

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ESCORIAS PRODUCIDAS EN SANTA FLORENTINA (CHILECITO, LA RIOJA) DURANTE LA EXTRACCIÓN DE COBRE, ORO Y PLATA A PARTIR DE MINERALES DE LA MEJICANA

Franco M. Stábile^{1,2}, Martín E. Morosi^{1,3}, Nicolás M. Rendtorff^{1,4}, Eduardo L. Tavani¹

¹ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CCT CONICET La Plata, Camino Centenario y 506, C.C. 49, (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Argentina

² Departamento de Ingeniería Química, Facultad Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata

³ Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata

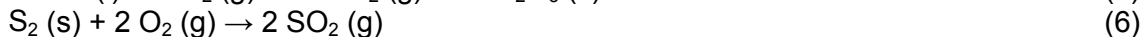
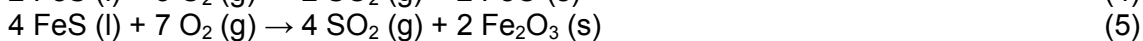
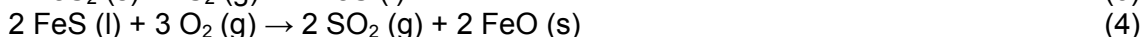
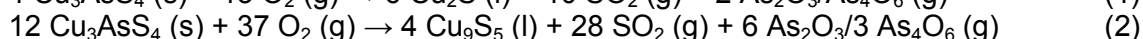
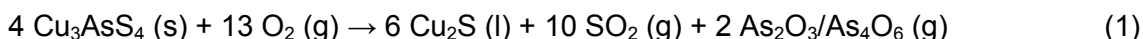
⁴ Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata
mstabile@cetmic.unlp.edu.ar; mmorosi@cetmic.unlp.edu.ar; rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar; etavani@cetmic.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

"La Mejicana" es un distrito minero ubicado en la parte media-alta (~4600 msnm) del Nevado de Famatina, La Rioja, Argentina. Las principales minas son San Pedro (SP) y Upulungos (Up). Sus leyes difieren enormemente y exhiben una variación significativa en función del nivel de laboreo. La riqueza de estos dos depósitos, de acuerdo con datos oportunamente consignados, fueron: 72,6 kg ton⁻¹ (SP)/43,2 kg ton⁻¹ (Up) de cobre, 8 g ton⁻¹/18 g ton⁻¹ de oro y 36 g ton⁻¹/304 g ton⁻¹ de plata [1-3]. El establecimiento Santa Florentina (~1410 msnm), hoy en ruinas, está ubicado a 25,4 km del yacimiento y a 8,9 km de Chilecito (~1075 msnm) en dirección opuesta. El transporte de materiales en ambos sentidos se hacía valiéndose de un cable carril construido a tal efecto e inaugurado el 1-1-1905.

El constituyente reportado como principal portador de cobre fue enargita (Cu₃AsS₄) y su oxidación, ejecutada en presencia de abundante cantidad de aire, conducía a la formación de sulfuro cuproso Cu₂S (ecuación (1)) [4] o según una nueva propuesta digenita Cu₉S₅ (ecuación (2)) [5]. La molécula de óxido arsenioso que debe considerarse depende de la temperatura de reacción, si está por encima de 200 °C es el dímero [4]. Además del compuesto de cobre que se encontraba en estado líquido, se producía la descarga atmosférica de apreciables cantidades de dióxido de azufre (SO₂) y óxido arsenioso (As₂O₃/As₄O₆) [6]. Sus efectos adversos para la salud humana se conocían desde mediados del siglo XIX para el primer producto y 1902 para el segundo [7]. Por su parte, la pirita (FeS₂) era un mineral de relleno muy abundante que llegaba casi hasta duplicar la ley de enargita [1]. A partir de 600-700 °C, el bisulfuro de hierro se descompone en pirrotina FeS (punto de fusión = 1195 °C) [8] y azufre (S₂) (ecuación (3)) [9]. El azufre condensaba en las partes frías del horno (punto de fusión = ~119 °C) [8], pero a pesar de ello permanecía activo. Seguidamente, ambos derivados de la pirólisis participaban en sendas oxidaciones (ecuaciones (4)-(6)).

A escala industrial las transformaciones químicas se efectuaban en un horno y con el agregado de los fundentes que resultaren más propicios para la composición de la carga, se obtenían dos fases líquidas inmiscibles. La más densa, llamada mata o eje, estaba conformada por una mezcla de sulfuros (Cu_nS_m+FeS) y trazas de metales preciosos puros (punto de fusión Au = 1064 °C, densidad Au = 19,3 g cm⁻³; punto de fusión Ag = 962 °C, densidad Ag = 10,5 g cm⁻³) [8], los cuales, una vez fundidos, decantaban por gravedad. El diagrama de flujo se completaba con la etapa de afino. En cuanto a la fracción más liviana –escoria– contenía entre otros elementos silicio, calcio, magnesio, sodio, hierro y aluminio [10].



La explotación del complejo minero metalúrgico al principio estuvo a cargo de empresas foráneas: "The Famatina Development Corporation" (1903-1912) y "The Famatina Company" (1912-1913) [3]. Luego de una interrupción de 5 años y únicamente por un plazo breve (1918-1923) se volvió a trabajar en la mina y en Santa Florentina. Este reinicio de actividades fue llevado a cabo por la "Corporación Minera Famatina", sociedad de origen nacional. En una contribución anterior se determinaron diversos aspectos de la tecnología aplicada durante el período 1903-1913 para el aprovechamiento del recurso mineral no renovable [6]. Con el objetivo de completar dicho estudio se procedió a evaluar el comportamiento de los metales preciosos, reconocer el tipo de escoria formada (binaria, ternaria o mixta), vincular la composición de cada formulación con la temperatura de fusión y examinar los motivos que indujeron a discontinuar la gestión comenzada 6 años atrás. Se trata de una información que resulta de sumo interés para interpretar como fue efectuado el emprendimiento bajo financiamiento, organización y supervisión local.

PARTE EXPERIMENTAL

Se extrajeron tres muestras del sector medio de la pila central, utilizándose para su designación una notación alfanumérica (M1, M2, M3). Los ensayos practicados fueron: análisis químico, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX), microscopía de calefacción (MC) y termogravimetría-análisis térmico diferencial (TG-ATD).

Los análisis químicos fueron ejecutados por técnicas estándares de volumetría y gravimetría. Para la valoración por EDS se dispuso de un microscopio electrónico JEOL JCM-6000 acoplado a la sonda de microanálisis EDS JED 2300. El estudio por DRX fue efectuado con un equipo Philips 3 kW X'Pert, usando radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni. Para estimar el punto de fusión se empleó un microscopio de calefacción Linseis L74PT1600. Los ensayos se hicieron en atmósfera de aire con cilindros compactos de muestras de diámetro 4 mm y altura 4 mm, soportados sobre una base de alúmina de poco espesor. La temperatura se registró con una termocupla de Pt-Rh, tipo S. El análisis de imágenes, fue tomada una por grado centígrado, y su cambio a unidades de medida se realizó en forma automática mediante el software del dispositivo. Los TG y ATD se llevaron a cabo simultáneamente en el módulo Rigaku Thermo plus EVO2, TG 8121, registrándose la pérdida de peso (% pdp) entre 30 °C y la temperatura de fusión. Las condiciones operativas fueron: velocidad de calentamiento 10 °C min⁻¹ bajo atmósfera dinámica de nitrógeno (inerte) y flujo gaseoso 6,0 L min⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido (% p/p) de Cu, S₂²⁻/S²⁻, Au, Ag, Fe(II), Fe(III), Si, Ca, Mg y Al (Tabla 1) de la escoria permite apreciar el rendimiento del proceso pirometalúrgico aplicado. La mena tenía 3,00% p/p de Cu [11] y de acuerdo con esta ley la recuperación del metal fue ~92-95%. La no detección de S₂²⁻/S²⁻ sustenta la opinión de que se produjo el agotamiento de enargita y piritita, evidenciando también que los sulfuros, una vez concentrados en la mata (Cu_nS_m+FeS), permanecían en dicha fase hasta su separación. Por otra parte, la no determinación de metales preciosos en la escoria sustenta la opinión de que el aprovechamiento de los tres componentes valiosos fue

casi cuantitativo. La baja proporción de Fe(III)/Fe(II) (3,29:10,63 = 0,31) nos dice que las conversiones ocurrieron bajo una atmósfera oxidante insuficiente para lograr sólo Fe₂O₃ (ecuación (5)). En el listado se incluyó al Si, Ca, Mg y Al a fin de aportar pruebas sobre la participación de estos elementos en el mecanismo de remoción de la ganga, aclarándose que los dos primeros comprenden la suma de sus valores originales más los adicionados en carácter de fundente.

La metodología descrita para extraer cobre bajo la forma de sulfuros (Cu_nS_m), desarrollada en Gales a comienzos del siglo XIX, tenía como beneficio adicional la posibilidad de obtener simultáneamente oro y plata [7, 11-12]. Se reemplazaba así la técnica de amalgamación, cuya ejecución requería una molienda fina con el propósito de liberar los componentes de interés económico. Una vez alcanzada la granulometría deseada, la mena se mezclaba con mercurio y el exceso de dicho reactivo se separaba por filtración, mientras que el combinado con los metales preciosos (Ag–Hg, Au–Hg) se volatilizaba por calcinación de la retorta. En el caso de La Mejicana, por la presencia de abundantes cantidades de arsénico y azufre (Cu₃AsS₄, FeS₂) era aconsejable hacer una tostación oxidante previa [13].

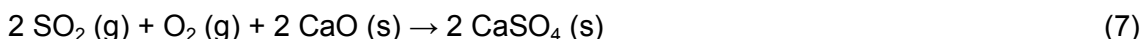
Tabla 1. Contenido de algunos componentes de la escoria para M3.

	Cu	S ₂ ²⁻ /S ²⁻	Au	Ag	Fe(II)	Fe(III)	Si	Ca	Mg	Al
%p/p	0,23	nd	nd	nd	10,63	3,29	21,96	10,78	3,97	5,58

nd = no detectado

Las especies identificadas por DRX fueron: monticellita CaMgSiO₄ (M1, M2, M3), augita (Ca,Mg,Fe)₂(Si,Al)₂O₆ (M1, M2, M3), yeso CaSO₄.2H₂O (M3) y sílice SiO₂ (M3). La composición mineralógica de la escoria exhibió una apreciable variación superficial para sitios contiguos. Este comportamiento se debería a que el depósito tuvo su origen en el vertido efectuado a lo largo de casi 20 años, durante los cuales se aplicaron diferentes métodos de producción. Conforme a este hecho, se decidió arbitrariamente catalogar las muestras según el orden en que fueron analizadas y no haciendo referencia a su lugar de procedencia.

En cuanto al CaSO₄, resulta de combinar SO₂, cualquiera sea su origen, con CaO (ecuación (7)) [9]. La sal anhidra (punto de fusión = 1450 °C) [8] se habría rehidratado con el paso del tiempo desde el momento de la fundición hasta nuestros días, ~100 años, aun cuando la humedad micro-circundante fue exigua (~0,6%). Ningún óxido de hierro divalente (wüstita (FeO)) o trivalente (hematita (Fe₂O₃)) fue reconocido por DRX. Ello se atribuye a que el estado ferroso sólo se encontraría en la augita y el óxido férrico habría cristalizado con ordenamiento atómico de corto alcance (estructura amorfa). Finalmente, el α-cuarzo fue uno de los dos fundentes utilizados.



El proceso extractivo por vía térmica habitualmente empleado para el cobre conlleva la síntesis de fayalita (escoria binaria): sílice–óxido ferroso. Entre sus inconvenientes figuran alta viscosidad y baja capacidad para remover impurezas ácidas. En nuestro caso, el citado producto de reacción no fue determinado. La escoria ternaria (sílice–óxido ferroso–óxido de calcio) constituye una alternativa al camino anterior. Sin embargo, esta opción ha sido menos adoptada porque favorece la disolución del Cu_nS_m presente en la mata. Dicho inconveniente se controla regulando la cantidad de sílice agregada [14]. El análisis por DRX confirmaría que las dos primeras sustancias señaladas (monticellita, augita) son derivadas de formulaciones binaria y ternaria, respectivamente. Según sus porcentajes en la mezcla, el punto de fusión oscila entre

1232 y 1299 °C [14]. La presencia de los dos silicatos se explicaría porque el Fe está en defecto y limita la formación de augita.

La medición del punto de fusión se hizo por la técnica MC [15]. En la Figura 1 se exponen la curva de calentamiento como una función de la temperatura e imágenes con formas características de la pastilla para M3. Dicha muestra se eligió por contar con mayor número de especies minerales (DRX) y consecuentemente esperarse que también tuviera más transformaciones. Al confrontar las dos primeras fotografías se advierte que no hay modificación de la longitud a Ti (L_i) en relación con la longitud a T ambiente (L_o). Este comportamiento está representado por una línea horizontal y se mantiene hasta poco más de 1100 °C. A partir de esa anotación empieza a cambiar su estado ($S \rightarrow L$), el cual se observa en la tercera representación (media gota). Con respecto a la cuarta es cuando ocurre la fusión, en este punto el material queda aplanado sobre la plataforma de alúmina (gota aplastada).

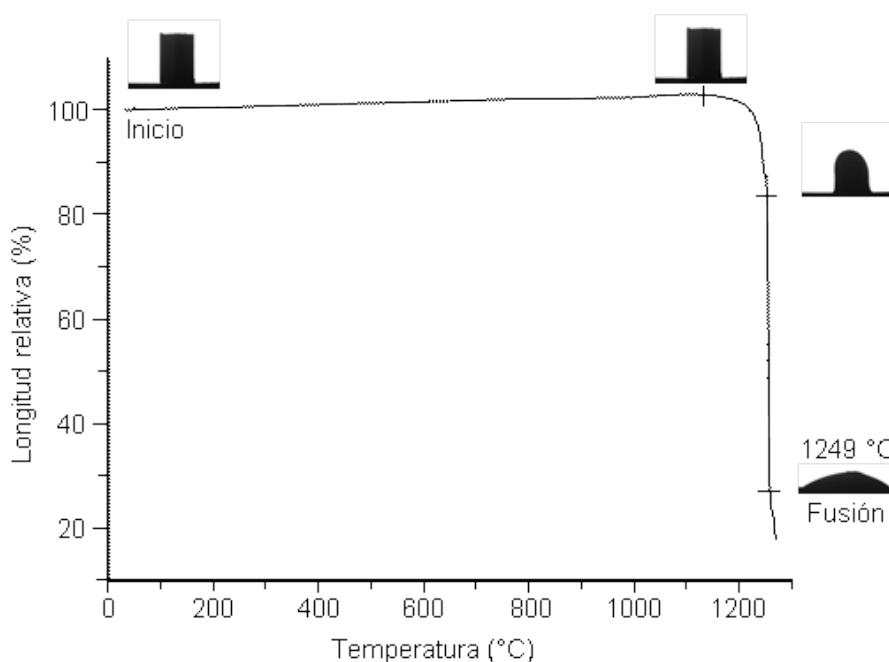


Figura 1. Curva de calentamiento de M3

Los valores reportados en la Tabla 2 tuvieron una apreciable disparidad, por tal motivo se consideró oportuno brindar alguna explicación sobre dicha situación. La cantidad de muestra (unos pocos gramos) usada para hacer los ensayos de DRX, MC y TG-ATD es insignificante en comparación con la carga del horno (varias toneladas). Desde un punto de vista práctico, el punto de fusión varía en función de la proporción de augita (menor temperatura) y monticellita presente en cada alícuota examinada [14]. Se trata de una información que, sumado al análisis por DRX, revela la heterogeneidad de la escoria acumulada en el vertedero.

Los estudios por TG-ATD posibilitan visualizar cambios fisicoquímicos de la materia, aun encontrándose sus constituyentes en bajo porcentaje [16]. Con igual criterio de selección que para MC, en este caso también se decidió por M3. Primero tuvo lugar la evaporación de humedad $\sim 0,3\%$ p/p, concluyéndose a 120 °C. La descomposición del hidrato cristalino identificado (yeso) ocurrió entre 130 y 150 °C, con una pdp de $\sim 1,6\%$ p/p. Ambos registros fueron de carácter endotérmico. A 800 °C se produjo la única transformación exotérmica, atribuible al crecimiento cristalino de fases ya desarrolladas. Consecutivamente, fue observado un tercer pico endotérmico ($\sim 1200^\circ\text{C}$), el cual se vinculó con la fusión de la muestra. La descripción se completa con la pdp desde 400

hasta 1200 °C (~1,2% p/p), que carece de señales térmicas y correspondería al desprendimiento de sustancias retenidas mientras se enfriaba la escoria [16].

Para concluir, se revisaron posibles causales que impulsaron a abandonar definitivamente la explotación del complejo minero-metalúrgico. De los puntos revisados, se destacan dos por su innegable efecto adverso sobre el rendimiento del proceso. El primero se refiere a que en poco más de una década la riqueza de la mena se redujo sensiblemente. La producción de Upulungos superaba en 5 veces la de San Pedro, así que de acuerdo con esta relación y sus respectivas leyes se tiene en promedio para las dos vetas: 34,4/27,5 kg ton⁻¹ de Cu (1913/1926), 12,5/11 g ton⁻¹ de Au y 290/150 g ton⁻¹ de Ag [2-3]. El segundo asunto trata los obstáculos que era menester superar para trabajar en la mina. La altura a que se encuentra el yacimiento torna dificultosa la respiración y hace sentir más intensamente las inclemencias del tiempo. Estas duras condiciones ambientales limitaban la mano de obra disponible capaz de cumplir su cometido en el interior de las tortuosas y mal ventiladas galerías [17].

Tabla 2. Punto de fusión (Pf) y minerales identificados por DRX para cada una de las muestras ensayadas

Muestra	Minerales identificados por DRX	Pf(°C)
M1	Monticellita, augita	1232
M2	Monticelita, augita	1299
M3	Monticellita, augita, yeso, sílice	1249

Conclusiones

El análisis de la escoria permitió establecer que el proceso extractivo aplicado produjo una muy elevada recuperación de Cu, Au y Ag.

Los minerales identificados en las muestras evaluadas fueron: monticellita, augita, yeso y sílice. La primera especie es distintiva de escorias binaria, mientras que la segunda responde a la ternaria. En nuestro sistema, la formulación fue mixta. Se advirtió que el óxido de hierro divalente forma parte de augita y el trivalente cristalizó adoptando una estructura amorfa.

El Pf varió entre 1232 y 1299 °C, dichos valores dependen de los silicatos presentes en cada alícuota ensayada. Se comprobó que la MC es una técnica eficaz para medir la referida propiedad física.

Se determinaron los eventos provocados por efecto térmico: evaporación de humedad, deshidratación del CaSO₄.2H₂O, crecimiento cristalino, volatilización de compuestos condensados y fusión de la escoria.

Los motivos que habrían impulsado la decisión de abandonar definitivamente el proyecto fueron las dificultades inherentes del laboreo y el empobrecimiento de la mena.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por el financiamiento recibido.

REFERENCIAS

1. V. Angelelli. Yacimientos metalíferos de la República Argentina. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
2. N.A. Lannefors. I. Sobre las minas de cobre de Famatina. Publicación N° 21. Dirección General de Minas, Geología e Hidrología, Buenos Aires, 1926.
3. E. Hermitte. Minerales de cobre. La geología y minería argentina en 1914. Tercer censo nacional de la República Argentina, Censo de las Industrias, Tomo VII, 469-476, 1917.

4. I. Mihajlovic, N. Strbac, Z. Zivkovic, R. Kovacevic, M. Stehernik. A potential method for arsenic removal from copper concentrates. *Minerals Engineering*, 20 (1), 26-33, 2007.
5. V.L. Barone, D. Gazzoli, I.D. Lick, I.B. Schalamuk, I.L. Botto. Thermal and spectroscopic feature of the Cu_3AsS_4 enargite oxidation up to 800°C. Implications in the arsenic evolution. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 4 (12), 1844-1850, 2011.
6. N.M. Rendtorff, M.E. Morosi, E.L. Tavani. Análisis del proceso empleado para la extracción de cobre a partir de minerales del yacimiento "La Mejicana", Chilecito, Argentina. Libro de Resúmenes Extendidos del VII Congreso Nacional de Arqueometría, 171-176, 2018.
7. J.D. Pérez Cebada. Minería del cobre y contaminación atmosférica. Estrategias empresariales en las cuencas de Swansea, Huelva y Montana. *Revista de Historia Industrial*, 16, 45-67, 1999.
8. C.R. Hammond. Physical constants of inorganic compounds. CRC Handbook of Chemistry and Physics. R.C. Weast (Editor), CRC Press, Boca Ratón, Florida, 1981.
9. C.J. Menéndez, E.L. Tavani, E.J. Nolasco. Determination of kinetic aspects from the non-isothermal chlorination of tungsten minerals. *Latin American Applied Research*, 33 (1), 19-26, 2003.
10. D.P. Peters. The principles of copper smelting. Hill Publishing Company, New York, 1907.
11. S. Wässman. II Establecimiento metalúrgico de Santa Florentina. Publicación N° 21. Dirección General de Minas, Geología e Hidrología, Buenos Aires, 1926.
12. C. Evans, O. Saunders. El mundo del cobre en el siglo XIX: una introducción. *Revista de historia social y de las mentalidades*, 21 (1), 9-26, 2017.
13. J.F. Rojas. Procesos ambientales: deforestación y actividades productivas en los valles y bolsones del oeste de La Rioja y Catamarca desde mediados del siglo XIX. Tesis Facultad de Filosofía y Letras, Universidad Nacional de Cuyo, 2012.
14. P.A. Vera Giglio. Cinética de oxidación de mata industrial de cobre con formación de escoria olivina. Tesis Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, 2007.
15. F.M Stábile. Diseño y procesamiento de vitrocerámicos bioactivos. Evaluación del uso de minerales naturales en la formulación. Tesis Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 2017.
16. R.C. Mackenzie (Editor). Differential thermal analysis. Academic Press, London, 1970.
17. J. Biale Massé. La Rioja: La minería – La alta agricultura. Informe sobre el estado de las clases obreras en el interior de la República, Tomo Primero, Cap. VII, 225-321. Imprenta y Casa Editora de Adolfo Grau, Buenos Aires, 1904.