B₄: -1,44%), A (B₁: -1,08%) y AC (B₅: -0,63%). Aquellas negativas (B₃ y B₂) a diferencia de las positivas, indican que a medida que aumenta el nivel en que se aplica, la recuperación total disminuye en esa proporción.

ANOVA del modelo de recuperación de Dy con HNO₃

Según las relaciones presentadas en la tabla 2.6, a partir de los términos (a_{19} , b_{19} , c_{19} , d_{19} , e_{19} , f_{19} , g_{19} , h_{19} , i_{19} , j_{19} , k_{19} , l_{19} , m_{19} , n_{19} , o_{19} , p_{19}) obtenidos del desarrollo del método Doolittle para la recuperación de Dy, se establece la tabla ANOVA (Tabla 5.24). Según esta, el modelo propuesto explica el 99,95% las variaciones de los datos respecto al promedio de todos los tratamientos. Indicando que los resultados en función a la regresión se adecuan en dicho porcentaje a los resultados experimentales.

Tabla 5.24. ANOVA de recuperación de Dy con HNO₃.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	F	F $_{\alpha,0,5}$
$\sum Y_i^2$	885,16	11	80,47		
Debido a B ₀	384,09	1	384,09		
Debido a B ₁	18,72	1	18,72	38,60	18,5
Debido a B ₂	121,87	1	121,87	251,29	18,5
Debido a B ₃	179,52	1	179,52	370,14	18,5
Debido a B ₄	29,79	1	29,79	61,41	18,5
Debido a B ₅	4,62	1	4,62	9,53	18,5
Debido a B ₆	47,98	1	47,98	98,93	18,5
Debido a B ₇	98,09	1	98,09	202,24	18,5
Residuo	0,49	3	0,16	0,33	18,5
Desajuste	0,48	1	0,48	1,00	18,5
Error experimental	0,97	2	0,49	R ²	99,95%

Se identifica que todas las variables son significativas en la recuperación de Dy, al igual que las interacciones entre ellas, exceptuando la combinación entre la razón sólido-líquido y la concentración ácida (AB), es decir, que tienen un efecto mayor a la variación aleatoria esperada, ya que, de acuerdo a la prueba de Fisher para cada una, F debido a B₃ (370,14), B₂ (251,29), B₇ (202,24), B₆ (98,93), B₄ (61,41), B₁ (36,80), son superior al F $_{\alpha}$ (18,5). Por su parte, F debido a B₄ es inferior a F $_{\alpha}$, lo que indica que sus efectos no son significativos en la recuperación de lantánidos.

5.3.3.2.6. Análisis de recuperación de Dy con H₂SO₄

Su desarrollo se presenta en la Tabla 5.25.

Tabla 5.25. Desarrollo de la matriz del DOE para la recuperación de Dy con H₂SO₄

B ₀	B _A	B _B	B _C	B _{AB}	B _{AC}	B _{BC}	B _{ABC}		
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	62,7	
-1	11	1	-1	1	-1	1	-3	-25,9	
1	1	11	-3	-1	1	-1	-1	-24,3	
-1	-1	.3	11	1	-1	1	1	-42,1	
1	1	-1	1	11	-3	-1	-1	-12,5	
-1	-1	1	-1	-3	11	1	1	5,3	
-3	1	-1	1	-1	1	11	-1	3,7	
1	-1	-1	1	-1	1	-1	11	33,1	
11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	62,7	a
1,00	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,27	0,09	5,70	b
	10,91	1,09	-1,09	1,09	-1,09	0,73	-2,91	-20,20	c
	1,00	0,10	-0,10	0,10	-0,10	0,07	-0,27	-1,85	d
		10,80	-2,80	-1,20	1,20	-0,80	-0,80	-27,98	e
		1,00	-0,26	-0,11	0,11	-0,07	-0,07	-2,59	f
			10,07	0,89	-0,89	0,59	0,59	-45,67	g
			1,00	0,09	-0,09	0,06	0,06	-4,53	h
				10,59	-2,59	-0,94	-0,94	-15,26	i
				1,00	-0,24	-0,09	-0,09	-1,44	j
					9,96	0,71	0,71	4,33	k
					1,00	0,07	0,07	0,43	l
						9,90	-0,76	22,58	m
						1,00	-0,08	2,29	n
							9,85	21,10	o
							1,00	2,13	p

Modelo de recuperación de Dy con H₂SO₄

Por medio de la regresión lineal de la matriz triangular superior unitaria resultante, se obtienen los coeficientes B₀, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ y B₇ del modelo matemático (ecuación 26) que indican los efectos que las variables e interacciones tienen en la recuperación de lantánidos (aumentar o disminuir) en función al nivel en que se emplean en cada tratamiento, bajo (-1) o alto (+1).

$$Y = (5,99 - 1,39A - 3,59B - 4,71C - 1,01AB + 0,11AC + 2,31BC + 2,29ABC \pm \varepsilon \quad (26)$$

Esta muestra a B₀, es decir, valor promedio constante en todos los tratamientos aportando 5,99% de los elementos a las soluciones. La temperatura (C) corresponde a la variable de mayor influencia en la recuperación (B₃: -4,52%), seguido sucesivamente por B (B₂: -3,59%), BC (B₆: 2,31%), ABC (B₇: 2,29%), A (B₁: -1,39%), AB (B₄: -1,01%) y AC (B₅: 0,11%). Aquellas negativas a diferencia de las positivas, indican que a medida que aumenta el nivel en que se aplica, la recuperación total disminuye en esa proporción.

ANOVA del modelo de recuperación de Dy con H₂SO₄

Según las relaciones presentadas en la tabla 2.6, a partir de los términos (a₁₉, b₁₉, c₁₉, d₁₉, e₁₉, f₁₉, g₁₉, h₁₉, i₁₉, j₁₉, k₁₉, l₁₉, m₁₉, n₁₉, o₁₉, p₁₉) obtenidos del desarrollo del método Doolittle para la recuperación de Dy, se establece la tabla ANOVA (Tabla 5.26). Según esta, el modelo propuesto explica el 99,90% las variaciones de los datos respecto al promedio de todos los tratamientos. Indicando que los resultados en función a la regresión se adecuan en dicho porcentaje a los resultados experimentales.

Tabla 5.26. ANOVA de recuperación de Dy con H₂SO₄.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	F	F _{α,0,5}
∑ Yi ²	795,75	11	72,34		
Debido a B ₀	357,39	1	357,39		
Debido a B ₁	37,40	1	37,40	47,65	18,5
Debido a B ₂	72,49	1	72,49	92,34	18,5
Debido a B ₃	207,08	1	207,08	263,79	18,5
Debido a B ₄	21,99	1	21,99	28,01	18,5
Debido a B ₅	1,88	1	1,88	2,40	18,5
Debido a B ₆	51,80	1	44,93	65,99	18,5
Debido a B ₇	44,93	1	51,80	57,23	18,5
Residuo	0,78	3	0,26	0,33	18,5
Desajuste	0,79	1	0,79	1,00	18,5
Error experimental	1,57	2	0,79	R ²	99,90%

También, se identifica que todas las variables son significativas en la recuperación de Dy, al igual que las interacciones entre ellas, exceptuando la combinación entre la razón sólido-líquido y la concentración ácida (AB), es decir, que tienen un efecto mayor a la variación aleatoria esperada, ya que, de acuerdo a la prueba de Fisher para cada una, F debido a B₃ (263,79), B₂ (92,34), B₆ (65,99), B₇ (57,23), B₁ (47,65), B₄ (28,01), son superior al F_α (18,5). Por su parte, F debido a B₅ es inferior a F_α, lo que indica que su efecto no es significativo en la recuperación de lantánidos.

6. DISCUSIONES

6.1. Depósitos naturales

Gmelin *et al.* (1984) y Weng *et al.* (2013) sistematizan y proponen una clasificación para los depósitos de minerales de REE a nivel mundial, clasificándolos según su origen. Donde los principales y con leyes más alta se disponen en rocas carbonatíticas (leyes entre 75% y 100% de REE) como Bayan Obo en China y Mountain Pass en USA y rocas alcalinas (leyes de 0.5% - 1.6% de REE) como Lovozero en Rusia. En rocas calcoalcalinas se han reconocido en pegmatitas, riolitas y rocas afectas por alteración hidrotermal en depósitos de tipo IOCG y Skarn como los casos de Olympic Dam en, Kiruna en Noruega, Round Top en Texas, USA, entre otros. Sin embargo, las leyes en estos son más bajas, variando entre 0.04% a 0.75%. Todos estos concentran mayoritariamente LREE en minerales como bastnasita, loparita, apatito y monacita. Por último, existen también depósitos formados por la acción de la meteorización y transporte. De estos se tienen a los depósitos tipo placer que concentran minerales pesados como la xenotima, allanita, monacita con leyes bajas (entre 0.03% y 0.1%) de REE y a los depósitos de arcillas adsorbentes con leyes entre 0.05% a 0.8% de REE, como los de las provincias de Jiangxi y Hunan en China. Estos últimos desatacan sobre el resto, debido a que, de acuerdo a Voncken (2016) son la principal fuente de HREE.

En Chile, han sido identificados prospectos de tierras raras, que responden a las categorías de clasificación establecidas por los autores antes mencionados, teniendo en común su origen y leyes. Por una parte, se tiene a los prospectos Cerro Carmen, Sierra Áspera y Veracruz en la región de Atacama, los que corresponden a depósitos hidrotermales (skarn) cuyas leyes de REE fluctúan entre 0.38% y 1.03% y están enriquecidos en LREE (Ce, Nd, La) según lo informado por Fortín (2000). Sus leyes son similares, incluso superiores a los de las rocas calcoalcalinas en el resto del mundo, esto puede ser atribuido a que la alteración hidrotermal que sufrió la roca se asocia a un metasomatismo alcalino que liberó la carga metálica. Por otra parte, en la región del Biobío se tiene un depósito de arcillas adsorbentes, donde las leyes de REE (0.05% - 0.3%) varían en los rangos de los del mismo tipo en China, y al igual que estos concentran una gran proporción (> 40%) de HREE.

Los estudios de Fortín y Alarcón (1996), identifican otras zonas en las regiones de Atacama y Coquimbo con características idénticas a la de los prospectos Cerro Carmen, Sierra Áspera y

Veracruz con concentraciones elevadas de REE (0.04% a 3.9%), que debiesen ser investigadas con más detalle, estimando sus recursos y delimitando la zona mineralizada.

En lo referente a las anomalías geoquímicas de sedimentos activos reportadas por Astudillo *et al.* (2014) y Baeza *et al.* (2014) en el norte grande del país y las anomalías de sedimentos fluviales en la región del Biobío reportada por Carvajal, 2018. Las concentraciones de REE alcanzan valores entre 0.03% y 0.08% y son atribuidos a la acumulación de minerales densos como la xenotima, monacita, allanita y apatito, esta información si bien, no informa un depósito propiamente tal, si hace alusión a la posible existencia de un depósito de tipo placer con leyes y mineralogías similares a los de este tipo en el mundo en estas zonas.

6.2. Depósitos de Relave

La importancia de conocer los minerales presentes en el material de relave, radica en saber precisamente en qué fases mineralógicas se encuentran los elementos de interés, para así definir tecnologías de procesamiento y concentración que permitan recuperarlas. Para realizar la caracterización mineral, Triviño (2018), Aracena & Triviño (2019) y Medina *et al.* (2019) sugieren utilizar distintas metodologías de análisis (lupa binocular, microscopio petrográfico, DRX, Microscopio electrónico de barrido, QUEMSCAN y/o microsonda). Debido a los altos costos que implica realizar un análisis mineral completo mediante estas técnicas, Aracena & Triviño (2019), propone como guía de identificación mineral, el uso de la composición química del relave para establecer relaciones entre los elementos de los minerales.

En el presente estudio, la matriz de Pearson para los datos químicos del relave Bellavista muestra correlaciones excelentes ($IC > 0,85$) entre las REE y Ti, Th y Al, muy buenas ($0,7 < IC < 0,85$) con el P y V y buenas ($0,5 < IC < 0,7$) con Mg, Cd, Na y K. Estos elementos se asocian a silicatos y aluminosilicatos (actinolita, diópsido, nimita, titanita, feldespatos, granate, turmalina y arcillas), fosfatos (hotsonita, apatito y monacita), carbonatos (hidrotaicita y lantanita) y óxidos (malenovanadita, espinela y titanomagnetita) presentes en el depósito. Clark (1984) y Randive *et al.* (2014) informan la similitud entre el radió iónico y carga de las REE con Ca, Mg, Th, Ti, Al, V y Cd, lo que permite sustituciones entre ellos en los minerales. Triviño (2018) y Aracena & Triviño (2019) destacan en sus estudios de relaves chilenos la asociación de las REE con el Al y P, y las relacionan a apatitos y arcillas presentes, lo que concordaría con los resultados presentados en este trabajo.

Por último, Fortín y Alarcón (1996) en la exploración por REE en Chile reconocen a la titanita, titanomagnetita y turmalina como especies que pueden estar enriquecidas en ellas, por lo que estos, en el relave, podrían ser minerales portadores.

No hay literatura que informe la presencia de REE relacionada a los minerales reconocidos en el relave Bellavista, sin embargo, las especies no pueden ser descartadas como posibles fuentes de estas, debido a la sustitución que puede darse entre las REE y los elementos en ellos (Ca, Th, Mg, Al, Cd y V). Se recomienda seguir estudiando la relación de las REE en estos minerales. Conocer la proporción en que se encuentran y hacer análisis estadísticos con ellos permitiría corroborar y acotar los resultados obtenidos en este trabajo.

6.3. Separación física e incidencia en a la distribución de concentración De REE

El trabajo de Orrego (2000), expone que las REE se concentran principalmente en la fracción no magnética pesada de los minerales de los prospectos Cerro Carmen, Sierra Áspera y Veracruz en la región de Atacama. Mediante separación magnética y gravitacional logra aumentar la concentración de estos elementos en promedio por sobre el 60% de la concentración del mineral no tratado. Los resultados obtenidos en este estudio, si bien corresponden a otra matriz (relave) y a otra zona geográfica, igual muestran una mayor concentración de REE en la fracción no magnética y pesada de los minerales del relave Bellavista. En relación al material no separado, sus leyes aumentan un 16% para los lantánidos totales y un 30% y 20% para el Nd y Dy respectivamente. Sin embargo, a diferencia del estudio de Orrego (2000) en que la fracción magnética reduce su concentración de REE cerca de un 90%, la fracción magnética del relave mantiene concentraciones elevadas, disminuyendo en 21% en relación al material inicial. Lo mismo ocurre en la fracción no magnética liviana, en la cual la concentración aumenta levemente (1%) en relación a la muestra sin separar.

Los resultados obtenidos, si bien evidencian que hay un predominio de REE en la fracción no magnética pesada en los depósitos del relave, el resto de las fracciones conservan concentraciones altas, por lo que es necesario e importante estudiar cómo se comportan estas frente a los reactivos empleados para la lixiviación del material.

6.4. Pruebas ISO-pH

Las pruebas de ISO-pH permiten determinar el consumo de ácido por el material lixiviado. No existe literatura que informe una cifra exacta de cuanto ácido se utiliza para lixiviar minerales, debido a que dependerá de los que estén presentes. La recuperación de metales desde pasivos mineros, como es el caso de los relaves, es un área nueva, que está en desarrollo (CAMCHAL, 2015). Peelman *et al.* (2016) estipula que el consumo de ácido a partir de estos debe ser mayor, debido a que corresponde principalmente a minerales de ganga. Gupta & Krishnamurthy (2005) informa que el consumo de ácido empleado en la minería clásica (depósitos en carbonatitas y de rocas alcalinas) de REE, varían entre 60 Kg $_{[H+]}$ /t 140 Kg $_{[H+]}$ /t de mineral, dependiendo del ácido empleado. Por su parte Orrego (2000), a partir del material de los prospectos ubicados en el sector El Salado, en la región de Atacama, obtiene consumos entre 48 - 150 Kg/t de mineral lixiviado con HCl y H₂SO₄.

Los resultados de consumo de ácido por el material del relave Bellavista son de 76,6 Kg/t de relave con H₂SO₄ y 103,9 Kg/t de relave con HNO₃, valores que están en los rangos de consumo por los minerales de REE procesados industrialmente, al igual que por el mineral de REE nacional (davidita). La diferencia entre ambos ácidos, mayor para el nítrico que el sulfúrico, hace relación a la naturaleza de cada ácido según Peelman *et al.* (2016), donde los ácidos monopróticos requieren mayores cantidades que los polipróticos.

6.5. Recuperación REE

Como fue mencionado en un inicio, aplicar un DOE factorial a la recuperación de metales, en este caso REE, permite conocer el comportamiento del material y establecer parámetros óptimos de operación para la recuperación. La selección de variables y sus niveles de operación, responde a conocer cómo influyen estas en el proceso. El estudio de Orrego (2000) en la temática de REE, muestra que, dependiendo de la mineralogía presente, la proporción en que están los minerales de mena y ganga y si el mineral o elemento de interés está expuesto variará la combinación de factores para obtener la mejor recuperación.

En general las recuperaciones de REE con ambos ácidos (HNO₃ y H₂SO₄) son bajas, no superan el 22,5% del total de los elementos presentes en el material. Esto respondería como se mencionó, a la naturaleza de los minerales presentes y si es que las REE están expuestas u ocluidas en ellos. Los mejores resultados, se obtienen empleando una razón sólido-líquido alta (1:5) manteniendo a

niveles bajo la concentración de ácido (2 M) y la temperatura (36°C). La recuperación de lantánidos totales, Nd y Dy son entre un 4% y 6% superiores en los tratamientos realizados con HNO₃ sobre los con H₂SO₄. Esto evidencia la superioridad para lixiviar del ácido nítrico sobre el sulfúrico como lo expone Peelman *et al.* (2016). En el estudio de Orrego (2000), se compara la eficiencia dos ácidos (H₂SO₄ y HCl) en función de la recuperación de Ce y La, en este también se obtienen recuperaciones bajas (16%) de estos elementos utilizando H₂SO₄, mientras que con HCl se logran recuperaciones de hasta el 45% de estos elementos.

6.6. Influencia de las Variables en la recuperación

La influencia de cada variable (razón sólido-líquido, concentración de ácido y temperatura), así como sus interacciones, en la recuperación de REE, depende de la mineralogía presente en el material a tratar y como esta se disponga. Lo esperado es obtener mayores recuperaciones al aumentar el nivel en que se trabajen las variables, ya que al hacerlo debiese aumentar la cinética de disolución de los elementos como mencionan Vega (2000), Ávila (2015), y Matamala (2014). Según el análisis del DOE de los resultados experimentales, solo aumentar la razón sólido-líquido trae consigo incrementos en a la recuperación de lantánidos totales, Nd y Dy, sin embargo, este aumento en comparación al descenso que provoca elevar la temperatura y la concentración de ácido no es significativo, esto puede deberse, a que al aumentar estos, la cinética de disolución de otros elementos que componen los minerales es mayor que la de las REE, por lo que el ácido no interactúa con estas, no llevándolas a la solución. Como ejemplo de esto, Vega (2000) muestran incrementos de impurezas de Fe, Al y Ti en disolución al aumentar la temperatura de reacción a 60°C al mismo tiempo que se reduce la recuperación de REE.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

7.1.1. REE en Chile

En Chile se tienen áreas con concentraciones altas de REE (entre los 400 ppm y 32.000 ppm) en depósitos naturales. Si bien las concentraciones de estas en los relaves, por lo general no supera las 500 ppm, es la gran cantidad de material disponible en ellos y su tamaño de partícula que los hacen favorables para la obtención de estos elementos. De la información recopilada para ambos se destaca lo siguiente.

7.1.1.1. Yacimientos naturales

Existen anomalías geoquímicas documentadas en las regiones de Arica y Parinacota y Tarapacá, donde las concentraciones de REE totales en sedimentos activos varían entre 290 ppm a 800 ppm, estas corresponden aproximadamente entre 2 a 7 veces los promedios regionales para ambas áreas (120 ppm y 150 ppm). Se distribuyen en la Cordillera de la Costa asociadas a cuerpos intrusivos de edad cretácica y niveles de fosforitas jurásicas. En la precordillera responden a señales de reciclaje sedimentario a partir de rocas félsicas de la Fm. Lupica y en la Cordillera de los Andes a la concentración de minerales densos, como allanita, xenotima y monacita, de rocas volcánicas andinas.

En las regiones de Atacama y Coquimbo, destacan 12 zonas asociadas a rocas ígneas, volcánicas e intrusivas, con evidencia de alteración hidrotermal de tipos skarn, en que las concentraciones de REE varían entre los 489 ppm y los 39.314 ppm. En ellas la mineralización está controlada por fluidos hidrotermales alcalinos que fueron transportados a través del sistema de Falla de Atacama disponiéndose como vetas y disseminaciones emplazadas en rocas intrusivas del Cretácico Superior y/o zonas de contacto metamórfico con unidades volcánicas (Fm. La Negra y Grupo Bandurrias). Las especies minerales contenedoras son la davidita, brannerita, monacita, anatasa, titanita, rutilo y turmalina.

A la fecha, solo los prospectos Cerro Carmen, Sierra Áspera y Veracruz, en el sector El Salado en la región de Atacama, han sido evaluados económicamente para su extracción, estos corresponden a skarn de Cu, U y REE (Ce, La, Pr, Nd), con layes entre 3,76% y los 1,03% de REE.

En la región del Biobío, en la provincia de Arauco, destacan anomalías de REE (351 ppm) en sedimentos fluviales, valores por sobre la media de las de rocas de la región (155 ppm), asociadas a la acumulación minerales densos (monacita y xenotima). Su proveniencia se atribuye a las rocas alcalinas de la Unidad Nahuelbuta en la zona. En Penco, se tienen depósitos de arcillas adsorbentes con leyes entre 0,05% y 0,3% de REE, producidos por la meteorización de rocas intrusivas. El proyecto de la minera BioLantánidos, cuenta con una planta de procesamiento de REE a partir de estas.

Las anomalías de REE en las zonas estudiadas tienen en común su relación a rocas intrusivas, principalmente ácidas. Ya sea referente al origen de estas, a las alteraciones posteriores que han sufrido y/o como han afectado a las rocas circundantes, o a procesos de meteorización y erosión posteriores, permitiendo condiciones aptas para la formación de minerales con los elementos de REE y/o la acumulación de ellos debido a sus propiedades físicas. La mineralogía de REE en las distintas zonas varía. En las regiones del norte grande se asocian a minerales densos (monacita, xenotima, allanita y apatito). En la Cordillera de la Costa de Atacama y Coquimbo se atribuyen a la davidita, brannerita, titanita, rutilo y turmalina. En cambio, en el Biobío, destaca la presencia de monacita, xenotima y arcillas adsorbentes. Estas últimas concentran mayor proporción de HREE que los minerales del norte que están enriquecidos en LREE.

7.1.1.2. Relaves

Cerca del 56% de los depósitos de relaves chilenos presenta concentraciones REE totales que varían entre los 100 y 500 ppm, un 36% lo hace entre 50 y 100 ppm y un 8% es menor a esto. Destacan, cinco relaves con leyes superiores a 1.000 ppm, los que son de interés científico en lo que compete a conocer la proveniencia de estos elementos.

En base a las leyes y los tonelajes de los relaves, solo un 13,8% del total de estos, son de interés preliminar para la extracción sobre 100 t de REE totales, en condiciones ideales de recuperación. El factor determinante en este caso es el tonelaje del cuerpo el cual debe superar el 10^6 t.

En los relaves chilenos, en promedio las REE sigue el orden de distribución normal en la naturaleza, con un predominio de LREE (Ce, La y Nd), además de Y y Sc dentro del grupo de HREE. Por su parte, de los lantánidos pertenecientes a este último subgrupo, es el Dy el que está en mayores concentraciones (2,43 ppm en promedio).

7.1.2. Geoquímica y Mineralogía REE en Relave Bellavista

De acuerdo a la composición química del relave Bellavista, esta da cuenta que el material presente, es rico en Si, Fe y Al, lo cual queda evidenciado por el reconocimiento de silicatos, aluminosilicatos y óxidos de hierro en los diferentes puntos de muestreo del relave.

La proporción de REE, mantiene la distribución promedio de los relaves chilenos (Ce, La, Nd, Y y Sc). Tiene una ley de 81,55 ppm de REE totales para el cuerpo.

La distribución de REE en el relave es heterogénea. Las concentraciones mayores se disponen en la periferia del cuerpo, en la zona distal al muro. Esto da indicios de la necesidad de comprender además de la estructura, la historia que el cuerpo ha tenido a lo largo del tiempo, permitiendo delimitar zonas realmente potenciales para la extracción de REE.

Si bien se reconocen especies minerales propias de REE como la monacita, lantanita y especies que de antemano se sabe que pueden contenerlas, como el apatito. En función del análisis de correlación química de elementos y de acuerdo a la composición química de los minerales presentes en el relave, existen correlación positiva excelente ($IC > 0,85$) de las REE con el Al, Ti y Th. Muy buena ($0,7 < IC < 0,85$) con P y V. Y buena ($0,5 < IC < 0,7$) con Na, K, Mg y Cd. Estos elementos, componen dentro del relave a silicatos y aluminosilicatos (actinolita, diópsido, nimita, titanita, feldespatos, granate, turmalina y arcillas), fosfatos (hotsonita, apatito), carbonatos (hidrotalcita, lantanita) y óxidos (malenovanadita, espinela y titanomagnetita). Por lo tanto, las REE estarían contenidas en estos minerales, sustituyendo cationes similares en carga y/o radio iónico como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{3+} , Al^{3+} , V^{3+} , Cd^{3+} .

7.1.3. Distribución por fracciones

Las REE se concentran mayoritariamente en la fracción no magnética pesada del relave. La suma total lantánidos tiene un incremento de 16% en concentración con respecto a la muestra compósito inicial. Sin embargo, representa tan solo un aumento del 3% de la fracción no magnética. Para los casos particulares del Nd y Dy, respecto al compósito inicial, la fracción no magnética pesada, muestran incrementos del 30% y 20% de concentración respectivamente, y de 10% y 11% con la fracción no magnética. Si bien se cumple el supuesto de que las REE se concentran en minerales no magnéticos densos, el resto de las fracciones mantiene concentraciones elevadas de REE, lo cual es indicativo de la mineralogía que las contiene, ya que estas se encuentran sustituyendo iones

dentro de destinos minerales, algunos magnéticos como al titanomagnetita y livianos como las arcillas y plagioclasas.

7.1.4. Lixiviación

El consumo de ácido por el material de relave de la planta Bellavista es alto, 103,9 Kg HNO_3 /t de material y 76,64 Kg H_2SO_4 /t de material.

La lixiviación se estabiliza a las 8,5 horas de reacción para el tratamiento con HNO_3 y a las 10,5 horas para H_2SO_4 . a partir de este punto el consumo de ácido disminuye hasta detenerse completamente a las 15,5 horas y 20,5 horas, respectivamente.

El HNO_3 resulta ser más efectivo en el proceso de lixiviación del material, este disuelve un 9,3% más de los minerales del relave que el H_2SO_4 . Con respecto a la REE, la diferencia de recuperación varía entre un 4,7% y 9,2% para los lantánidos totales, entre 4,3% y 12,8% para el Nd y entre 2,5% y 4% para el Dy.

La condición experimental que entrega las mejores recuperaciones de lantánidos totales, Nd y Dy con ambos ácidos es elevando la razón sólido-líquido a 1:5, manteniendo en sus niveles bajos la concentración de ácido y temperatura (2 M y 36°C). Las mejores recuperaciones de lantánidos alcanzan un 18,27% y 12,22%, para el material de relave tratado con HNO_3 y H_2SO_4 respectivamente. Para el caso de Nd alcanzan 21,6% y 15,4%. Por su parte para el Dy lo hacen en 22,4% y 18,4%.

Los modelos matemáticos y el análisis estadístico de los resultados señalan que la recuperación de lantánidos, al igual que la de Nd y Dy con HNO_3 y H_2SO_4 es afectado de manera altamente significativa por la temperatura y la concentración de ácido a la que se trabaje. Aumentarlas trae consigo una disminución en la recuperación de estos elementos. La interacción entre los factores tiene significancia principalmente en la recuperación de Dy, sin embargo, estas son menores al efecto de la temperatura y la concentración de ácido.

7.2. Recomendaciones

Se recomienda realizar campañas exploratorias para identificar depósitos naturales, en las áreas en que no fueron desarrollados estudios más detallados respecto a la presencia de REE (caracterización y delimitación de la mineralización, estimación de recursos, etc.), pero que si presentan concentraciones elevadas, como el caso de las 16 zonas no priorizadas en exploración

realizadas por CCHEN en las regiones de Atacama y Coquimbo, al igual que en aquellas zonas con anomalías geoquímicas en sedimentos activos y fluviales en norte grande y en la región del Biobío.

En lo que respecta a la extracción de REE de depósitos de relave, los futuros estudios deberían focalizarse en cuerpos pertenecientes al 13,8% sobre el millón de toneladas de material, ya que son de los que se obtendría mayor cantidad, con el fin de conocer el comportamiento de las REE dentro de los mismos (distribución y mineralogía) y evaluar su recuperación, al mismo tiempo que la de otros metales como Cu, Ga, Co, Mg para hacer más rentable el proceso.

El estudio mineralógico del depósito de relave, debe profundizarse, empleando técnicas como microscopio óptico de barrido SEM, QUEMSCAM y/o microsonda, que entreguen información más precisa en cuanto a la composición de los minerales y su proporción en el material para corroborar y complementar la información que entrega la química en lo referente a la distribución de las REE en las fases minerales.

Para interpretar y comprender correctamente el efecto que las variables (razón sólido-líquido, concentración de ácido y temperatura) y sus interacciones tienen sobre la recuperación de REE debe analizarse y entender el comportamiento de las impurezas llevadas a solución junto estas, y así de este modo hacer el proceso más eficiente.

Es necesario analizar la influencia de otros factores en la lixiviación del material. La granulometría podría condicionar el proceso en vista a que las REE al estar sustituyendo iones en los minerales, pueden estar ocluidas en la estructura cristalina, por lo que disminuir su tamaño podría liberarlas, beneficiando la interacción de estas con el reactivo lixivante, conllevando mejores recuperaciones.

Por último, se recomienda también, en vista que las fracciones magnéticas y no magnética liviana conservan concentraciones de REE elevadas, ver cómo el compuesto inicial, se comportan ante la lixiviación, al igual que cada fracción por separado y comparar las recuperaciones con las obtenidas con la fracción no magnética pesada. Para determinar si es económicamente rentable

8. REFERENCIAS

- ABALI, Y.; BAYCA, S. U. & MISTINCIK, E. 2006. Kinetics of oxalic acid leaching of tincal. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 123, (1-2): 25-30.
- ALCALDE, J., KELM, U., & VERGARA, D. 2018. Historical assessment of metal recovery potential from old mine tailings: A study case for porphyry copper tailings, Chile. *Minerals Engineering*, Vol. 127: 334-338.
- APLAN, F. 1989. The processing of rare earth minerals. *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*: 15-34.
- ARACENA, I. & TRIVIÑO, T. 2019. Técnicas de perforación, muestreo y caracterización para la recuperación de elementos de valor desde relaves. Manual de uso público. JRI ingeniería-Ecometales Limited. 32 pp.
- ASTUDILLO, F.; LACASSIE, J.P.; BAEZA, L.; BARRERA, J.; CARRASCO, F.; CASTILLO, P.; ESPINOZA, F.; FIGUEROA, M.; MIRALLES, C.; MUÑOZ, N.; RAMÍREZ, C.; SALINAS, P. 2014. Geoquímica de sedimentos de la Hoja Pisagua, Regiones de Tarapacá y de Arica y Parinacota. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geoquímica 2: 1 texto, 1 mapa interactivo escala 1:250.000 y 2 anexos (1 DVD versión 1.0). Santiago.
- AULT, T., KRAHN, S., & CROFF, A. 2015. Radiological impacts and regulation of rare earth elements in non-nuclear energy production. *Energies*. Vol. 8, (3): 2066-2081.
- AVENDAÑO, P.J. 2017. Evaluación de factibilidad técnico-ambiental de una planta de extracción de tierras raras en Chile. Memoria para optar al título de ingeniero civil químico. Universidad de Chile. Departamento de ingeniería y biotecnología (inédito): 161 pp., Santiago.
- ÁVILA, R.A. 2015. Estudio de aspectos involucrados en la lixiviación de torio presente en diversos minerales chilenos. Trabajo de titulación para optar al título de ingeniero de ejecución metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile. Departamento de Ingeniería Metalúrgica (inédito): 90 pp., Santiago.
- BAEZA, L.; LACASSIE, J.P.; ASTUDILLO, F.; BARRERA, J.; CARRASCO, F.; CASTILLO, P.; ESPINOZA, F.; FIGUEROA, M.; MIRALLES, C.; MUÑOZ, N.; RAMÍREZ, C.; SALINAS, P. 2014. Geoquímica de sedimentos de la Hoja Arica, Región de Arica y Parinacota. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geoquímica 3: 90 p., 1 mapa interactivo escala 1:250.000, 2 anexos (1 DVD versión 1.0). Santiago.
- BALLESTER, A., VERDEJA, L.F, SANCHO, J. 2000. *Metalurgia extractiva: Volumen I y II. Fundamentos*.
- BEAUDRY, B. J., & GSCHNEIDNER JR, K. A. 1978. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. *New York: North-Holland Publishing Company*, Vol. 173: 122-125.
- BLENGINI, G. A., NUSS, P., DEWULF, J., NITA, V., PEIRÒ, L. T., VIDAL-LEGAZ, B. & PELLEGRINI, M. (2017). EU methodology for critical raw materials assessment: Policy needs and proposed solutions for incremental improvements. *Resources Policy*, 53, 12-19.

- BUTLER, C. J. 2014. Rare earth elements: China's monopoly and implications for US national security. *Fletcher F. World Aff.*, Vol. **38**: 23.
- CAMCHAL, 2015. Identificar elementos de valor en residuos mineros (relaves) y evaluar su recuperación como productos comerciales. Informe técnico final. 228 pp.
- CARPENTER, D., BOUTIN, C., ALLISON, J. E., PARSONS, J. L., & ELLIS, D. M. 2015. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated soils. *PLoS One*, Vol. **10**, (6).
- CARVAJAL, D.F. 2018. Estudio del potencial económico para desarrollo de pequeña y mediana minería del prospecto Cayucupil, región del Biobío, Chile. Memoria para optar al título de geólogo. Universidad de Concepción. Departamento de Ciencias de la Tierra (inédito): 77pp., Concepción.
- CASTOR, S. B., & HEDRICK, J. B. 2006. Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks*: 769-792.
- CHAKHMOURADIAN, A. R., & WALL, F. 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, Vol. **8**, (5): 333-340.
- CHAKHMOURADIAN, A. R., & ZAITSEV, A. N. 2012. Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. *Elements*, Vol. **8**, (5): 347-353.
- CHÁVEZ, T. 2017. Estudio de la factibilidad técnica y económica para el diseño de una planta de extracción de minerales estratégicos a partir de pasivos ambientales mineros. Memoria para obtener el título de Ingeniero Civil Químico. Universidad Técnica Federico Santa María. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (inédito): 80 pp., Valparaíso.
- CHRISTIANSEN, E. H., BURT, D. M., SHERIDAN, M. F., & WILSON, R. T. 1983. The petrogenesis of topaz rhyolites from the western United States. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **83**, (1-2): 16-30.
- CHRISTIANSEN, E. H., HAAPALA, I., & HART, G. L. (2007). Are Cenozoic topaz rhyolites the erupted equivalents of Proterozoic rapakivi granites? Examples from the western United States and Finland. *Lithos*, Vol. **97**. (1-2): 219-246.
- CHRISTIE, T., BRATHWAITE, B., & TULLOCH, A. 1998. Mineral commodity report 17: rare earths and related elements. *New Zealand Mining*. Vol. **24**. (7): 1-13.
- CLARK, A. M. (1984). Mineralogy of the rare earth elements. In *Developments in geochemistry* Vol. **2**, pp. 33-61.
- CLARK, A.L, ZHENG, S. 2001 Proceedings of International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses: 577–601
- COCHILCO, 2014. Monitoreo de la mediana y pequeña minería chilena. Informe técnico Comisión Chilena del Cobre: 32 pp.
- COCHILCO, 2016. Situación actual del mercado de tierras raras y su potencial en Chile. Informe técnico. Comisión Chilena del Cobre: 55 pp.
- CROSS, W. M., & MILLER, J. D. 1989. Bubble attachment time measurements for selected rare-earth phosphate minerals in oleate solutions. *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*: 45-55.

- DAMHUS, T., HARTSHORN, R. M., & HUTTON, A. T. 2005. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. CHEMISTRY International.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., & ZUSSMAN, J. 2013. An introduction to the rock-forming minerals: Mineralogical Society.
- DILL, H., DULSKI, P., & MÖLLER, P. 1986. Fluorite mineralization and REE patterns in vein-type deposits from the N Bavarian Basement. *N. Jb. Miner. Abh*, Vol. **154**. (2): 141-151.
- DOMIC, E. 2001. Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. *Andros Impresores Ltda*, Santiago, Chile: 947 pp,
- DUTTA, T., KIM, K. H., UCHIMIYA, M., KWON, E. E., JEON, B. H., DEEP, A., & YUN, S. T. 2016. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research*, Vol. **150**: 182-190.
- EC. 2017. Study on the review of the list of critical raw materials. European Commission, Brussels.
- EDRAKI, M., BAUMGARTL, T., MANLAPIG, E., BRADSHAW, D., FRANKS, D. M., & MORAN, C. J. 2014. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production*, Vol. **84**: 411-420.
- EURARE. 2017. Road map for REE material supply autonomy in Europe (component of D1.2). Nottingham: EURARE; GEUS and D'Appolonia, 2017. p. 28-29, Technical report.
- FALCÓN, F. (2016). Presentación "Departamento de Depósito de Relaves". Taller proyecto Hefestos, Enami, Santiago.
- FERNANDEZ, P. 2016. Estudio mineralógico y geoquímico de concentrados minerales de tierras raras. Trabajo final de master. Universidad de Oviedo. Departamento de Explotación y Prospección de Minas (inédito): 120 pp.
- FORTIN, H & ALARCON, B. 1996. Proyecto investigación tierras raras III y IV regiones. CCHEN-ENAMI. Departamento de materiales nucleares. Comisión Chilena de Energía Nuclear: 155 pp. Santiago.
- FORTIN, H., 1998. Proyecto Investigación Tierras Raras, ENAMI – CCHEN 1997 – 1998, Investigación Geológica de los Sectores El Salado y Carrizalillo, III Región de Atacama. Departamento de materiales nucleares. Comisión Chilena de Energía Nuclear. (Inédito): 122 pp. Santiago.
- FORTIN, H., 2000. Proyecto Investigación Tierras Raras, ENAMI – CCHEN 2000, Geología y estimación preliminar de recursos prospecto Cerro Carmen, comuna Diego de Almagro. Proyecto Investigación Geológica de la Presencia de Tierras Raras en la Cordillera de la Costa Regiones de Atacama y Coquimbo. Departamento de materiales nucleares. Comisión Chilena de Energía Nuclear. (Inédito): 130 pp. Santiago.
- FRIETSCH, R., & PERDAHL, J. A. (1995). Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews*, Vol. **9**. (6): 489-510.

- FUERSTENAU, D. W. 2013. Design and development of novel flotation reagents for the beneficiation of Mountain Pass rare-earth ore. *Mining, Metallurgy & Exploration*, Vol. **30**. (1): 1-9.
- GARCÍA, M.; GARDEWEG, M.; CLAVERO, J.; HÉRAIL, G. 2004. Hoja Arica, Región de Tarapacá. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 84: 150 pp.
- GMELIN, L., HOFFMANN, W., TÖPPER, W., KUBACH, I., HAASE, V., DITZ, R. & BERGMANN, H. 1984. Gmelin handbook of inorganic chemistry: Sc, Y, La-Lu, Rare Earth Elements. Complexes and salts of carboxylic acids, hydroxycarboxylic acids, and esters of carboxylic acids. Springer. (39).
- GROVES, D. I., BIERLEIN, F. P., MEINERT, L. D., & HITZMAN, M. W. 2010. Iron oxide copper-gold (IOCG) deposits through Earth history: Implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits. *Economic Geology*, Vol. **105**. (3): 641-654.
- GUPTA, C. K., & KRISHNAMURTHY, N. 2005. Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press. Boca Raton, Florida, Vol. **65**: 70-75.
- HANCHAR, J. M., & VAN WESTRENNEN, W. 2007. Rare earth element behavior in zircon-melt systems. *Elements*, Vol. **3**. (1): 37-42.
- HANSEN, H. K., YIANATOS, J. B., & OTTOSEN, L. M. 2005. Speciation and leachability of copper in mine tailings from porphyry copper mining: influence of particle size. *Chemosphere*, Vol. **60**. (10): 1497-1503.
- HARTMAN, H. L., & MUTMANSKY, J. M. 2002. Introductory mining engineering. *John Wiley & Sons*. New Jersey, United States of America.
- HATCH, G. P. 2012. Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*. Vol. **8**. (5): 341-346.
- HAWKES, H. E. & WEBB, J. S. 1962. Geochemistry in Mineral Exploration. New York: Harper.
- HAXEL, G., HEDRICK, G & ORRIS, J. 2002. Rare earth elements: critical resources for high technology. US Department of the Interior, US Geological Survey. Vol. **87**. (2): 4.
- HEDRICK, J. B. 1997. Rare-earth metal prices in the USA ca. 1960 to 1994. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **250**. (1-2): 471-481.
- HERNÁNDEZ, P. C. 2013. Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación. Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería de Procesos de Minerales. Universidad de Antofagasta. Facultad de Ingeniería (inédito); 195 pp., Antofagasta.
- HOATSON, D., JAIRETH, S & MIEZITIS, Y. 2011. The Major Rare-Earth-Element Deposits of Australia: Geological Setting, Exploration, and Resources. *Geoscience*. pp. 204. Australia, Cranberra.
- HUANG, X. 2011. China's rare earth resources efficient-clean extraction and recycling. In Xiangshan (Fragrant Hills). Science Conference (Ed.) *Frontiers and Future of Science* (2009–2011).

- HUMPHRIES, M. (2010). Rare earth elements: the global supply chain. Diane Publishing.
- INOSTROZA, M.L. 2018. Estudio del potencial técnico económico de las tierras raras en Chile. Trabajo de titulación para obtener el Título de Ingeniero Civil en Minas. Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería en Minas (inédito): 70 pp., Santiago.
- JACKSON, W. D., & CHRISTIANSEN, G. 1993. International Strategic Minerals Inventory Summary Report--rare-earth Oxides. No. 930. US Government Printing Office.
- JONES, A. P., GENGE, M., & CARMODY, L. 2013. Carbonate melts and carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. **75**. (1): 289-322.
- JORDENS, A., CHENG, Y. P., & WATERS, K. E. 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*. Vol. **41**.: 97-114.
- JOWITT, S., WENG, Z., & MUDD, G. 2013. Rare earth elements: Deposits, uncertainties and wasted opportunities. *Materials World*. Vol. **21**.: 22–24.
- KUMARI, A., PANDA, R., JHA, M. K., KUMAR, J. R., & LEE, J. Y. 2015. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering*. Vol. **79**.: 102-115.
- LACASSIE, J.; ASTUDILLO, F.; BAEZA, L.; CASTILLO, P.; FIGUEROA, M.; MUÑOZ, N.; RAMÍREZ, C. 2012. Geoquímica de sedimentos de la Hoja Iquique, Región de Tarapacá. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geoquímica 1: 41 pp., 1 mapa interactivo 1:250.000, 2 anexos (1 DVD versión 1.0). Santiago.
- LIN, S. L., HUANG, K. L., WANG, I. C., CHOU, I. C., KUO, Y. M., HUNG, C. H., & LIN, C. 2016. Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes. *Journal of the Air & Waste Management Association*. Vol. **66**. (3): 296-306.
- LIU, Z. 2013. Disaster from the Bayan Obo tailings dam. *New Century Weekly*, Vol. **537**. (3): 69–73.
- LONDON, D., & KONTAK, D. J. 2012. Granitic Pegmatites: Scientific Wonders and Economic Bonanzas. *Elements*. Vol. **8**. (4): 257–261.
- MADIGAN, R. T. 1981. Of minerals and man. Parkville: Australian Institution of Mining and Metallurgy. 138 pp.
- MAKSAEV, V. (2001). Apuntes del curso “Metalogénesis”. Departamento de Geología (inédito), Universidad de Chile. 378 pp. Santiago.
- MATAMALA, L. I. 2014. Identificación y análisis de agentes lixiviantes no convencionales para la recuperación de elementos de valor desde minerales, concentrados y escorias de fundición. Memoria de título para optar al grado de Ingeniero civil Metalúrgico. Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería (inédito); 120 pp., Concepción.
- MCLELLAN, B. C., CORDER, G. D., & ALI, S. H. 2013. Sustainability of rare earths—An overview of the state of knowledge. *Minerals*. Vol. **3**. (3): 304-317.
- MCPHIE, J., KAMENETSKY, V., ALLEN, S., EHRIG, K., AGANGI, A., & BATH, A. 2011. The fluorine link between a supergiant ore deposit and a silicic large igneous province. *Geology*, Vol. **39**. (11): 1003-1006.

- MEDINA, E.E., GAMBOA, J. A., AGUIRRE, C., DELGADO, J., COLLAO, C. 2019. Characterization and geostatistical modelling of contaminants and added value metals from an abandoned Cu–Au tailing dam in Taltal (Chile). *Journal of South American Earth Sciences*, 93, 183-202.
- MIGASZEWSKI, Z. M., & GAŁUSZKA, A. 2015. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol. 45. (5): 429-471.
- MODRESKI, P. J., ARMBRUSTMACHER, T. J., & HOOVER, D. B. 1996. Carbonatite deposits. Preliminary compilation of descriptive geo-environmental mineral deposit models, (ed. du Bray): 47-49.
- MÖLLER, P. 1989. Rare earth mineral deposits and their industrial importance. In Lanthanides, tantalum and niobium. *Springer*: 171-188. Berlin, Heidelberg.
- MONTEALEGRE J. R. 1973. Diseño Experimental con Aplicaciones a la Metalurgia Extractiva, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico OEA, Proyecto Multinacional en Concentración de Minerales.
- NAUMOV, A. V. 2008. Review of the world market of rare-earth metals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. Vol. 49. (1): 14-22.
- NELSON, D. R., CHIVAS, A. R., CHAPPELL, B. W., & MCCULLOCH, M. T. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52. (1): 1-17.
- NININGER, R. D. 1956. Exploration for nuclear raw materials. Vol. 2. Van Nostrand.
- ORDÓÑEZ, A., RIVERA, G., 2004. Mapa metalogénico de la I Región de Tarapacá, Escala 1:500.000. (Inédito).
- ORREGO, M., ZAMORA, R. 1991. Manto Ruso: un yacimiento de cobre ligado a la Falla de Atacama, norte de Chile. VI Congreso Geológico de Chile, p. 174 - 178. Viña del Mar.
- ORREGO, P. 2000. estudio metalúrgico preliminar para la recuperación de cerio y lantano a partir de un mineral nacional anómalo en tierras raras. Proyecto de Investigación Geológica de la Presencia de Tierras Raras, Cordillera de la Costa, Regiones III y IV. Departamento de Materiales Nucleares. Comisión Chilena de Energía Nuclear: 173 pp. Santiago.
- PEELMAN, S., SUN, Z. H. I., SIETSMA, J., & YANG, Y. (2016). Hydrometallurgical extraction of rare earth elements from low grade mine tailings. In *Rare Metal Technology 2016*. P. 17-29.
- PORCHER, P., PUCHE, R. S., MAESTRO, P., & CASCALES, C. 2000. Tierras raras: materiales avanzados. *Anales de la Real Sociedad española de Química*. (4): 11-26.
- RANDIVE, K., KUMAR, J. V., BHONDWE, A., & LANJEWAR, S. (2014). Understanding the behaviour of rare earth elements in minerals and rocks. *Gond. Geol. Mag*, Vol.29, p. 1.
- REIMANN, C., FILZMOSER, P., GARRETT, R., & DUTTER, R. 2008. Statistical data analysis explained: applied environmental statistics. R. Wiley, Chichester.

- RICHARDSON, D.G., AND T.C. BIRKETT. 1996. Peralkaline rock-associated rare metals. in *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*. Edited by O.R. Eckstrand, W.D. Sinclair, and R.I. Thorpe. *Geology of Canada 8*. Geological Survey of Canada: 523-540.
- RIVERA, N. & AROCA, P. 2014. Escalas de producción en economías mineras: El caso de Chile en su dimensión regional. *EURE (Santiago)*, Vol. **40**. (121): 247-270.
- ROJO, M., RIVERA, E., LAVADO, J., LANDAETA, J. 1985. Antecedentes relativos a la existencia de torio y tierras raras en algunos sectores del país. Proyecto de prospección de materiales de interés nuclear. Departamento de materiales nucleares. Comisión Chilena de Energía Nuclear: 180 pp. Santiago.
- ROLLAT, A., GUYONNET, D., PLANCHON, M., & TUDURI, J. (2016). Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon. *Waste Management*. Vol. **49**: 427-436.
- RUDNICK, R. L., & GAO, S. 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*. Vol. **3**: 659.
- SABOT, J.L.; MAESTRO, P. 1995. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: 4th edition, Vol. **14**. Howe-Grant, M.: editor. Wiley-Interscience: New York.
- SERNAGEOMIN, 2003. Guía de Buenas Prácticas Ambientales para la Pequeña Minería. 14 pp.
- SERNAGEOMIN, 2018. Estudios de normativas internacionales de diseño, construcción, operación, cierre y post cierre de depósitos de relaves. Informe final. Vol. **4**: 185 pp.
- SCHMANDT, D. S., COOK, N. J., CIOBANU, C. L., EHRIG, K., WADE, B. P., GILBERT, S., & KAMENETSKY, V. S. 2017. Rare Earth Element Fluorocarbonate Minerals from the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag Deposit, South Australia. *Minerals*, Vol. **7**. (10): 202.
- SIMMONS, W. B., LEE, M. T., & BREWSTER, R. H. (1987). Geochemistry and evolution of the South Platte granite-pegmatite system, Jefferson County, Colorado. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **51**. (3): 455-471.
- SU, W. 2009. Economic and policy analysis of China's rare earth industry. Beijing: China Financial and Economic Publishing House.
- TAYLOR, S. R., & MCLENNAN, S. M. 1985. The continental crust: its composition and evolution.
- TOWNLEY, B.; MAKSAEV, V.; PALACIOS, C.; LAHSEN, A.; PARADA, M. 1999. Base and precious metals geochemistry of rock units of the mainland Aysén region, Chilean Patagonia. *Journal of Geochemical Exploration*, N° 68, pp. 21-46.
- TRIVIÑO, T. 2018. Metodología para caracterización de elementos traza en depósitos de relaves chilenos. Memoria para optar al título de geólogo. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas; 140 pp. Santiago.
- USGS, 2018. Mineral Commodity Summaries. US Geological Survey.
- VEGA, P. 2000. Obtención de un concentrado de lantano y cerio a partir de minerales nacionales. Trabajo de titulación para optar al título de ingeniero de ejecución metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile. Departamento de Ingeniería Metalúrgica (inédito): 83 pp., Santiago.

- VERPLANCK, P. L., & VAN GOSEN, B. S. 2011. Carbonatite and Alkaline Intrusion-related Rare Earth Element Deposits: A Deposit Model. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- VONCKEN, J. H. L. 2016. The ore minerals and major ore deposits of the Rare Earths. En *The Rare Earth Elements*. Springer. p. 15-52.
- WEBER, R. J., & REISMAN, D. J. 2012. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. US EPA Region.
- WENG, Z. H., JOWITT, S. M., MUDD, G. M., & HAQUE, N. 2013. Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. *Applied Earth Science*, Vol. **122**. (2): 83-96.
- YANG, X. J., LIN, A., LI, X. L., WU, Y., ZHOU, W., & CHEN, Z. 2013. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*. Vol. **8**: 131-136.
- ZHANG, J., ZHAO, B., & SCHREINER, B. 2016. Separation hydrometallurgy of rare earth elements. *Springer*. 273 pp. Berlin.
- ZHI LI, L. & YANG, X. 2014. China's Rare Earth Ore Deposits And Beneficiation Techniques. Fenerbahce. Milos Conference Center, 2014. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference: 26-36.
- ZHOU, B., LI, Z., & CHEN, C. 2017. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*. Vol. **7**. (11): 203.
- ZEPF, V. 2013. Rare earth elements: a new approach to the nexus of supply, demand and use: exemplified along the use of neodymium in permanent magnets. *Springer Science & Business Media*. 245 pp. Berlin, Heidelberg.



ANEXOS

ANEXO A. Mapas de interpolación de concentración de REE en sedimentos de las hojas Arica, Pisagua e Iquique y adelante de Hoja la Serena Fuente SERNAGEOMIN.

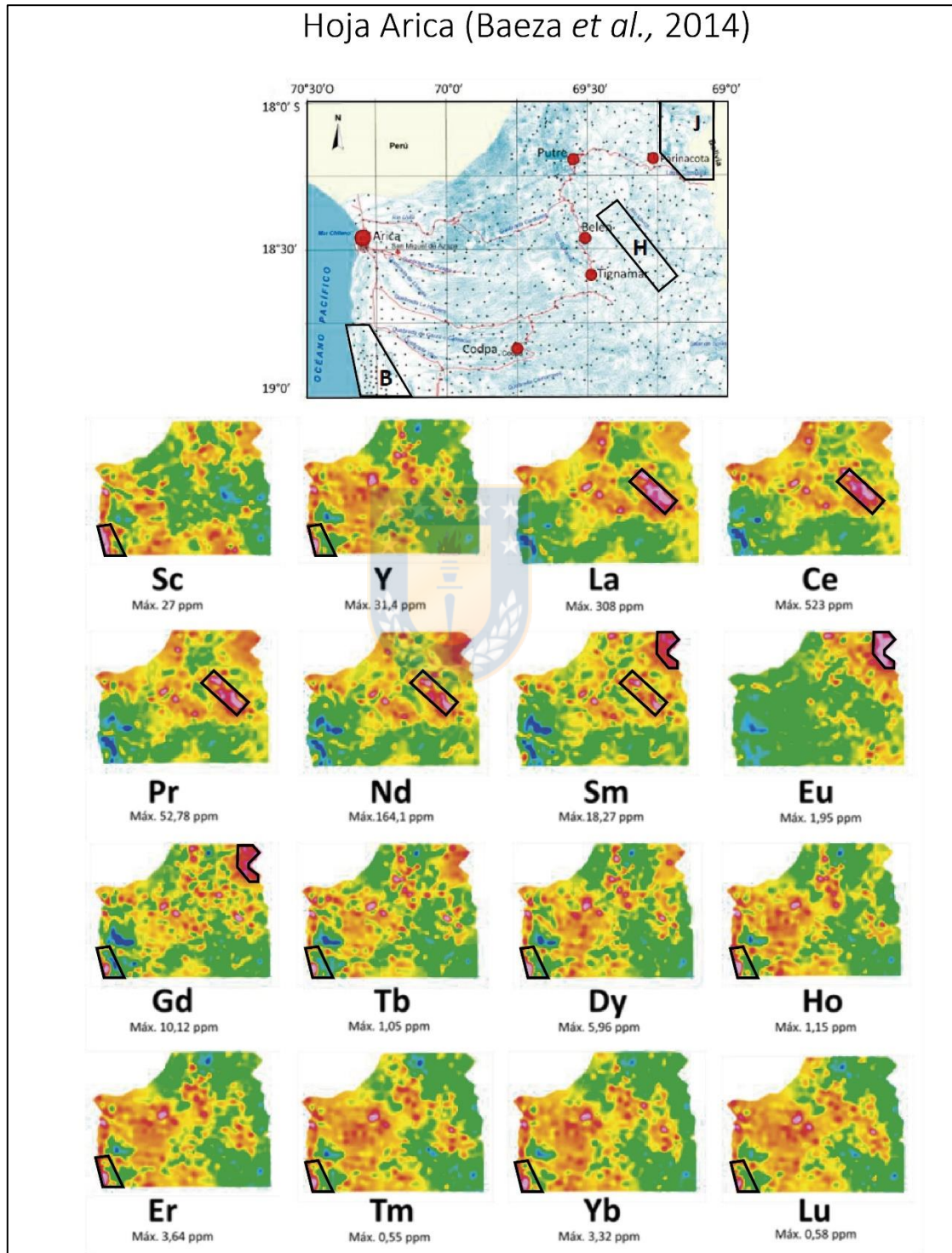


Figura 1. Mapas de concentración de REE en Hoja Arica. Fuente SERNAGEOMIN.

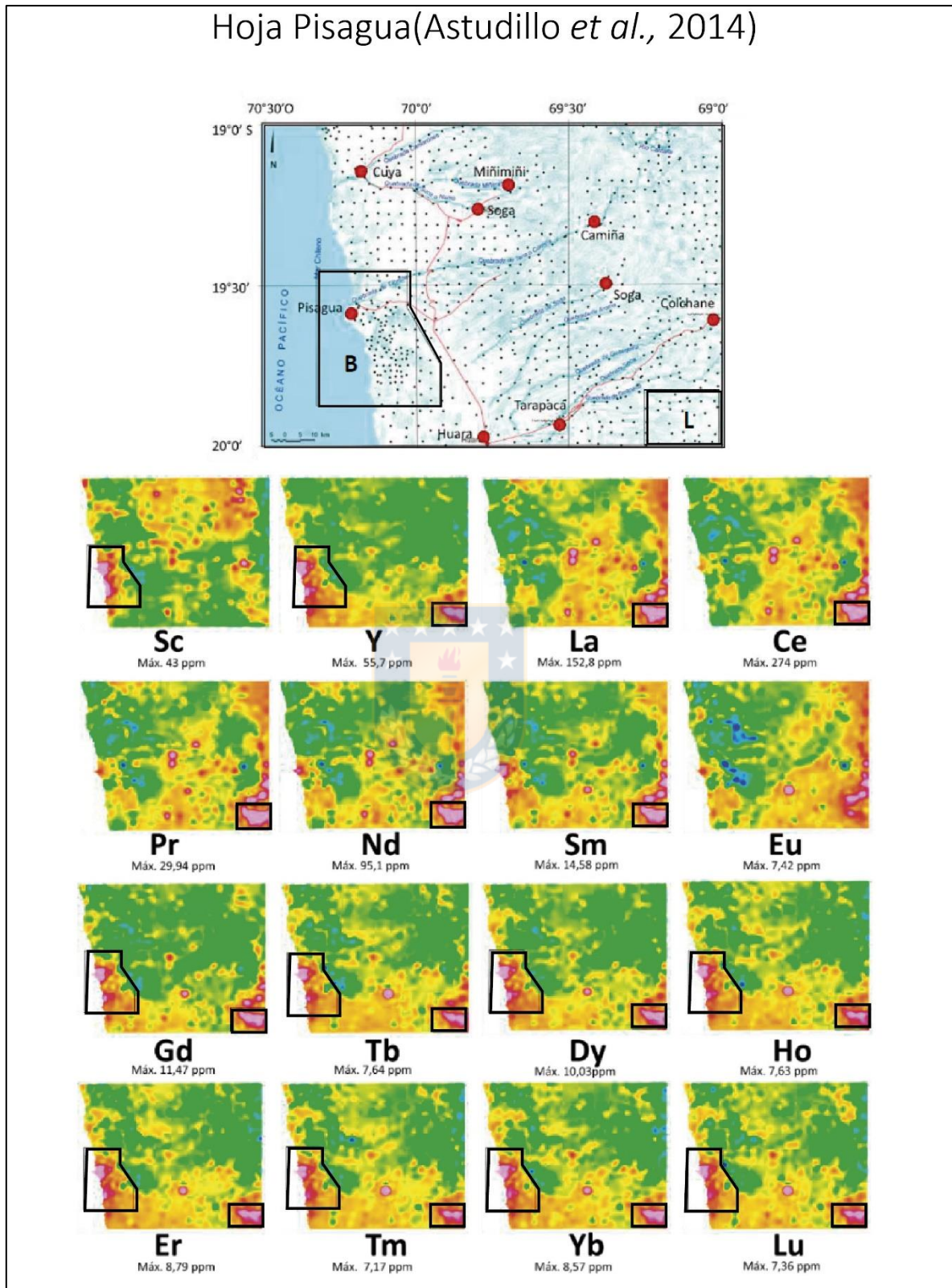


Figura 2. Mapas de concentración de REE en Hoja Pisagua. Fuente SERNAGEOMIN.

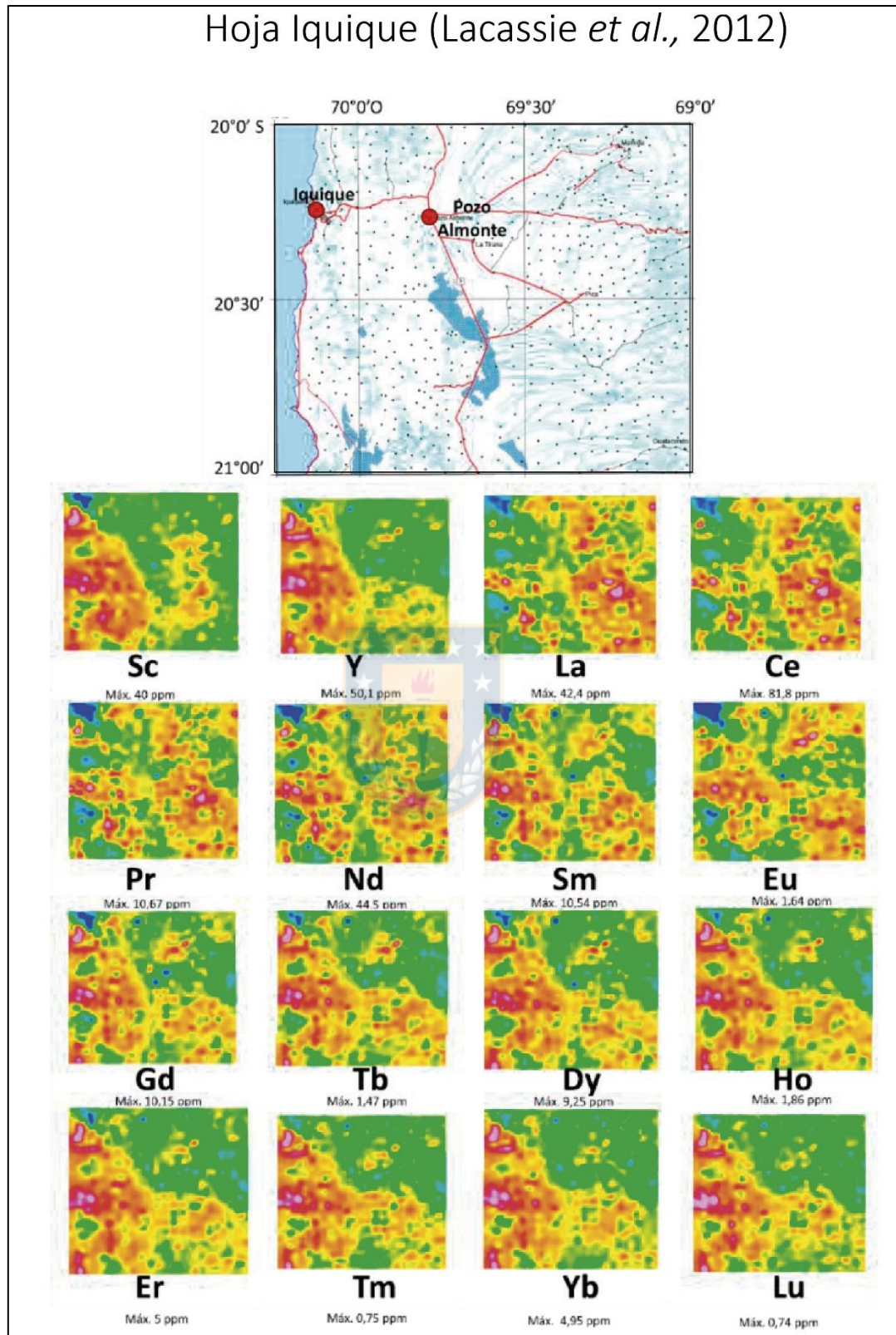


Figura 3. Mapas de concentración de REE en Hoja Iquique. Fuente, COCHILCO, 2016

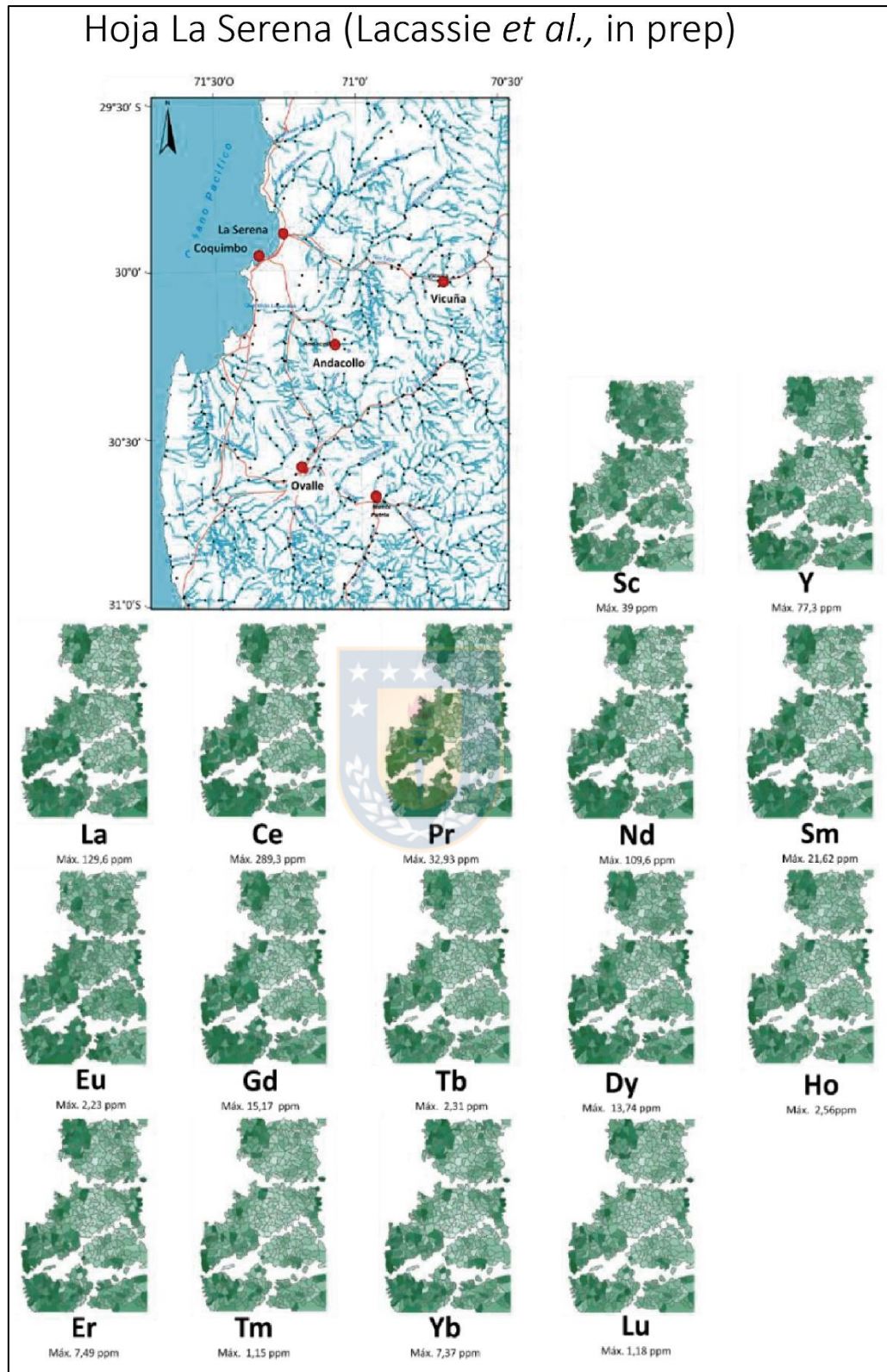


Figura 4. Mapas de concentración de REE en Hoja La Serena. Fuente COCHILCO, 2016.

ANEXO B. Resultados de Análisis elemental a las 16 muestras de relave obtenidas. Fuente datos Tesis Magister Karen Kotthoff.

MUESTRA	% 0.01	% 0.01	% 0.001	% 0.01	% 0.001	% 0.01	% 0.001	% 0.01	% 0.04	% 0.01	ppm 0.05	ppm 0.1	ppm 0.02	ppm 0.2	ppm 0.02
	Fe	Ca	P	Mg	Ti	Al	Na	K	S	Si	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag
BV01	10.04	5.25	0.11	1.10	0.40	7.03	1.27	2.88	0.12	64.00	89.31	5846.60	739.11	1494.10	2.80
BV02	10.62	2.29	0.05	1.11	0.29	5.83	0.64	4.10	1.06	67.95	5.85	598.80	81.27	276.70	0.93
BV03	10.47	2.49	0.06	1.07	0.34	6.23	0.44	4.80	1.05	63.56	9.93	1217.30	241.81	926.10	2.42
BV04	10.61	3.33	0.04	1.11	0.22	4.67	0.44	3.48	1.39	65.91	9.05	762.80	125.25	489.50	1.88
BV05	9.41	3.15	0.07	1.54	0.37	6.83	1.14	4.38	0.38	66.68	7.67	1088.90	130.24	438.70	1.37
BV06	8.95	2.62	0.06	2.17	0.25	6.18	0.42	3.85	1.59	67.85	11.35	1501.00	120.70	566.90	2.14
BV07	5.54	4.67	0.08	1.98	0.34	8.30	3.20	1.89	0.45	67.50	8.39	7350.20	901.82	392.10	1.74
BV08	9.10	4.10	0.07	1.57	0.29	5.87	0.76	3.16	0.84	68.18	41.47	1385.30	410.20	2551.70	1.24
BV09	12.47	2.91	0.05	1.26	0.30	5.80	0.84	3.61	1.14	65.56	10.10	979.00	132.48	352.70	1.17
BV10	9.95	1.97	0.05	1.30	0.33	6.33	0.44	4.72	0.61	68.24	6.32	911.10	287.14	767.30	1.79
BV11	5.67	5.36	0.09	2.03	0.32	8.13	3.21	1.32	0.44	64.13	8.41	9956.00	1205.97	576.90	2.22
BV12	8.64	3.07	0.06	1.16	0.30	5.71	0.52	4.21	1.41	68.87	6.39	479.50	84.95	472.30	0.74
BV13	11.19	2.33	0.04	1.00	0.20	4.46	0.37	3.53	2.33	63.74	10.48	429.00	30.04	124.40	0.74
BV14	12.10	16.90	0.03	0.33	0.08	1.60	0.24	0.13	0.10	62.44	5.60	2826.00	73.63	94.70	1.94
BV15	3.73	4.94	0.07	1.21	0.39	7.50	4.05	0.92	0.51	67.86	3.55	4327.80	466.16	421.10	2.22
SNGM	11.80	4.24	0.11	3.63	0.20	8.87	0.59	3.40	0.53	60.57	10.01	613.00	147.00	520.00	0.04

MUESTRA	ppm 0.1	ppm 0.2	ppm 1	ppm 0.2	ppm 0.1	ppm 0.1	ppm 1	ppm 0.02	ppm 0.02	ppm 0.04	ppm 1	ppm 1	ppm 1	ppm 0.1	ppm 0.2
	Ni	Co	Mn	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Cr	Ba	W	Zr
BV01	11.10	136.50	1550.00	103.10	2.20	4.20	308.00	11.56	30.21	0.73	211.00	27.00	3707.00	9.50	74.80
BV02	9.60	87.10	1747.00	29.30	0.80	1.80	167.00	0.85	3.63	0.33	192.00	32.00	125.00	7.20	23.50
BV03	12.70	105.90	1877.00	64.00	1.00	2.00	142.00	1.85	5.39	0.67	244.00	41.00	128.00	9.10	26.30
BV04	15.50	95.00	1808.00	32.60	0.80	0.80	265.00	1.95	4.26	0.48	226.00	47.00	76.00	9.30	22.70
BV05	14.00	56.00	2212.00	29.90	0.80	2.40	263.00	1.56	3.68	0.51	228.00	38.00	475.00	4.80	28.60
BV06	20.90	158.40	2943.00	43.50	0.70	1.70	152.00	1.62	2.81	1.11	199.00	38.00	248.00	12.40	23.00
BV07	12.50	38.40	2088.00	66.20	0.70	2.40	261.00	9.15	3.28	0.34	187.00	24.00	2359.00	2.10	42.30
BV08	14.90	86.20	2078.00	59.20	1.10	2.40	212.00	2.12	16.94	0.70	209.00	34.00	139.00	9.10	44.60
BV09	14.40	100.90	2035.00	38.90	0.80	1.80	162.00	1.37	3.63	0.39	220.00	39.00	136.00	8.30	23.10
BV10	11.80	51.70	2139.00	26.30	0.80	2.10	191.00	1.39	3.41	0.45	234.00	37.00	274.00	4.70	24.90
BV11	11.20	34.40	2091.00	65.00	0.80	2.50	260.00	11.46	4.58	0.18	191.00	24.00	1799.00	2.40	46.50
BV12	12.40	92.00	1817.00	24.60	1.00	1.40	157.00	1.03	3.71	0.36	234.00	37.00	304.00	9.20	26.70
BV13	16.30	158.20	1350.00	32.10	0.60	0.90	102.00	0.27	1.92	0.51	183.00	19.00	54.00	7.40	14.50
BV14	6.10	14.40	3528.00	139.40	1.40	0.70	91.00	1.04	12.54	9.05	49.00	12.00	669.00	32.20	16.20
BV15	12.90	15.70	1964.00	36.30	0.60	1.80	238.00	4.89	2.50	0.09	125.00	29.00	547.00	1.20	46.20
SNGM	51.00	20.00	0.20	10.00	0.98	2.26	79.00	8.03	24.46	5.00	142.00	63.00	8730.00	5.00	122.00

MUESTRA	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0.1	0.02	0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	0.02	0.01	0.002	0.3	0.05	0.05	0.1	0.1	
	Sn	Hf	Li	Rb	Ta	Nb	Cs	Ga	In	Re	Se	Te	Tl	Sc	Y	
BV01	1.40	2.09	16.40	86.20	0.20	3.20	3.30	15.00	0.24	0.01	0.15	0.46	2.08	17.30	16.70	
BV02	0.70	0.80	11.00	84.80	0.10	1.67	1.30	11.20	0.08	0.00	1.30	0.46	0.43	15.90	11.90	
BV03	0.90	0.77	11.40	105.00	0.10	1.90	1.60	12.93	0.07	0.00	0.40	0.58	0.69	19.00	13.30	
BV04	0.70	0.66	11.70	74.60	0.05	1.29	1.50	10.69	0.05	0.00	1.00	0.60	0.45	13.00	9.10	
BV05	0.90	0.95	10.00	84.10	0.10	1.99	1.80	14.18	0.06	0.01	0.60	0.57	0.51	21.10	13.40	
BV06	0.70	0.70	16.80	87.60	0.05	1.33	1.90	14.92	0.07	0.01	1.90	0.92	0.41	20.40	10.30	
BV07	1.90	1.24	22.20	52.10	0.10	1.89	4.10	16.57	0.05	0.00	0.90	0.91	0.57	18.70	14.90	
BV08	1.00	1.24	16.10	80.00	0.10	1.96	2.40	13.37	0.22	0.00	0.90	0.74	1.64	16.20	12.40	
BV09	0.80	0.87	10.70	75.40	0.10	1.63	1.30	12.42	0.07	0.00	1.70	0.48	0.44	16.40	11.30	
BV10	0.70	0.76	13.30	112.70	0.10	1.56	1.70	13.67	0.06	0.00	0.60	0.45	0.54	19.00	11.00	
BV11	3.00	1.42	26.70	42.60	0.10	1.83	4.70	16.93	0.06	0.00	0.50	1.15	0.72	18.50	15.40	
BV12	0.80	0.84	13.30	100.20	0.05	1.49	2.10	11.46	0.08	0.00	1.10	0.37	0.56	16.60	10.90	
BV13	0.50	0.51	10.90	73.20	0.05	1.06	1.70	9.62	0.05	0.01	1.60	0.39	0.26	10.70	7.40	
BV14	8.30	0.44	4.00	5.20	0.05	0.63	0.30	7.60	2.85	0.00	3.40	3.83	0.11	3.80	5.30	
BV15	1.10	1.35	17.10	24.70	0.20	2.79	1.60	13.87	0.05	0.01	0.15	0.72	0.48	14.50	14.00	
SNGM	38.12	4.03	N/A	53.00	0.05	2.50	1.80	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	22.00	12.00	

MUESTRA	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0.1	0.02	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
BV01	19.30	38.11	4.90	20.70	4.30	1.50	4.90	0.50	3.40	0.60	2.10	0.30	1.80	0.30
BV02	6.20	17.09	2.70	12.50	2.90	0.80	2.50	0.30	2.40	0.40	1.10	0.10	0.90	0.10
BV03	6.80	18.47	2.80	14.30	3.50	0.80	3.00	0.30	2.60	0.40	1.40	0.20	1.00	0.10
BV04	2.40	9.24	1.80	9.60	2.00	0.60	2.00	0.20	1.80	0.30	1.00	0.10	0.70	0.05
BV05	10.20	24.49	3.30	15.40	3.20	0.80	2.90	0.40	2.50	0.50	1.40	0.20	1.10	0.10
BV06	5.20	14.83	2.30	11.60	2.60	0.60	2.50	0.20	2.00	0.30	1.00	0.10	0.80	0.10
BV07	9.60	20.74	2.90	12.70	2.90	0.80	3.20	0.40	3.00	0.50	1.60	0.20	1.50	0.20
BV08	8.10	20.46	2.90	13.80	3.30	0.80	2.70	0.30	2.30	0.40	1.30	0.20	1.20	0.10
BV09	7.30	18.99	3.00	13.60	2.80	0.80	2.40	0.30	2.50	0.40	1.30	0.10	0.90	0.10
BV10	8.20	20.47	2.70	14.30	2.80	0.90	3.20	0.30	2.40	0.40	1.10	0.10	0.90	0.05
BV11	9.40	20.77	2.80	13.20	3.10	1.10	3.60	0.30	2.90	0.60	1.80	0.20	1.50	0.30
BV12	3.90	13.06	2.30	11.90	2.50	0.70	2.20	0.30	2.10	0.40	1.10	0.10	1.00	0.10
BV13	3.20	9.88	1.60	8.40	1.80	0.50	1.80	0.20	1.50	0.30	0.60	0.05	0.60	0.05
BV14	5.30	10.86	1.30	4.90	1.00	0.40	1.00	0.05	0.80	0.10	0.60	0.05	0.50	0.05
BV15	8.80	19.87	2.80	12.50	3.20	1.00	3.10	0.30	2.70	0.50	1.60	0.20	1.50	0.20
SNGM	8.70	18.38	2.57	11.14	2.39	1.95	2.38	0.32	1.91	0.36	1.08	0.13	0.88	0.13

ANEXO C. Matriz de Pearson, elaborada con los datos químicos composicionales de las 16 muestras del relave Bellavista. Fuente tesis Magister Karen Kotthoff. (elaboración propia).

Tabla 2. Matriz de Pearson. En rojo elementos con $IC > 0.8$. En naranja $0.8 > IC > 0.7$ -En Amarillo $0.7 > IC > 0.5$

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Sc	S		
Mo	1.00																																
Cu	0.18	1.00																															
Pb	0.31	0.82	1.00																														
Zn	0.64	0.18	0.62	1.00																													
Ag	0.09	0.10	0.22	0.18	1.00																												
Ni	0.12	-0.36	-0.10	0.23	0.67	1.00																											
Co	0.49	-0.39	-0.25	0.29	-0.47	0.05	1.00																										
Mn	-0.28	0.26	0.01	-0.19	0.15	-0.19	0.46	1.00																									
Fe	0.27	-0.65	-0.64	-0.13	0.06	0.13	0.41	0.00	1.00																								
As	0.34	0.68	0.36	0.03	-0.33	-0.73	0.01	0.31	-0.12	1.00																							
U	0.66	0.21	0.19	0.34	0.21	-0.23	0.04	0.07	0.38	0.47	1.00																						
Th	0.50	0.42	0.71	0.72	0.27	0.19	0.07	-0.21	-0.28	0.02	0.27	1.00																					
Sr	0.26	0.52	0.67	0.51	-0.31	-0.30	0.16	-0.21	-0.53	0.28	0.02	0.49	1.00																				
Cd	0.30	0.74	0.87	0.48	0.59	0.20	-0.39	0.03	-0.51	0.16	0.29	0.66	0.46	1.00																			
Sb	0.66	0.18	0.26	0.42	0.58	0.16	-0.19	0.09	0.33	0.21	0.85	0.34	-0.12	0.46	1.00																		
Bi	0.17	-0.20	-0.37	-0.21	0.50	0.20	-0.21	0.50	0.65	0.08	0.50	-0.27	-0.68	-0.10	0.61	1.00																	
V	0.29	-0.26	0.17	0.58	-0.23	0.27	0.71	-0.58	0.02	-0.33	-0.20	0.46	0.48	0.01	-0.26	-0.56	1.00																
Ca	0.04	0.59	0.23	-0.25	0.24	-0.35	-0.66	0.52	-0.16	0.58	0.48	-0.17	-0.09	0.37	0.50	0.45	-0.83	1.00															
P	0.42	0.47	0.73	0.65	0.58	0.46	-0.15	-0.15	-0.39	-0.12	0.23	0.87	0.38	0.86	0.45	-0.13	0.29	0.04	1.00														
Cr	0.06	-0.45	0.02	0.53	0.41	0.71	0.23	-0.23	0.16	-0.71	-0.14	0.32	0.07	0.16	0.06	-0.10	0.63	-0.60	0.41	1.00													
Mg	0.13	0.02	0.36	0.46	0.50	0.79	0.06	-0.19	-0.25	-0.57	-0.32	0.58	0.15	0.49	0.02	-0.20	0.52	-0.42	0.73	0.67	1.00												
Ba	0.18	0.57	0.55	0.15	0.70	0.25	-0.55	0.17	-0.28	0.03	0.39	0.54	0.06	0.82	0.55	0.26	-0.28	0.50	0.75	-0.01	0.39	1.00											
Ti	0.21	0.19	0.55	0.63	-0.14	0.11	0.32	-0.51	-0.46	-0.17	-0.17	0.75	0.70	0.36	-0.22	-0.78	0.78	-0.57	0.58	0.45	0.51	0.05	1.00										
Al	0.16	0.16	0.55	0.58	0.30	0.53	0.12	-0.44	-0.44	-0.44	-0.26	0.77	0.44	0.56	-0.07	-0.54	0.68	-0.50	0.80	0.62	0.87	0.35	0.84	1.00									
Na	-0.01	0.71	0.77	0.24	0.05	-0.04	-0.33	-0.18	-0.84	0.11	-0.20	0.58	0.66	0.71	-0.11	-0.65	0.14	0.14	0.64	-0.04	0.40	0.47	0.63	0.63	1.00								
K	0.25	-0.52	-0.08	0.48	-0.06	0.49	0.70	-0.58	0.23	-0.57	-0.21	0.38	0.19	-0.13	-0.20	-0.34	0.93	-0.92	0.24	0.75	0.57	-0.28	0.64	0.63	-0.08	1.00							
W	0.28	-0.39	-0.58	-0.16	-0.14	-0.19	0.35	0.31	0.81	0.29	0.53	-0.44	-0.46	-0.51	0.35	0.70	-0.25	0.18	-0.52	-0.17	-0.54	-0.32	-0.64	-0.74	-0.85	-0.13	1.00						
Zr	0.40	0.37	0.63	0.56	0.74	0.51	-0.33	-0.17	-0.29	-0.20	0.33	0.71	0.19	0.85	0.63	0.04	0.07	0.19	0.93	0.39	0.63	0.80	0.36	0.65	0.52	0.09	-0.44	1.00					
Sn	-0.03	0.22	0.14	-0.13	0.82	0.35	-0.71	0.35	0.07	-0.09	0.32	0.06	-0.45	0.49	0.63	0.65	-0.60	0.63	0.38	-0.02	0.19	0.76	-0.47	-0.06	0.03	-0.48	0.01	0.58	1.00				
Sc	0.19	-0.04	0.40	0.64	0.22	0.55	0.32	-0.37	-0.22	-0.49	-0.23	0.73	0.39	0.39	-0.10	-0.45	0.82	-0.67	0.69	0.75	0.85	0.18	0.83	0.94	0.40	0.81	-0.52	0.50	-0.18	1.00			
S	-0.22	-0.65	-0.43	-0.01	-0.31	0.38	0.57	-0.38	0.10	-0.53	-0.66	-0.28	-0.16	-0.52	-0.60	-0.36	0.57	-0.78	-0.30	0.45	0.30	-0.68	0.19	0.22	-0.25	0.65	-0.05	-0.38	-0.54	0.35	1.00		

Y	0.31	0.42	0.76	0.69	0.18	0.19	0.08	-0.36	-0.50	-0.07	0.04	0.90	0.66	0.70	0.10	-0.56	0.59	-0.27	0.85	0.43	0.63	0.42	0.90	0.89	0.75	0.45	-0.66	0.67	-0.08	0.82	-0.08
La	0.42	0.61	0.71	0.48	0.33	-0.03	-0.24	0.02	-0.28	0.25	0.41	0.88	0.38	0.69	0.46	-0.07	0.04	0.21	0.76	0.00	0.29	0.68	0.49	0.48	0.58	-0.04	-0.37	0.67	0.27	0.38	-0.65
Ce	0.48	0.50	0.71	0.63	0.22	0.01	-0.03	-0.13	-0.26	0.16	0.38	0.96	0.52	0.64	0.38	-0.23	0.30	-0.01	0.78	0.17	0.36	0.55	0.68	0.61	0.58	0.20	-0.39	0.65	0.07	0.55	-0.48
Pr	0.50	0.35	0.65	0.71	0.14	0.11	0.19	-0.32	-0.25	0.02	0.28	0.95	0.61	0.59	0.27	-0.40	0.55	-0.24	0.79	0.38	0.47	0.39	0.84	0.74	0.58	0.45	-0.42	0.62	-0.12	0.72	-0.23
Nd	0.46	0.18	0.57	0.77	0.03	0.17	0.37	-0.44	-0.22	-0.11	0.13	0.89	0.64	0.45	0.09	-0.53	0.76	-0.49	0.70	0.51	0.53	0.19	0.93	0.81	0.49	0.66	-0.43	0.50	-0.32	0.84	0.03
Sm	0.41	0.25	0.62	0.77	0.03	0.16	0.32	-0.44	-0.35	-0.07	0.06	0.88	0.63	0.48	0.06	-0.59	0.72	-0.46	0.72	0.48	0.55	0.17	0.95	0.84	0.58	0.61	-0.51	0.52	-0.31	0.83	0.06
Eu	0.33	0.23	0.56	0.55	0.68	0.50	-0.20	-0.33	-0.19	-0.34	0.25	0.79	0.21	0.74	0.49	-0.10	0.27	-0.08	0.88	0.51	0.66	0.69	0.53	0.76	0.49	0.30	-0.50	0.92	0.43	0.64	-0.26
Gd	0.42	0.42	0.75	0.72	0.12	0.13	0.22	-0.42	-0.43	-0.01	0.08	0.90	0.69	0.63	0.08	-0.57	0.65	-0.35	0.77	0.36	0.56	0.35	0.91	0.85	0.65	0.50	-0.59	0.58	-0.21	0.79	-0.09
Tb	0.34	0.09	0.50	0.63	0.08	0.34	0.30	-0.61	-0.29	-0.32	-0.06	0.82	0.56	0.45	0.00	-0.58	0.78	-0.54	0.72	0.56	0.67	0.24	0.93	0.92	0.57	0.72	-0.60	0.56	-0.24	0.89	0.16
Dy	0.30	0.34	0.69	0.66	0.00	0.12	0.25	-0.46	-0.46	-0.08	-0.05	0.84	0.71	0.55	-0.06	-0.69	0.72	-0.44	0.71	0.43	0.57	0.23	0.96	0.88	0.70	0.56	-0.64	0.50	-0.30	0.83	0.06
Ho	0.26	0.26	0.61	0.60	0.01	0.21	0.23	-0.57	-0.48	-0.21	-0.13	0.80	0.67	0.51	-0.10	-0.72	0.73	-0.46	0.71	0.43	0.63	0.24	0.95	0.91	0.72	0.59	-0.71	0.53	-0.27	0.84	0.12
Er	0.34	0.59	0.85	0.69	0.14	0.01	0.00	-0.23	-0.53	0.14	0.19	0.86	0.75	0.77	0.18	-0.53	0.46	-0.06	0.81	0.30	0.45	0.45	0.82	0.74	0.78	0.25	-0.58	0.64	-0.06	0.65	-0.27
Tm	0.43	0.56	0.83	0.76	0.23	0.09	-0.03	-0.20	-0.50	0.16	0.24	0.85	0.69	0.77	0.31	-0.39	0.41	0.00	0.84	0.31	0.46	0.46	0.75	0.71	0.71	0.24	-0.52	0.70	0.02	0.63	-0.31
Yb	0.35	0.64	0.86	0.64	0.08	-0.02	-0.05	-0.29	-0.66	0.16	0.15	0.85	0.73	0.76	0.16	-0.57	0.39	0.00	0.82	0.15	0.45	0.50	0.81	0.74	0.85	0.18	-0.66	0.67	-0.05	0.60	-0.28
Lu	0.31	0.72	0.77	0.41	0.26	0.06	-0.16	-0.16	-0.61	0.21	0.20	0.76	0.49	0.83	0.25	-0.37	0.14	0.21	0.84	0.03	0.45	0.67	0.57	0.65	0.83	-0.03	-0.56	0.72	0.22	0.46	-0.36
Hf	0.36	0.29	0.56	0.51	0.73	0.58	-0.29	-0.23	-0.25	-0.30	0.26	0.72	0.15	0.80	0.57	0.01	0.13	0.10	0.92	0.44	0.69	0.78	0.39	0.70	0.52	0.17	-0.47	0.99	0.57	0.55	-0.30
Rb	0.32	-0.41	0.02	0.56	-0.15	0.37	0.76	-0.58	0.17	-0.43	-0.15	0.44	0.30	-0.09	-0.19	-0.41	0.96	-0.89	0.25	0.67	0.52	-0.28	0.70	0.63	-0.03	0.98	-0.13	0.07	-0.55	0.80	0.60
Ta	0.26	0.56	0.69	0.46	-0.07	-0.30	-0.09	-0.26	-0.50	0.31	0.17	0.70	0.65	0.49	0.10	-0.55	0.19	0.02	0.49	-0.05	0.04	0.23	0.69	0.44	0.69	0.02	-0.53	0.39	-0.21	0.30	-0.39
Nb	0.37	0.28	0.63	0.68	0.38	0.37	-0.01	-0.45	-0.41	-0.22	0.12	0.85	0.49	0.68	0.27	-0.42	0.46	-0.22	0.87	0.51	0.61	0.46	0.80	0.85	0.66	0.43	-0.62	0.80	0.05	0.75	-0.12
Cs	0.39	0.35	0.65	0.59	0.05	0.29	0.28	-0.48	-0.47	-0.10	-0.12	0.70	0.59	0.57	-0.04	-0.56	0.69	-0.35	0.71	0.30	0.72	0.31	0.77	0.85	0.64	0.52	-0.61	0.53	-0.17	0.77	0.16
Se	-0.26	-0.45	-0.67	-0.57	-0.51	-0.06	0.11	0.43	0.54	-0.05	-0.19	-0.66	-0.68	-0.65	-0.21	0.57	-0.30	0.06	-0.72	-0.24	-0.28	-0.45	-0.73	-0.63	-0.63	-0.17	0.60	-0.78	0.09	-0.47	0.29
Te	-0.18	0.53	0.13	-0.33	0.43	-0.53	-0.67	0.81	-0.12	0.71	0.18	-0.31	-0.25	0.20	0.29	0.59	-0.83	0.84	-0.16	-0.65	-0.41	0.36	-0.69	-0.58	-0.02	-0.88	0.24	-0.09	0.88	-0.66	-0.57

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Rb	Ta	Nb	Cs	Se	Te
Y	1.00																					
La	0.70	1.00																				
Ce	0.82	0.96	1.00																			
Pr	0.91	0.82	0.94	1.00																		
Nd	0.91	0.64	0.83	0.95	1.00																	
Sm	0.94	0.64	0.81	0.93	0.97	1.00																
Eu	0.75	0.70	0.73	0.74	0.66	0.65	1.00															
Gd	0.94	0.70	0.84	0.91	0.94	0.95	0.71	1.00														
Tb	0.91	0.54	0.71	0.87	0.93	0.92	0.70	0.89	1.00													
Dy	0.96	0.61	0.77	0.90	0.94	0.96	0.64	0.96	0.93	1.00												
Ho	0.94	0.54	0.70	0.84	0.91	0.92	0.67	0.93	0.96	0.96	1.00											
Er	0.95	0.74	0.84	0.90	0.85	0.88	0.69	0.90	0.79	0.91	0.85	1.00										
Tm	0.92	0.75	0.83	0.86	0.81	0.86	0.67	0.86	0.75	0.83	0.78	0.94	1.00									
Yb	0.93	0.76	0.83	0.86	0.80	0.85	0.67	0.89	0.78	0.88	0.86	0.95	0.92	1.00								
Lu	0.82	0.73	0.73	0.72	0.59	0.66	0.68	0.73	0.59	0.71	0.70	0.85	0.80	0.89	1.00							
Hf	0.68	0.66	0.64	0.64	0.52	0.53	0.95	0.58	0.61	0.53	0.57	0.62	0.66	0.64	0.71	1.00						
Rb	0.50	0.02	0.26	0.51	0.72	0.66	0.28	0.58	0.74	0.63	0.64	0.33	0.30	0.27	0.04	0.14	1.00					
Ta	0.72	0.77	0.81	0.78	0.69	0.73	0.48	0.74	0.57	0.72	0.65	0.79	0.74	0.80	0.64	0.36	0.10	1.00				
Nb	0.91	0.70	0.80	0.88	0.85	0.88	0.87	0.87	0.87	0.85	0.86	0.85	0.87	0.85	0.75	0.82	0.43	0.71	1.00			
Cs	0.81	0.40	0.53	0.65	0.73	0.75	0.55	0.82	0.82	0.82	0.87	0.71	0.68	0.77	0.67	0.54	0.59	0.37	0.67	1.00		
Se	-0.76	-0.63	-0.69	-0.71	-0.70	-0.74	-0.84	-0.80	-0.65	-0.72	-0.72	-0.78	-0.80	-0.80	-0.65	-0.78	-0.22	-0.83	-0.87	-0.52	1.00	
Te	-0.41	0.03	-0.20	-0.44	-0.63	-0.57	-0.39	-0.48	-0.73	-0.56	-0.62	-0.24	-0.17	-0.23	-0.01	-0.21	-0.87	-0.20	-0.49	-0.45	0.33	1.00

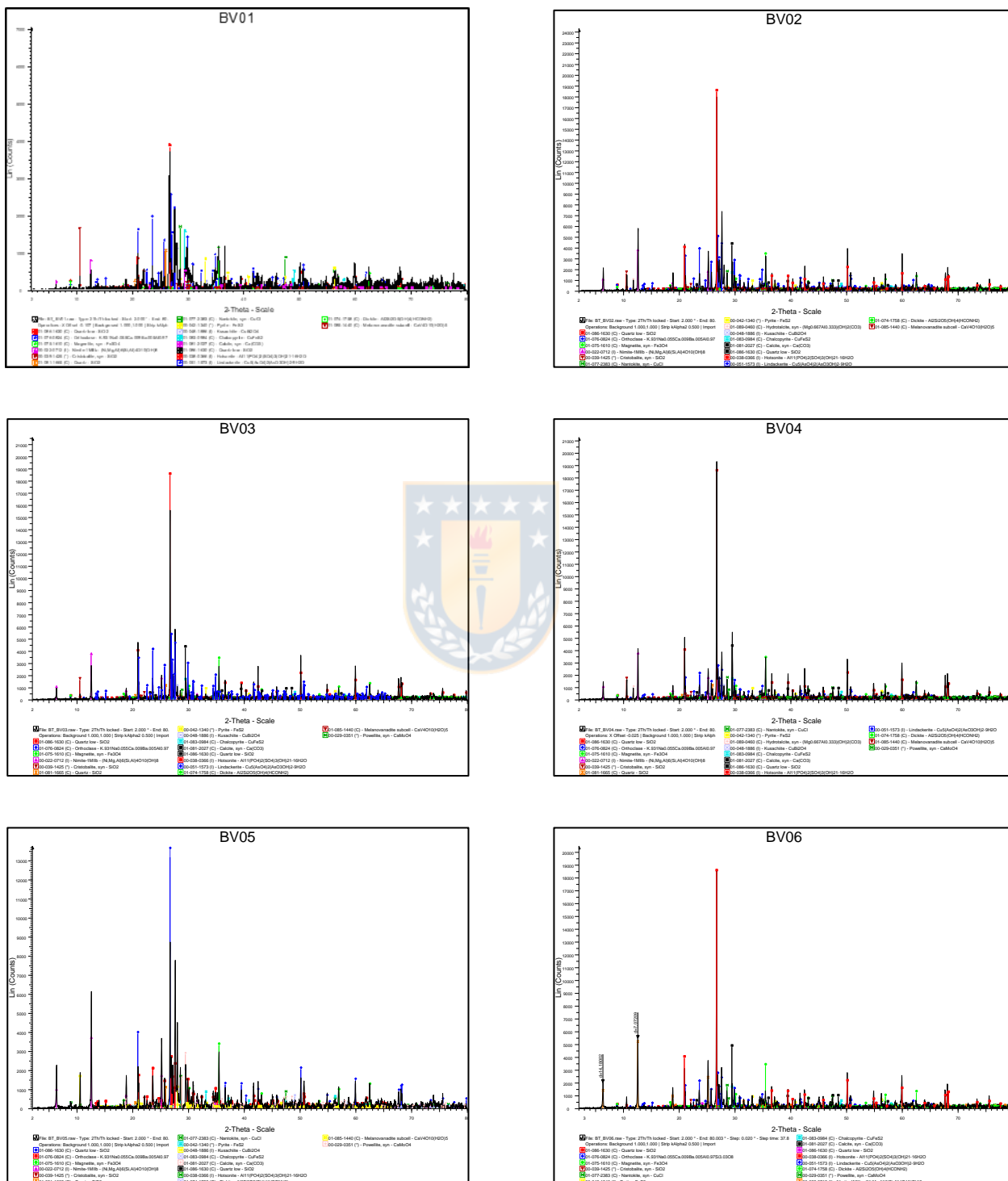
BV01	BV02	BV03	BV04	BV05	BV06	BV07	BV08	BV09	BV10	BV11	BV12	BV13	BV14	BV15	SNGM
															py
															px
															plg
															tit
															tur

Tabla 7. Mineralogía reconocida bajo lupa binocular en la fracción x < 0.063 mm

BV01	BV02	BV03	BV04	BV05	BV06	BV07	BV08	BV09	BV10	BV11	BV12	BV13	BV14	BV15	SNGM
qz	act	chl	act	chl	arc	act	act	act	act	arc	cpy	cpy	crs	cpy	arc
sc	chl	qz	cpy	crs	cpy	cpy	arc	cpy	cpy	qz	chl	chl	qz	chl	
py	qz	mt	chl	qz	qz	chl	cpy	chl	chl	sc	qz	qz	mt	crs	
plg	mt	py	qz	mt	sc	qz	qz	qz	qz	py	mt	plg	plg	qz	
	py	px	mt	py	mt	mt	mt	sc	jsp	plg	py		tit	oxfe	
	plg	plg	py	plg	py	py	py	mt	mt		plg			px	
			plg			plg	plg	py	py					px	
								plg	plg					plg	

ANEXO E. Mineralogía DRX por punto de muestreo

Figura 5. Difractogramas de muestras analizadas por punto de muestreo



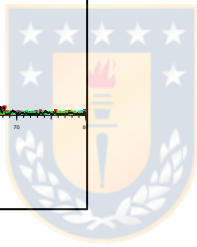
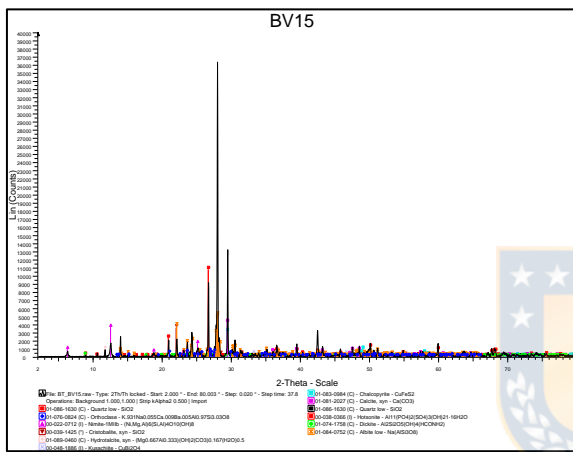
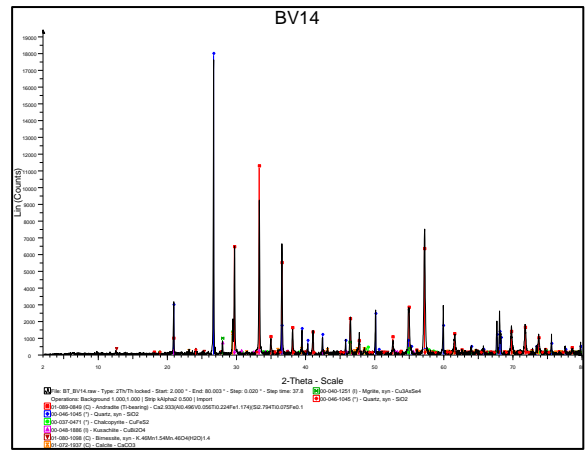
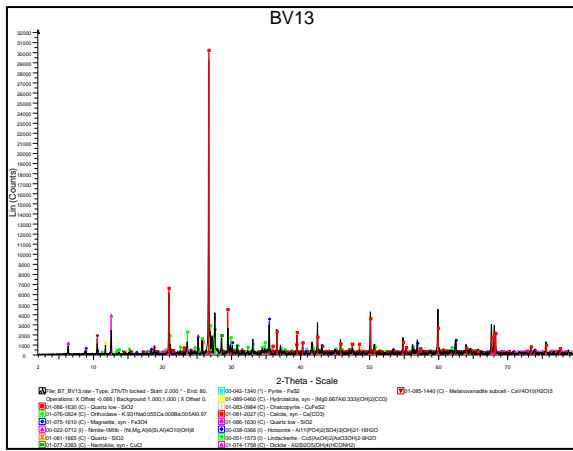


Tabla 8. Minerales reconocidos por DRX por punto de muestreo

BV01	BV02	BV03	BV04	BV05	BV06	BV07	BV08
Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa
Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita
Nimita	Nimita	Nimita	Nimita	Nimita	Nimita	Nimita	Nimita
Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita
Nantokita	Pirita	Nantokita	Nantokita	Nantokita	Pirita	Nantokita	Nantokita
Pirita	Kusachita	Pirita	Pirita	Pirita	Calcopirita	Pirita	Pirita
Hydrotalcita	Calcopirita	Hydrotalcita	Hydrotalcita	Kusachita	Calcita	Kusachita	Hydrotalcita
Kusachita	Calcita	Kusachita	Kusachita	Calcopirita	Hotsonita	Calcopirita	Kusachita
Calcopirita	Hotsonita	Calcopirita	Calcopirita	Calcita	Lindakkerita	Calcita	Calcopirita
Calcita	Lindakkerita	Calcita	Calcita	Hotsonita	Dickita	Hotsonita	Calcita
Hotsonita	Dickita	Hotsonita	Hotsonita	Dickita	Powellita	Dickita	Hotsonita
Lindakkerita	Melanovanadita	Lindakkerita	Lindakkerita	Melanovanadita		Melanovanadita	Lindakkerita
Dickita	Powellita	Dickita	Dickita	Powellita		Titanomagnetita	Dickita
Melanovanadita		Melanovanadita	Melanovanadita			Espinela	Melanovanadita
		Powellita	Powellita			Albita	

BV09	BV10	BV11	BV12	BV13	BV14	BV15	SNGM
Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Ortoclasa	Kusachita	Ortoclasa	Ortoclasa
Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Magnetita	Calcopirita	Nimita	Magnetita
Nimita	Nimita	Nimita	Nimita	Nimita	Calcita	Cristobalita	Nimita
Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Cristobalita	Nantokita	Andradita (Ti)	Kusachita	Calcita
Nantokita	Pirita	Nantokita	Pirita	Pirita	Birnesita	Calcopirita	Diopsido (Fe)
Pirita	Kusachita	Pirita	Kusachita	Hydrocalcita	Mgrita	Calcita	Titanita
Hydrocalcita	Calcopirita	Kusachita	Calcopirita	Calcopirita		Hotsonita	Lantanita
Kusachita	Calcita	Calcopirita	Calcita	Calcita		Dickita	Actinolita
Calcopirita	Hotsonita	Calcita	Hotsonita	Hotsonita		Albita	
Calcita	Lindakckerita	Hotsonita	Lindakckerita	Lindakckerita			
Hotsonita	Dickita	Dickita	Dickita	Dickita			
Lindakckerita	Melanovanadita	Albita	Melanovanadita	Melanovanadita			
Dickita	Powellita		Powellita				

Tabla 9. Composición química de minerales identificados en DRX

Mineralers DRX con fórmula composicional	
Titanita	$\text{Ca}_{0.984}(\text{Ti}_{0.661}\text{Al}_{0.322}\text{Fe}_{0.014})\text{Si}(\text{O}_{0.620}(\text{OH})_{0.207}\text{F}_{0.173})\text{O}_4$
Dickita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{HCONH}_2)$
Calcita	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
Calcopirita	CuFeS_2
Nimita	$(\text{Ni,Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Cuarzo	SiO_2
Ortoclasa	$\text{K}_{0.931}\text{Na}_{0.055}\text{Ca}_{0.009}\text{Ba}_{0.005}\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{3.03}\text{O}_8$
Andradita (Ti)	$\text{Ca}_{2.933}(\text{Al}_{0.496}\text{V}_{0.056}\text{Ti}_{0.224}\text{Fe}_{1.174})(\text{Si}_{2.794}\text{Ti}_{0.075}\text{Fe}_{0.131})\text{O}_{12}$
Magnetita	Fe_3O_4
Pirita	FeS_2
Diopsido	$\text{Ca}_4\text{Mg}_3.22\text{Fe}_{1.78}\text{Si}_7\text{O}_{24}$
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Actinolita	$\text{Fe}_{2.27}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{7.76}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.51}\text{Ca}_{3.71}\text{Na}_{0.57}\text{Si}_{15.55}\text{K}_{0.18}\text{H}_{2.87}\text{O}_{47.07}\text{F}_{0.93}$
Nantokita	CuCl
Kusachita	CuBi_2O_4
Hotsonita	$\text{Al}_{11}(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{21} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Lindakckerita	$\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Melanovanadita	$\text{CaV}_4\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_5$
Powellita	CaMoO_4
Espinel	$\text{Ga}_2\text{Cd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$
Birnesita	$\text{K}_{0.46}\text{Mn}_{1.54}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{1.4}$
Mgrita	Cu_3AsSe_4
Lantanita	$(\text{La,Nd})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hydrocalcita	$(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
Titanomagnetita	$\text{Fe}_{2.05}\text{Ti}_{0.73}\text{Mn}_{0.02}\text{V}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$

ANEXO F. Datos de las pruebas de ISO-pH. Con las propiedades de los agentes lixiviantes

Tabla 10. Información técnica de reactivos

Datos técnicos agentes lixiviantes		
Agente	HNO ₃	H ₂ SO ₄
Densidad (gr/ml)	1.36	1.84
Pureza (%)	32	98

Tabla 11. Mediciones de pH y volumen de ácido prueba ISO-pH

ISO-pH HNO ₃			ISO-pH H ₂ SO ₄		
t (hrs)	pH	ml HNO ₃	t (hrs)	pH	ml HNO ₃
0	1.51	0	0	1.52	0
0.5	5.48	43.2	0.5	5.74	20
1.5	3.6	7.6	1.5	3.21	5.4
2.5	2.7	5.3	2.5	2.26	4.2
3.5	2.11	4.8	3.5	1.88	3.2
4.5	1.8	3.4	4.5	1.7	2.2
5.5	1.72	3	5.5	1.64	1.5
6.5	1.71	2.4	6.5	1.62	1.2
7.5	1.67	2	8.5	1.66	1.3
8.5	1.66	2.6	10.5	1.62	1.3
10.5	1.58	1.1	11.5	1.56	0.6
13.5	1.56	0.6	13.5	1.53	0.35
15.5	1.53	0.4	15.5	1.53	0.3
20.5	1.51	0	20.5	1.52	0.1
24	1.51	0	24	1.51	0

ANEXO G. Construcción matriz del DOE para análisis del método Doolittle abreviado.

Tabla 12. Combinación de variables para construcción de matriz del DOE

TRAT	Terminos para construcción de Matriz de DOE																	
	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₁ X ₁	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₁ X ₅	X ₁ X ₆	X ₁ X ₇	X ₂ X ₂	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄
[1]	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
A	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
AB	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
C	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
AC	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
BC	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1
ABC	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
AB	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
C	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
Σ	11	-1	1	-1	1	-1	-3	1	11	1	-1	1	-1	1	-3	11	-3	-1

TRAT	Terminos para construcción de Matriz de DOE																	
	X ₂ X ₅	X ₂ X ₆	X ₂ X ₇	X ₃ X ₃	X ₃ X ₄	X ₃ X ₅	X ₃ X ₆	X ₃ X ₇	X ₄ X ₄	X ₄ X ₅	X ₄ X ₆	X ₄ X ₇	X ₅ X ₅	X ₅ X ₆	X ₅ X ₇	X ₆ X ₆	X ₆ X ₇	X ₇ X ₇
[1]	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
A	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
B	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1
AB	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
C	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1
AC	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1
BC	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1
ABC	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1
AB	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
C	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1
Σ	1	-1	-1	11	1	-1	1	1	11	-3	-1	-1	11	1	1	11	-1	11

Tabla 13. Contrastes entre variables y resultados de recuperación de lantánidos con HNO_3

Contrastes lantánidos HNO_3									
T	Y_i	Y_iX_0	Y_iX_1	Y_iX_2	Y_iX_3	Y_iX_4	Y_iX_5	Y_iX_6	Y_iX_7
[1]	14.77	14.77	-14.77	-14.77	-14.77	14.77	14.77	14.77	-14.77
A	18.27	18.27	18.27	-18.27	-18.27	-18.27	-18.27	18.27	18.27
B	11.61	11.61	-11.61	11.61	-11.61	-11.61	11.61	-11.61	11.61
AB	11.29	11.29	11.29	11.29	-11.29	11.29	-11.29	-11.29	-11.29
C	10.12	10.12	-10.12	-10.12	10.12	10.12	-10.12	-10.12	10.12
AC	11.53	11.53	11.53	-11.53	11.53	-11.53	11.53	-11.53	-11.53
BC	7.48	7.48	-7.48	7.48	7.48	-7.48	-7.48	7.48	-7.48
ABC	9.17	9.17	9.17	9.17	9.17	9.17	9.17	9.17	9.17
B	11.58	11.58	-11.58	11.58	-11.58	-11.58	11.58	-11.58	11.58
AB	10.66	10.66	10.66	10.66	-10.66	10.66	-10.66	-10.66	-10.66
C	8.95	8.95	-8.95	-8.95	8.95	8.95	-8.95	-8.95	8.95
Σ	-	125.43	-3.59	-1.85	-30.93	4.49	-8.11	-26.05	13.97

Tabla 14. Contrastes entre variables y resultados de recuperación de lantánidos con H₂SO₄

Contrastes lantánidos H ₂ SO ₄									
T	Y _i	Y _i X ₀	Y _i X ₁	Y _i X ₂	Y _i X ₃	Y _i X ₄	Y _i X ₅	Y _i X ₆	Y _i X ₇
[1]	8.52	8.52	-8.52	-8.52	-8.52	8.52	8.52	8.52	-8.52
A	12.22	12.22	12.22	-12.22	-12.22	-12.22	-12.22	12.22	12.22
B	6.96	6.96	-6.96	6.96	-6.96	-6.96	6.96	-6.96	6.96
AB	2.2	2.20	2.20	2.20	-2.20	2.20	-2.20	-2.20	-2.20
C	3.09	3.09	-3.09	-3.09	3.09	3.09	-3.09	-3.09	3.09
AC	5.89	5.89	5.89	-5.89	5.89	-5.89	5.89	-5.89	-5.89
BC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ABC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	6.9	6.90	-6.90	6.90	-6.90	-6.90	6.90	-6.90	6.90
AB	2.04	2.04	2.04	2.04	-2.04	2.04	-2.04	-2.04	-2.04
C	3.83	3.83	-3.83	-3.83	3.83	3.83	-3.83	-3.83	3.83
Σ	-	51.65	-6.95	-15.45	-26.03	-12.29	4.89	-10.17	14.35

Tabla 13. Contrastes entre variables y resultados de recuperación de Nd con HNO_3

Contrastes Nd HNO_3									
T	Y_i	Y_iX_0	Y_iX_1	Y_iX_2	Y_iX_3	Y_iX_4	Y_iX_5	Y_iX_6	Y_iX_7
[1]	17.40	17.40	-17.40	-17.40	-17.40	17.40	17.40	17.40	-17.40
A	21.60	21.60	21.60	-21.60	-21.60	-21.60	-21.60	21.60	21.60
B	13.60	13.60	-13.60	13.60	-13.60	-13.60	13.60	-13.60	13.60
AB	16.40	16.40	16.40	16.40	-16.40	16.40	-16.40	-16.40	-16.40
C	11.90	11.90	-11.90	-11.90	11.90	11.90	-11.90	-11.90	11.90
AC	16.70	16.70	16.70	-16.70	16.70	-16.70	16.70	-16.70	-16.70
BC	9.20	9.20	-9.20	9.20	9.20	-9.20	-9.20	9.20	-9.20
ABC	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80
B	14.20	14.20	-14.20	14.20	-14.20	-14.20	14.20	-14.20	14.20
AB	14.80	14.80	14.80	14.80	-14.80	14.80	-14.80	-14.80	-14.80
C	10.70	10.70	-10.70	-10.70	10.70	10.70	-10.70	-10.70	10.70
Σ	-	159.30	5.30	2.70	-36.70	8.70	-9.90	-37.30	10.30

Tabla 16. Contrastes entre variables y resultados de recuperación de Nd con H₂SO₄

Contrastes Nd H ₂ SO ₄									
T	Y _i	Y _i X ₀	Y _i X ₁	Y _i X ₂	Y _i X ₃	Y _i X ₄	Y _i X ₅	Y _i X ₆	Y _i X ₇
[1]	10.7	10.70	-10.70	-10.70	-10.70	10.70	10.70	10.70	-10.70
A	15.4	15.40	15.40	-15.40	-15.40	-15.40	-15.40	15.40	15.40
B	9.3	9.30	-9.30	9.30	-9.30	-9.30	9.30	-9.30	9.30
AB	4.1	4.10	4.10	4.10	-4.10	4.10	-4.10	-4.10	-4.10
C	3.3	3.30	-3.30	-3.30	3.30	3.30	-3.30	-3.30	3.30
AC	8.6	8.60	8.60	-8.60	8.60	-8.60	8.60	-8.60	-8.60
BC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ABC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	8.7	8.70	-8.70	8.70	-8.70	-8.70	8.70	-8.70	8.70
AB	3.8	3.80	3.80	3.80	-3.80	3.80	-3.80	-3.80	-3.80
C	4	4.00	-4.00	-4.00	4.00	4.00	-4.00	-4.00	4.00
Σ	-	67.90	-4.10	-16.10	-36.10	-16.10	6.70	-15.70	13.50

Tabla 17. Contrastes entre variables y resultados de recuperación de Dy con HNO₃

Contrastes Dy HNO ₃									
T	Y _i	Y _i X ₀	Y _i X ₁	Y _i X ₂	Y _i X ₃	Y _i X ₄	Y _i X ₅	Y _i X ₆	Y _i X ₇
[1]	12.30	12.30	-12.30	-12.30	-12.30	12.30	12.30	12.30	-12.30
A	22.40	22.40	22.40	-22.40	-22.40	-22.40	-22.40	22.40	22.40
B	8.50	8.50	-8.50	8.50	-8.50	-8.50	8.50	-8.50	8.50
AB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	7.30	7.30	-7.30	-7.30	7.30	7.30	-7.30	-7.30	7.30
AC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ABC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	8.10	8.10	-8.10	8.10	-8.10	-8.10	8.10	-8.10	8.10
AB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	6.40	6.40	-6.40	-6.40	6.40	6.40	-6.40	-6.40	6.40
Σ	-	65.00	-20.20	-31.80	-37.60	-13.00	-7.20	4.40	40.40

Tabla 18. Contrastes entre variables y resultados de recuperación de Dy con H₂SO₄

Contrastes Dy H ₂ SO ₄									
T	Y _i	Y _i X ₀	Y _i X ₁	Y _i X ₂	Y _i X ₃	Y _i X ₄	Y _i X ₅	Y _i X ₆	Y _i X ₇
[1]	14.8	14.80	-14.80	-14.80	-14.80	14.80	14.80	14.80	-14.80
A	18.4	18.40	18.40	-18.40	-18.40	-18.40	-18.40	18.40	18.40
B	9.9	9.90	-9.90	9.90	-9.90	-9.90	9.90	-9.90	9.90
AB	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	4.6	4.60	-4.60	-4.60	4.60	4.60	-4.60	-4.60	4.60
AC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ABC	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	9.3	9.30	-9.30	9.30	-9.30	-9.30	9.30	-9.30	9.30
AB	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	5.7	5.70	-5.70	-5.70	5.70	5.70	-5.70	-5.70	5.70
Σ	-	62.70	-25.90	-24.30	-42.10	-12.50	5.30	3.70	33.10