Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Ingeniería Química

Estudio de la lixiviación de covelita en medio acídico

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico

AUTOR

Carlos Francisco ANGELES BARDELLINI

ASESOR

Gilberto Vicente SALAS COLOTTA

Lima, Perú

2021



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Angeles, C. (2021). *Estudio de la lixiviación de covelita en medio acídico*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Ingeniería Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Información complementaria

Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0001-8612-6090
Autor DNI (Obligatorio)	44989789
Asesor DNI (Obligatorio)	07942804
Código ORCID del asesor	https://orcid.org/0000-0001-9883-473X
Grupo de investigación	-
Financiamiento	-
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación (incluirse localidades y/o coordenadas geográficas).	Jr. Iquique 471, Urb. Tarapaca, Callao, Peru Coordenadas geográficas: 12°2'56.407"S
Año o rango de años que la investigación abarcó.	2019-2020
URL de disciplinas OCDE	Minería, Procesamiento de minerales https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.05

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA
"Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia"

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUÍMICA

A C T A DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos Miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, bajo la Presidencia del **Dr. José Fernandes de Oliveira Ugarte**, el **Ing. Oscar Alberto Cornejo Sánchez** (Miembro) y el **Ing. Gilberto Vicente Salas Colotta** (Asesor), habiendo presentado para el efecto la **TESIS,** titulada **"ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN DE COVELITA EN MEDIO ACÍDICO",** después de **SUSTENTADA DE MANERA VIRTUAL MEDIANTE EL ENLACE (https://meet.google.com/jvy-yjxe-uad)Y APROBADA LA TESIS** elaborada por el Bachiller en Ingeniería Química: **CARLOS FRANCISCO ANGELES BARDELLINI*;*** para optar el **TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO,** acordando calificarlo con la **NOTA** de:

Dieciocho	**18**
(LETRAS)	(NÚMEROS)

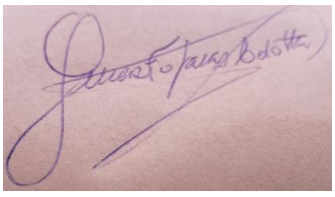
Lima, 29 de marzo del 2021



Dr. José Fernandes de Oliveira Ugarte
Presidente de jurado



Ing. Oscar Alberto Cornejo Sánchez
Docente Revisor



Ing. Gilberto Vicente Salas Colotta
Asesor

UNMSM
Firmado digitalmente por PALOMINO INFANTE Ruben Alfredo FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 14.05.2021 17:55:14 -05:00

Dr. R. Alfredo Palomino
Director de la EPIQ

Resumen

En la actualidad los métodos hidrometalúrgicos para la extracción de cobre se están volviendo más frecuentes en la industria moderna. Sin embargo, el problema radica en que es una tendencia relativamente nueva comparada con la más frecuentemente usada pirometalurgia. Además, pese al crecimiento de la hidrometalurgia todavía existe falta de información para varios tipos de minerales, entre los que está incluida la Covelita. La presente tesis investiga la lixiviación de Covelita en un medio ácido de ácido sulfúrico con énfasis en entender el efecto que tienen sobre la lixiviación las variables más comúnmente usadas como la temperatura y el potencial redox.

El mineral utilizado para este estudio es una muestra del yacimiento Oyu Tolgoi en Mongolia que pertenece mayoritariamente a Rio Tinto. Las temperaturas de lixiviación variaron entre los 20°C y los 90°C, la concentración total de hierro en solución fue entre los 0.1 mol/L y 0.5 mol/L y la proporción entre Fe^{+3}/Fe^{+2} vario entre 0.1 y 10.

Los resultados del estudio muestran que un incremento en la temperatura de lixiviación resultara en un incremento en la extracción de cobre. Sin embargo, contrario a lo que comúnmente se ve en otros minerales de cobre, el potencial redox o proporción de Fe^{+3}/Fe^{+2} tuvo un impacto mínimo o nulo. Como referencia se compararon los resultados con Covelita de Butte, Montana y las recuperaciones a una misma temperatura fueron similares.

Por lo tanto, el presente estudio se infiere que para incrementar la extracción de Covelita, en minerales donde está de forma mayoritaria, es necesario maximizar la temperatura de lixiviación. Los otros factores parecen tener un efecto mucho menor. Los resultados de este estudio proveen la base para el diseño de procesos y optimización de los procesos industriales de lixiviación de Covelita.

Del presente estudio también se puede aproximar el tiempo de lixiviación óptimo para la muestra de Oyu Tolgoi. Para las condiciones experimentales a las que se trabajo la muestra de Oyu Tolgoi, se ha determinado que el tiempo óptimo de lixiviación es de 48 horas y que para el mismo se obtendría una recuperación aproximada del 60%.

Palabras Claves: Minería, Cobre, Covelita, Sulfuros, Hidrometalurgia, Lixiviación, Oyu Tolgoi.

Abstract

At the moment, for the extraction of copper the hydrometallurgical methods are becoming more prevalent in modern industry. Although, the problem is that it is a relatively new trend compared to the more frequently used pyrometallurgy. Furthermore, despite the growth of hydrometallurgy there is still a lack of information for various types of minerals, among which Covelita is included. This thesis investigates the leaching of Covelita in an acidic media (sulfuric acid) with the objective of understanding the effect of the most commonly used variables such as temperature and redox potential have on leaching.

The mineral sample used for this study is a sample from the Rio Tinto's Oyu Tolgoi mine in Mongolia. The leaching temperature range from 20°C to 90°C, the total iron concentration range in solution is 0.1 mol/L to 0.5 mol/L and the proportion between Fe^{+3}/Fe^{+2} varied between 0.1 and 10.

The results of the study show that an increase in the leaching temperature will result in an increase of Copper. However, contrary to what is commonly seen in other copper minerals, the redox potential or Fe^{+3}/Fe^{+2} proportion had little or no impact. As a reference, the results were compared with Covellite from Butte, Montana and the recoveries at a same temperature were similar.

Therefore, the present study concludes that to increase the extraction of Covellite, in minerals that have it as a majority, it is necessary to maximize the leaching temperature. The other factors seem to have a minor effect. The results of this study provide the basis for the process design and optimization of Covellite's industrial leaching processes.

The present study also allows to approximate the optimal leaching time for the Oyu Tolgoi sample. For the experimental conditions under which the Oyu Tolgoi sample was worked, it has been determined that the optimal leaching time is 48 hours and that the extraction achieved would be of approximately 60%.

Keywords: Mining, Copper, Covellite, Sulphurs, Hydrometallurgy, Leaching, Oyu Tolgoi

Índice de Contenidos

Resumen ..... **i**

Agradecimientos ..... **xvi**

Dedicatoria ..... **xvii**

1 Introducción **1**

1.1 Objetivo de la investigación 2

1.2 Alcance y limitaciones de la investigación 3

2 Marco Teórico **6**

2.1 Lixiviación 6

2.2 Cobre 8

2.3 Covelita 13

2.3.1 Estudios científicos sobre la lixiviación de Covelita 13

2.3.2 Lixiviación de Covelita 18

2.3.3 Operaciones industriales de lixiviación de Covelita 23

2.4 Resumen de la revisión de literatura 23

3 Programa Experimental **25**

4 Procedimiento Experimental 26

4.1 Materiales 26

4.2 Condiciones Experimentales 26

4.2.1 Temperatura 27

4.2.2 Concentración Férrica/Ferrosa 27

4.2.3 Potencial 28

4.2.4 Concentración de ácido sulfúrico – control de pH 28

4.2.5 Tamaño de partícula 28

4.2.6 Velocidad de agitación y efecto sobre la mezcla 29

4.3 Preparación de Muestras 29

4.4 Análisis Químico de las muestras minerales 31

4.5 Caracterización mineralógica de la muestra 33

4.5.1 Cobre soluble en ácido 35

4.6 Equipos y set-up experimental 35

4.6.1 Permanganato de potasio como oxidante 39

4.7 Procedimiento de Lixiviación 41

4.8 Muestreo 41

4.9 Análisis de muestras 42

4.9.1 Análisis de Muestras líquidas 42

4.10 Manejo de muestras y desechos 43

5 Resultados y discusión 45

5.1 Caracterización Mineralógica 45

5.2 Condiciones Experimentales 48

5.3 Resultados de los experimentos de lixiviación de la Covelita de Butte, Montana 49

5.3.1 Efecto del control de Temperatura – Solo Férrico en solución 49

5.3.2 Modelo Matemático basado en el efecto de la temperatura para la muestra de Butte, Montana 55

5.3.3 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 40°C usando oxigeno 57

5.3.4 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 40°C usando permanganato de potasio como oxidante 62

5.3.5 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 50°C usando permanganato de potasio como oxidante 67

5.3.6 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 60°C usando permanganato de potasio como oxidante 71

5.3.7 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 70°C usando permanganato de potasio como oxidante 75

5.3.8 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 80°C usando permanganato de potasio como oxidante 79

5.3.9 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 90°C usando permanganato de potasio como oxidante 82

5.4 Resultados de los experimentos de lixiviación de la Covelita de Oyu Tolgoi 86

6 Conclusiones y Recomendaciones 91

6.1 Conclusiones 91

6.2 Aplicaciones Industriales 94

6.3 Recomendaciones para trabajos futuro 94

7 Bibliografía 95

Índice de Tablas

Tabla 1 Cinética de lixiviación de covelita con sulfato férrico en solución acídica..... 15

Tabla 2 Resultados del Análisis químico para las muestras de Covelita usadas en los experimentos 32

Tabla 3 Resultado del análisis de composición mineralógica de las muestras de covelita..... 34

Tabla 4 Condiciones Experimentales..... 48

Índice de Figuras

Figura 1 Los principales procesos para la extracción de cobre de un mineral sulfurado 11

Figura 2 Diagrama de flujo para la lixiviación de minerales de óxidos y sulfuros de cobre. 12

Figura 3 Diagrama Pourbaix para el Sistema Cu-Fe-S-O-H2O a 25ºC [Cu]=0.01M; [Fe]=[S]=0.1 M 20

Figura 4 Diagrama de flujo de lixiviación de cobre por pilas/Extracción por solvente/Electroobtención 22

Figura 5 Distribución acumulativa del tamaño de partícula para la muestra de Butte, Montana. P80=68 micrones 30

Figura 6 Distribución acumulativa del tamaño de partícula para la muestra de Oyu Tolgoi. P80=47 micrones 31

Figura 7 Típico set-up experimental para el uso de oxígeno como oxidante 38

Figura 8 Típico set-up experimental para el uso de Permanganato de potasio como oxidante ... 39

Figura 9 Equipo de Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) utilizado para el análisis de las muestras liquidas 43

Figura 10 Patrones de XRD para la muestra de Butte, Montana 46

Figura 11 Patrones de XRD para la muestra de Oyu Tolgoi 47

Figura 12 Efecto de la temperatura en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.1mol/L férrico y 600 RPM 52

Figura 13 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.1mol/L férrico y 600 RPM 53

Figura 14 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.1mol/L férrico y 600 RPM 54

Figura 15 Modelo Matemático basado en el efecto de la temperatura para la muestra de Butte, Montana 56

Figura 16 Gráfica de Arrhenius para el modelo matemático de la muestra de Butte, Montana .. 57

Figura 17 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C 60

Figura 18 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C 61

Figura 19 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C 62

Figura 20 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio 65

Figura 21 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio 66

Figura 22 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio 67

Figura 23 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 50°C usando Permanganato de Potasio..... 69

Figura 24 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 50°C usando Permanganato de Potasio 70

Figura 25 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 50°C usando Permanganato de Potasio 71

Figura 26 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 60°C usando Permanganato de Potasio..... 73

Figura 27 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 60°C usando Permanganato de Potasio 74

Figura 28 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 60°C usando Permanganato de Potasio 75

Figura 29 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 70°C usando Permanganato de Potasio..... 77

Figura 30 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 70°C usando Permanganato de Potasio 78

Figura 31 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 70°C usando Permanganato de Potasio 79

Figura 32 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 80°C usando Permanganato de Potasio..... 80

Figura 33 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 80°C usando Permanganato de Potasio..... 81

Figura 34 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 80°C usando Permanganato de Potasio 82

Figura 35 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 90°C usando Permanganato de Potasio..... 84

Figura 36 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 90°C usando Permanganato de Potasio 85

Figura 37 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 90°C usando Permanganato de Potasio 86

Figura 38 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Oyu Tolgoi @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio 88

Figura 39 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Oyu Tolgoi @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio 88

Figura 40 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Oyu Tolgoi @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio 90

Lista de Abreviaturas

SX	Extracción por solventes
EW	Electrowinning o Electroobtención
TMPD	Toneladas Métricas por día
PLS	Solución Rica de Lixiviación (Pregnant Leach Solution)
AA	Espectroscopia de Absorción Atómica
PPM	Partes por millon
XRD	Difractor de Rayos X (X-Ray Diffraction)
ORP	Potencial de Oxidación-Reducción

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi gratitud a mi asesor de tesis el Ing. Gilberto Salas Colotta por su constate apoyo y guía a través de todos mis años de estudios e incluso después de haberlos concluido.

También extiendo el agradecimiento a los profesores con quienes tuve la suerte de interactuar durante todos los años de estudios y al personal administrativo que me apoyo no solo con tramites sino con consejos y con su invaluable amistad.

Un especial agradecimiento al Dr. David Dreisinger por todos los años de amistad y apoyo constante. Y también para de Rio Tinto y sus colaboradores que permitieron que esta investigación se pueda llevar a cabo.

A su vez extiendo el agradecimiento a William Colquhoun de AMEC quien no solo fue mi jefe sino también mi mentor y amigo. Que descanses en paz William.

Finalmente, pero no menos importante, agradecer a mi familia por su constante apoyo y motivación para salir adelante.

Dedicatoria

A mis padres y hermanos por su constante apoyo.

1 Introducción

La covelita suele encontrarse en pequeñas cantidades en los minerales de cobre y debido a eso es que los procesos de extracción deben ser mejorados contantemente para mantener niveles de ganancias rentables. Otro factor importante que afecta el procesamiento de cobre a nivel mundial es que los nuevos yacimientos son de cada vez menor grado. El promedio de concentración de cobre en minerales durante el siglo 21 ha sido de aproximadamente 0.6% (Wikipedia contributors, 2021).

Los métodos más exitosos para el procesamiento de estos minerales de bajo grado en cobre son lixiviación en botaderos (Dump Leaching) y lixiviación en pilas (Heap Leaching). Las operaciones más exitosas de lixiviación de cobre en pilas han sido para óxidos y para sulfuros secundarios como calcocita y covelita. La lixiviación de cobre en botadero y pilas, para minerales de bajo grado, contribuye con más del 20% de la producción anual de cobre en el mundo (Schlesinger et al., 2011). Las más grandes operaciones de hidrometalurgia se encuentran más comúnmente en países como Perú y Chile donde abundan los minerales de bajo grado.

Para mantener el costo operacional tan bajo como sea posible es que el sistema más común de lixiviación se compone de soluciones de sulfato férrico en medio acídico. Estas soluciones son relativamente baratas y representan una de las mejores opciones de lixiviante para extraer óxidos y sulfuros secundarios de cobre. Por ello, el uso de sulfato férrico se está volviendo más común en la lixiviación de cobre para minerales de bajo grado por los métodos de botaderos y pilas. Durante el proceso de lixiviación usando soluciones de sulfato férrico, el azufre de los sulfuros se reporta casi completamente como sulfuro elemental con pequeñas cantidades formadas de sulfatos

solubles (Schlesinger et al., 2011). El azufre elemental puede ser oxidado para producir ácido y así reducir los costos de producción.

Debido a este rápido crecimiento de la hidrometalurgia en la industria de procesamiento de cobre es que es crucial tener un mejor entendimiento de la química detrás de la lixiviación de una gran variedad de sulfuros secundarios de cobre. La lixiviación de calcocita domina el proceso de lixiviación de sulfuros secundarios, sin embargo, la covelita es un mineral muy importante para la industria del cobre que utiliza minerales de bajo grado. La falta de información en el comportamiento de la lixiviación de covelita en sulfato férrico en medio ácido es una gran limitante para la explotación de estos yacimientos. Es por ello por lo que la presente investigación tiene como finalidad aportar información fundamental sobre el comportamiento de la covelita cuando se lixivia bajo estas condiciones.

1.1 Objetivo de la investigación

Se han publicado muy pocos estudios sobre la cinética de lixiviación de covelita en soluciones acídicas con sulfato férrico. Este trabajo está diseñado para llenar ese vacío e identificar las condiciones más relevantes para la lixiviación comercial de covelita.

Por estas razones es que el presente trabajo cuenta con el siguiente objetivo general:

- Estudiar la lixiviación en medio acídico de un estándar internacional de covelita natural (bajo nivel de impurezas) y comparar los resultados con los obtenidos con una muestra de un yacimiento minero (alto nivel de impurezas).

De la misma manera, se han considerado los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las variables que tienen el mayor impacto para la lixiviación de covelita (temperatura, potencial Redox, entre otras).

- Determinar las condiciones óptimas para la lixiviación comercial de covelita natural (temperatura, potencial Redox, entre otras).

- Generar un modelo matemático para la lixiviación de covelita

- Brindar información sobre la lixiviación de Covelita que sea más pertinente a operaciones mineras reales.

1.2 Alcance y limitaciones de la investigación

El alcance de la presente investigación considera la utilización de dos tipos de muestras naturales de covelita, tal y como se describe a continuación:

- Muestra de estándar internacional de covelita natural. La muestra tiene un bajo nivel de impurezas (cuarzo, pirita, etc). La muestra seleccionada es la de Butte, Montana (EEUU) que se conoce como un estándar internacional (material referencial para análisis) y por lo tanto es de alta importante utilizarla ya que de esa forma la investigación pueda ser comparada y validada con otras investigaciones alrededor del mundo.

- Muestra de un yacimiento minero. La muestra que se utilizará será una muestra presente en un yacimiento minero cuyo principal mineral con valor económica sea la Covelita. La muestra seleccionada es de un yacimiento minero de Rio Tinto (Proyecto Oyu Tolgoi, Mongolia). Las razones para la selección de dicha muestra responden a varias razones, entre las que destacan que es la mina de cobre más grande a nivel mundial (en términos de

reservas minables) y, además, es una de las únicas operaciones mineras a nivel mundial que utiliza covelita como mineral principal lo cual le da un alcance internacional a esta investigación. Es importante mencionar que la investigación cuenta con el apoyo técnico y económico de Rio Tinto (EEUU y Australia).

Las limitaciones de la presente investigación se pueden dividir en dos grupos, primero la limitación de las variables a estudiar, y segundo la limitación con respecto a las muestras a utilizar. A continuación, se describen ambas limitaciones:

- El estudio se limitará a la lixiviación de covelita en medio acídico a temperaturas entre los 20°C y 90°C con énfasis en 40°C, por ser la temperatura de referencia más común para la lixiviación por pilas en operaciones mineras. Se limitará las proporciones iniciales de Fe^{+3}/Fe^{+2} en la lixiviación al rango de 0.1 y 10, por ser el rango más común de variación de potencial redox para una lixiviación de este tipo. La agitación se limitará a una constante para todos los experimentos.

- Solo se utilizará la muestra de Rio Tinto como muestra de una operación minera. La razón para limitar la investigación a solo esta muestra responde a varias limitaciones. En primer lugar, debido al alcance de este estudio y los altos requerimientos económicos del mismo (incluyen análisis químicos, reactivos, instalaciones donde se llevó a cabo la investigación, salario del responsable de esta investigación, etc) es que se decidió buscar un espónsor a la investigación. En la conversación que se tuvo con Cerro Verde (única posible operación minera en Perú que cuenta con un yacimiento rico en covelita), ellos no accedieron a participar económicamente del estudio y tampoco cubrían el costo de enviar la muestra a Canadá (lugar donde se llevó a cabo esta investigación). Se debe entender que realizar este

tipo de investigación representa un gran consumo de tiempo y de recursos económicos (por lo menos, USD $100,000), y al no contar con apoyo de minas peruanas entonces se decidió que el enfoque sería solo con minas que se comprometieran económicamente. En segundo lugar, este tipo de investigación requiere de un alto soporte técnico especializado y Rio Tinto ofreció su plena colaboración técnica.

2 Marco Teórico

2.1 Lixiviación

Lixiviación es una operación unitaria de extracción sólido-líquido. La lixiviación es el proceso de extraer una parte soluble de un sólido, pueden ser múltiples sustancias, mediante el uso de un solvente líquido.

La lixiviación aplicada a la minería tiene generalmente como propósito lo siguiente:

- Abrir minerales, concentrados o productos metalúrgicos para solubilizar los metales valiosos.

- Lixiviar elementos fácilmente solubles (usualmente minerales de ganga) de un mineral o concentrado para así tenerlo en una forma pura más concentrada. Por ejemplo: Método de beneficiación química.

- Brindar una opción de concentración más amigable con el medio ambiente especialmente cuando el mineral contiene elementos que si hubieran sido tratados bajo otros métodos (por ejemplo, con pirometalurgia) entonces posiblemente se hubieran generado problemas ambientales o se hubiera incurrido en altos costos de tratamiento.

La lixiviación es un proceso que con los años se ha vuelto más común en la minería debido a su simpleza en la implementación, pero a su vez por el bajo costo económico que representa comparado con otras opciones de extracción. Esta versatilidad permite utilizar la lixiviación incluso en minerales con leyes bajas o en operaciones donde el costo de producción se tiene que mantener bajo para lograr que la operación sea económicamente sostenible en el tiempo.

Las operaciones de lixiviación se dan en múltiples etapas que están interrelacionadas una con la otra. Las etapas son:

- Disolución de soluto (sólido) en la fase líquida
- Separación del sólido inerte (fase portadora)
- Recuperación del solvente (sólo si es económicamente viable)
- Lavado del sólido inerte para recuperar la mayor cantidad de soluto
- Tratamiento del solvente (esto se da en la etapa final de tratamiento de efluentes)

La lixiviación, al igual que todas las operaciones unitarias, es un proceso que depende de muchas variables. Las variables se pueden clasificar en dos grupos importantes: internas y externas.

- Las variables internas están referidas a las que dependen del material (mineral) que se va a lixiviar, como por ejemplo un mineral de cobre. Ejemplos de variables internas son la granulometría o tamaño de partícula (un menor tamaño de partícula genera una mayor área superficial lo cual en la mayoría de los casos beneficia la lixiviación), geometría de la partícula (también está relacionado al área de contacto), entrampamiento de elementos valiosos (material que no puede ser extraído bajo medios convencionales), concentración de material inerte (cuarzo, silica, etc), entre otros.
- Las variables externas son las que se refieren a las condiciones de lixiviación. Ejemplos de variables externas son el solvente seleccionado (ácido sulfúrico, cianuro, ácido clorhídrico,

etc), la concentración del solvente (la concentración debe ser en exceso del requerimiento mínimo por balance masico), la temperatura a la cual se da la lixiviación (a mayor temperatura es común que se favorezcan las reacciones de lixiviación), agitación (la lixiviación agitada suele ser más rápida que la que no recibe agitación), la potencial de oxidación o Redox (la lixiviación consiste en el constante intercambio de iones y por lo tanto el potencial Redox suele tener un impacto importante), entre otros.

2.2 Cobre

El hombre ha utilizado el cobre y sus aleaciones por miles de años. El cobre es considerado como el más antiguo metal utilizado por el hombre, con una antigüedad de más de 10,000 años. Desde las antiguas civilizaciones hasta la modernidad, el cobre siempre ha sido una parte elemental para los humanos. La palabra cobre viene de "Cyprus", la isla donde los romanos lo encontraron (Mellen, s/f).

El cobre ocupa la posición número 26 en orden de abundancia en la tierra, sin embargo, es raro de encontrar en su forma pura como metal (Krebs, 2006). Comúnmente se le encuentra en diferentes tipos de minerales, muchos de ellos están cerca de la superficie (minería de tajo abierto) con métodos de extracción relativamente sencillos, aunque también se le encuentra en zonas mucho más profundas (minería subterránea) que requieren métodos de extracción más complicados. Es común que las minas de tajo abierto contengan el promedio 0.5% de cobre mientras que las minas subterráneas contienen en promedio 1 a 2% de cobre (Schlesinger et al., 2011).

El cobre es comúnmente encontrado en dos tipos de minerales: (1) minerales sulfurados, que contienen minerales como covelita (CuS), calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S), and enargita (Cu_3AsS_4); y (2) minerales oxidados, que contienen minerales como tenorita (CuO), malachita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO.SiO_2.2H_2O$), y brochantita ($CuSO_4.3Cu(OH)_2$) (Dutrizac, 1992).

Cerca del 80% de la producción de cobre mundial es obtenida por flotación, fundición y refinación de Cu-Fe-S. El otro 20% se obtiene por hidrometalurgia. Hay múltiples variables que determinan si elegir entre la ruta de pirometalurgia o la de hidrometalurgia; por ejemplo, el tipo de mineral de cobre, el grado de cobre en el mineral, el precio de mercado, el tamaño de la producción y muchas otras más.

Mientras algunos minerales son preferidos por la ruta pirometalúrgica (Figura 1) como la calcopirita (el mineral de cobre más común - $CuFeS_2$) otros son preferidos por la ruta hidrometalúrgica (Figura 2) debido a su bajo grado y a restricciones económicas como la calcocita, covelita, bornita.

Comúnmente el proceso de producción de cobre por hidrometalurgia se divide en 3 partes:

- Lixiviación de cobre con ácido sulfúrico. El mineral del yacimiento debe ser primero triturado y luego lixiviado. Se generará una solución acuosa impura preñada con cobre.

- La solución de cobre con impurezas es luego convertida a una solución de cobre pura o de alto grado de pureza por medio de extracción por solventes.

- La solución es luego convertida en placas de cobre con una pureza de +99.99% por medio de electroobtención o electrodeposición (electrowinning).

Los minerales de cobre más comúnmente tratados por hidrometalurgia son:

- Minerales oxidados de cobre, carbonatos, silicatos, sulfatos
- Sulfuros secundarios de cobre que contienen calcocita (Cu_2S)

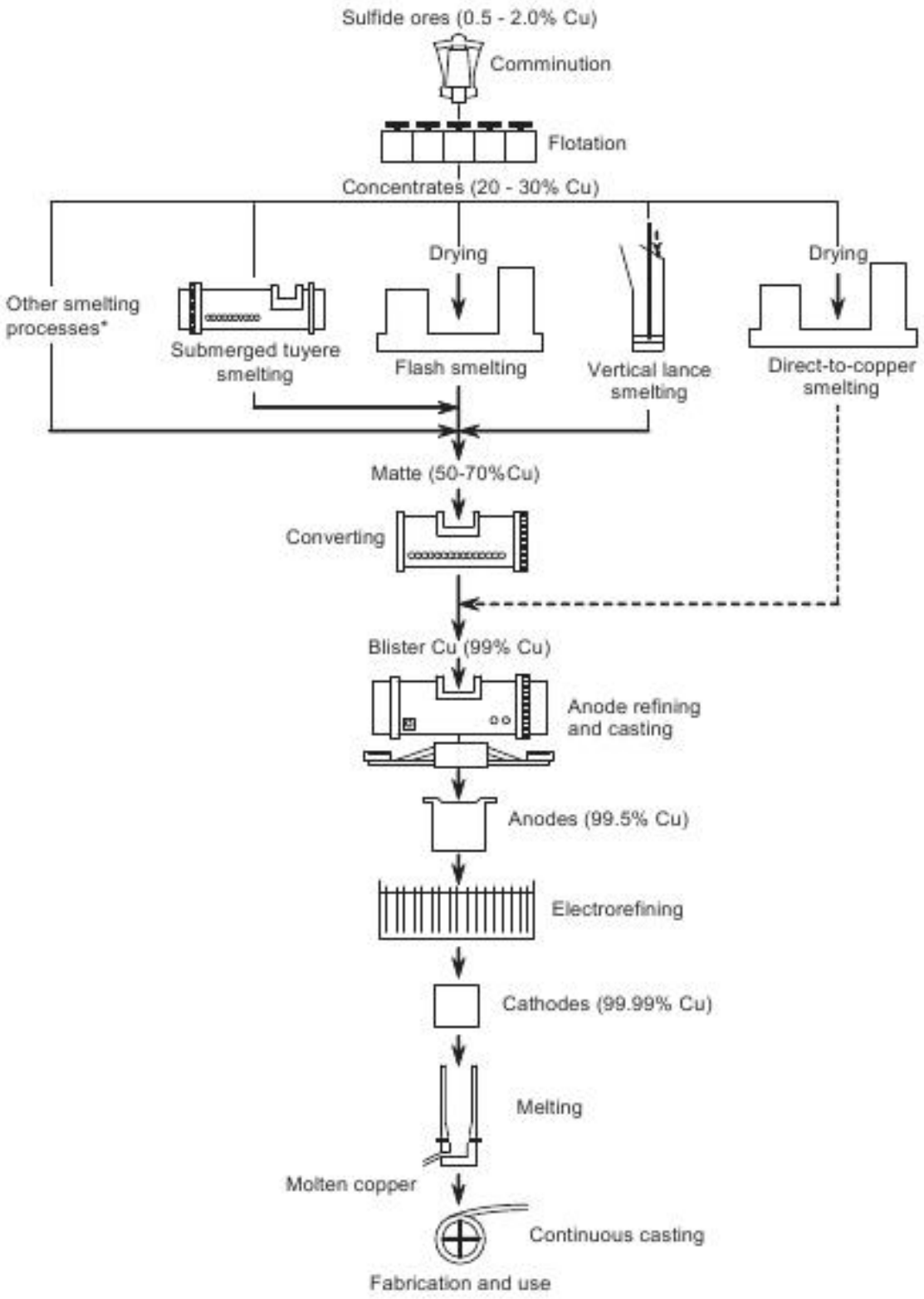


Figura 1 Los principales procesos para la extracción de cobre de un mineral sulfurado. Schlesinger et al., 2011

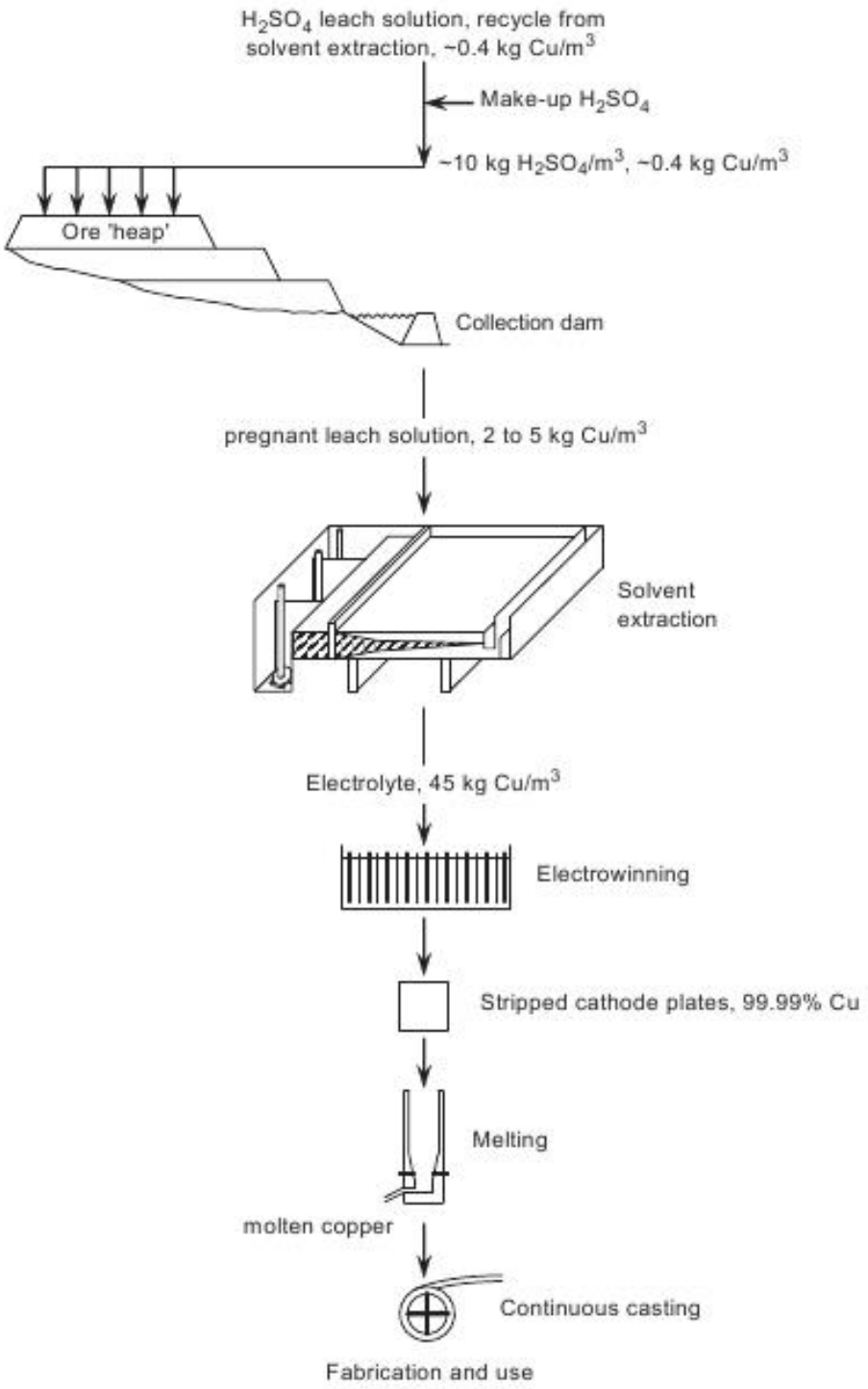


Figura 2 Diagrama de flujo para la lixiviación de minerales de óxidos y sulfuros de cobre. El cobre disuelto se recupera por extracción por solventes y luego por electroobtención. La lixiviación del cobre representa el 20% de la producción primaria (de mina) de cobre. Schlesinger et al., 2011

2.3 Covelita

La covelita (CuS) es un sulfuro de cobre que contiene 66% de cobre y que es considerado como un dinero (2 moléculas de covelita se juntan para formar Cu_2S_2) con el cobre en forma de cobre (I). Es común encontrar a la covelita en minerales asociados con calcopirita y calcocita debido a que son los principales sulfuros de cobre primario y secundario respectivamente (Schlesinger et al., 2011). Es muy poco común que se dé el caso donde la covelita es el mineral mayoritario en un depósito de cobre. La lixiviación de covelita está considerada como lenta, lixivia más lentamente que la calcocita, pero más rápidamente que la calcopirita (Sullivan, 1930).

A temperatura ambiente la covelita es estable en forma sólida. Tiene una apariencia azul-negro con forma cristalina hexagonal o monoclínica. La covelita es insoluble en agua incluso a temperaturas altas, pero es soluble en bases como soluciones de cianuro y amonio formando iones complejos, y también se oxida en ácido nítrico caliente. Aunque la covelita no se disuelve directamente en ácido sulfúrico, el método más común usado para lixiviar covelita utiliza ácido sulfúrico para proveer un medio acídico. El ácido sulfúrico es el ácido preferido para la lixiviación de cobre debido a su bajo costo.

2.3.1 Estudios científicos sobre la lixiviación de Covelita

El primer estudio científico para lixiviar covelita en un medio acídico usando sulfato férrico y bajo condiciones controladas fue hecho en 1930 por Sullivan quien en ese tiempo describió que la covelita produce sulfuro elemental bajo esas condiciones. La reacción química que Sullivan determinó es la siguiente (Sullivan, 1930):

$$CuS + 2Fe^{+3} \rightarrow Cu^{+2} + 2Fe^{+2} + S^0 \quad (1)$$

Sullivan estudió varios aspectos de la lixiviación de covelita que hasta el día de hoy son utilizados. El descubrió que la covelita tiene una velocidad de disolución bastante lenta a temperaturas alrededor y por debajo de 50°C, sin embargo, a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua la reacción es bastante rápida. Una de sus sugerencias fue la inclusión de agitación para acelerar el proceso (Sullivan, 1930).

Sullivan descubrió que la lixiviación de covelita era prácticamente independiente de la concentración de ácido siempre y cuando la concentración de hierro en forma férrica (+3) se mantenga por encima del 1%, sin embargo, si esta concentración disminuía entonces la velocidad de reacción también lo hacía. El descubrimiento de Sullivan le da una ventaja al procesamiento de covelita porque significa que su lixiviación en medio acídico es un proceso robusto (Sullivan, 1930).

Sullivan comparó la lixiviación de covelita en exceso de ácido sulfúrico y exceso de oxígeno disuelto a presión atmosférica con la lixiviación de covelita con solo sulfato férrico. Se concluyó que la velocidad de lixiviación de covelita en exceso de ácido sulfúrico y exceso de oxígeno disuelto a presión atmosférica es solo la mitad de la velocidad obtenida cuando se usó solo sulfato férrico. También hizo la comparación entre soluciones de sulfato y cloruro férricos, la evidencia mostro que a bajas temperaturas (35°C) la lixiviación con sulfato férrico es más rápida, sin embargo, a altas temperaturas (98°C) la diferencia en casi nula (Sullivan, 1930).

De la investigación de Sullivan y la investigación de Dutrizac se muestra que la velocidad de disolución de la covelita sintética es mucho más rápida que la de la covelita natural. Ambos atribuyeron este efecto a los minerales que comúnmente acompañan a la covelita natura; por ejemplo, bornita, calcocita y otros (Sullivan, 1930; Dutrizac & MacDonald, 1974).

Los resultados experimentales de Sullivan, Dutrizac y otros están resumidos en la tabla 1.

Tabla 1

Cinética de lixiviación de covelita con sulfato férrico en solución acídica

Material	**Fe^{+3} impacto en cinética**	**Energía de Activación (kJ/mol)**	**Temperatura (°C)**	**Limitante cinética**
Minerales naturales con impurezas	Sin efecto para Fe^{+3}>1%	88-117 (calculada)	25-95	Sin definir
Sintética	Sin efecto para Fe^{+3}>0.005M. directamente proporcional a Fe^{+3} conc. a baja conc.	92	25-60	Esencialmente linear (reacción superficial)
		33	60-80	Transporte de solución linear
Producto intermediario de la lixiviación de Cu_2S pura y sintética	Incrementa con el incremento de Fe^{+3} conc. en el rango de 0.25-1.0M	100-121	20-80	Químicamente controlada
Cristales naturales montados	Incremento gradual entre 0.0064M and 0.212M Fe^{+3}	57	40-70	Proceso de adsorción con cinética linear
Polvo sintético	Fe^{+3}>0.005M, sin efecto. Fe^{+3}<0.005M, cinética proporcional a Fe^{+3} conc.	84	30-90	Reacción química lenta con cinética linear

Material	Fe^{+3} impacto en cinética	Energía de Activación (kJ/mol)	Temperatura (°C)	Limitante cinética
Cristales naturales sintéticos puros	Sin efecto para Fe^{+3}>0.005M. directamente proporcional a Fe^{+3} conc. a baja conc.	75	25-95	Velocidad aumento ligeramente con tiempo; cinética esencialmente linear; controlada químicamente
Sintética	-	46-71	25-50	Esencialmente linear (reacción superficial)
Blaubleibender	-	46-59	25-50	Esencialmente linear (reacción superficial)

Fuente: Sullivan (1930); Thomas & Ingraham (1967); King et al. (1975); Lowe (1970); Mulak & Niemic (1969); Dutrizac & MacDonald (1974); Walsh & Rimstidt (1986)

Thomas e Ingraham lixiviaron covelita sintética usando discos giratorios en sulfato férrico acidificado en un amplio rango de temperaturas desde 25 a 80°C. Este trabajo hecho 37 años después del de Sullivan verificó la reacción de la covelita con sulfato férrico. Sin embargo, las velocidades de disolución fueron muy distintas que las reportadas en el trabajo de Sullivan, siendo las velocidades determinadas por este último, mucho más lentas. Ellos encontraron que solo el 4% del azufre reaccionado se convirtió en sulfato, el resto resulto en forma elemental. Las curvas de cinética de lixiviación mostro reacciones lentas por debajo de los 60°C y reacciones más rápidas por encima de esa temperatura. Por debajo de los 60°C, un proceso químico en la superficie de la covelita controla la cinética, el cual tiene una energía de activación aparente de 92 kJ/mol. Por encima de los 60°C, la reacción está controlada por transferencia de masa (deducción que se hizo

a partir de la alta velocidad de reacción) con una energía de activación aparente de 33 kJ/mol. Thomas e Ingraham han sido los únicos que mostraron un mecanismo doble para la lixiviación de covelita en medio férrico acídico. Ellos descubrieron que la cinética de lixiviación era casi directamente proporcional a la concentración de Fe^{+3} en soluciones diluidas (concentraciones por debajo de los 0.005M), pero que a altas concentraciones la cinética es casi independiente de la concentración de Fe^{+3} (Thomas & Ingraham, 1967; Sullivan, 1930).

King estudiaron la lixiviación de calcocita en cloruro férrico en medio ácido y la covelita formada como un producto intermediario de la reacción. La reacción es controlada químicamente por la reacción de los iones de S^{-2} en la superficie de la covelita para así formar azufre elemental. La energía de activación aparente para la lixiviación de covelita, formada de la lixiviación de la calcocita, está en el rango de 100 a 121 kJ/mol. Al igual que Sullivan, King encontró que la reacción de disolución de la covelita es similar para soluciones de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico a temperaturas altas (concentraciones por debajo de 1M) (King et al., 1975; Sullivan, 1930).

Lowe estudió la lixiviación de especímenes montados de covelita en soluciones acídicas de sulfato de hierro a temperaturas de entre 35 y 68°C. La cinética está controlada por la etapa de adsorción que ocurre en la superficie de la covelita y cuya energía de activación aparente es de 57 kJ/mol. La velocidad de lixiviación aumento mínimamente con el incremento de la concentración de sulfato férrico para casos entre 0.0064M y 0.212M. Se determinó que la velocidad de disolución no se veía afectada por la concentración de ácido sulfúrico. El modelo general de la reacción de lixiviación es idéntico al de Sullivan (Lowe, 1970; Sullivan, 1930).

Mulak estudió la cinética de la lixiviación de covelita en solución ácida de sulfato férrico a temperaturas entre 30 y 90°C. La velocidad de lixiviación determinada fue linear e independiente de la velocidad de agitación y con energía de activación aparente de 84 kJ/mol. Debido a la baja velocidad de reacción, Mulak definió la reacción como químicamente controlada por la reacción superficial de la covelita. La velocidad de disolución es independiente de la concentración de ácido sulfúrico para pH debajo de 3 y es también independiente de la concentración de sulfato férrico para casos por encima de 0.005M. Para casos por debajo de 0.005M, la velocidad de reacción depende directamente de la concentración férrica en solución (Mulak & Niemic, 1969).

Walsh estudió la lixiviación de covelita sintética y covelita Blaubleibender con iones férricos en ácido clorhídrico a pH 2 y para temperaturas entre 25 y 50°C. La covelita Blaubleibender tiene una lixiviación más rápida que la covelita sintética. Sin embargo, ambas tienen altas energías de activación aparentes de entre 46-59 kJ/mol para la covelita Blaubleibender y entre 46-79 kJ/mol para covelita sintética. El concluyo que debido a la alta energía de activación entonces el proceso es químicamente controlado por la reacción que se da en la superficie de la covelita (Walsh & Rimstidt, 1986).

2.3.2 Lixiviación de Covelita

La lixiviación de covelita, al igual que el resto de los sulfuros de cobre, requiere la presencia de Fe^{+3} y un agente oxidante (usualmente oxigeno) para la regeneración del hierro. Covelita es oxidada por Fe^{+3} resultando en la producción de Fe^{+2} que luego puede ser re-oxidado por oxígeno para formar Fe^{+3} en un circuito comercial. El par redox Fe^{+3}/Fe^{+2} actúa a manera de catalizador en estas reacciones.

Las siguientes son las ecuaciones químicas para la lixiviación de covelita usando hierro en presencia de oxígeno:

$$(i) CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S^0 \quad (2)$$

$$(ii) 2FeSO_4 + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad (3)$$

$$(Balance) CuS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + S^0 + H_2O \quad (4)$$

La reacción muestra que se produce azufre elemental, lo cual ha sido verificado por King y también por Thomas e Ingraham quienes descubrieron que solo el 4% del azufre reaccionado se presenta como sulfato; el resto se encuentra en forma de azufre elemental. También es posible obtener ácido sulfúrico en vez de azufre elemental, pero eso puede involucrar el uso de bacterias o de condiciones especiales (King et al., 1975; Thomas & Ingraham, 1967).

$$2S^0 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \quad (5)$$

Los diagramas de Pourbaix, también conocidos como diagramas Eh/pH, muestran las fases estables de un sistema electroquímico acuoso. Estos diagramas son particularmente útiles en la lixiviación porque proveen las reacciones que son más favores bajo diferentes condiciones. Sin embargo, estos diagramas no proveen información cinética. Por ejemplo, la reacción puede ser favorable pero la cinética es muy lenta, entonces la reacción no se dará. Para el caso de la covelita, el diagrama muestra que lixiviar covelita producirá inicialmente Cu_2S, sin embargo, esta reacción no pasa en los sistemas más comunes de lixiviación porque la oxidación de azufre a sulfato (requerido para formar Cu_2S a partir de CuS) es muy desfavorable.

La Figura 3 muestra el diagrama Pourbaix para Cu-Fe-S-O-H_2O que es el sistema usado en esta investigación.

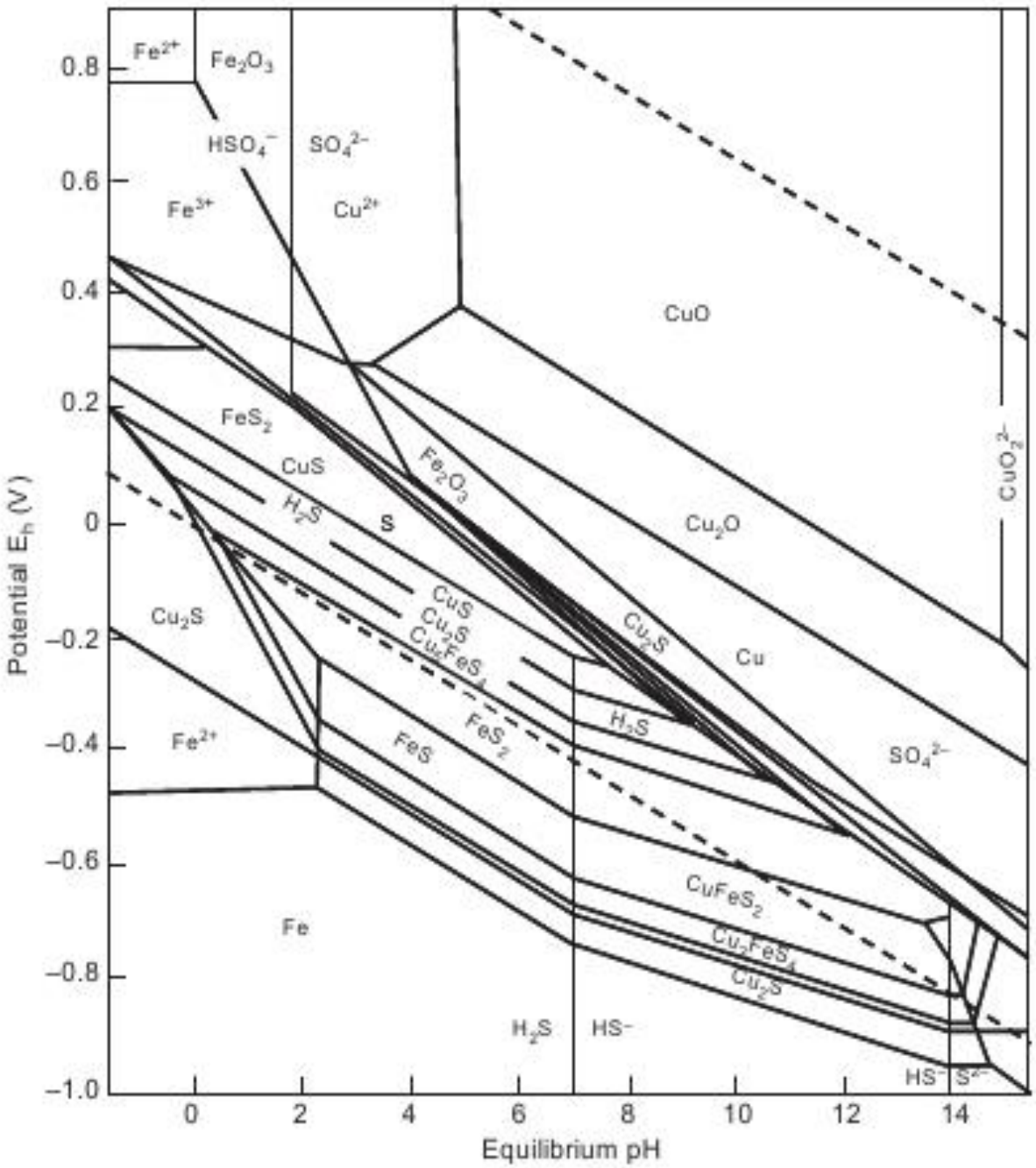


Figura 3 Diagrama Pourbaix para el Sistema Cu-Fe-S-O-H2O a 25ºC [Cu]=0.01M; [Fe]=[S]=0.1 M. Schlesinger et al., 2011

La mayor parte del cobre recuperado por hidrometalurgia viene de la lixiviación en pilas y lo mismo aplica para la covelita. El proceso se divide en 3 etapas: (1) lixiviación en pilas, donde toma lugar la disolución de cobre en ácido sulfúrico débil; (2) extracción por solvente (SX), donde la solución obtenida por lixiviación en pilas será concentrada y purificada para producir un electrolito adecuado para la electroobtención; y (3) la electroobtención (EW), donde el electrolito purificado de extracción por solventes es reducido a cobre metal por la aplicación de una corriente eléctrica.

La figura 4 muestra un diagrama de flujo para la extracción de cobre por lixiviación en pilas/extracción por solventes/electroobtención.

Otros métodos de lixiviación de cobre incluyen:

- Lixiviación in-situ
- Lixiviación de botadero
- Lixiviación en bateas o percolación
- Lixiviación por agitación
- Lixiviación en autoclaves
- Lixiviación con bacterias

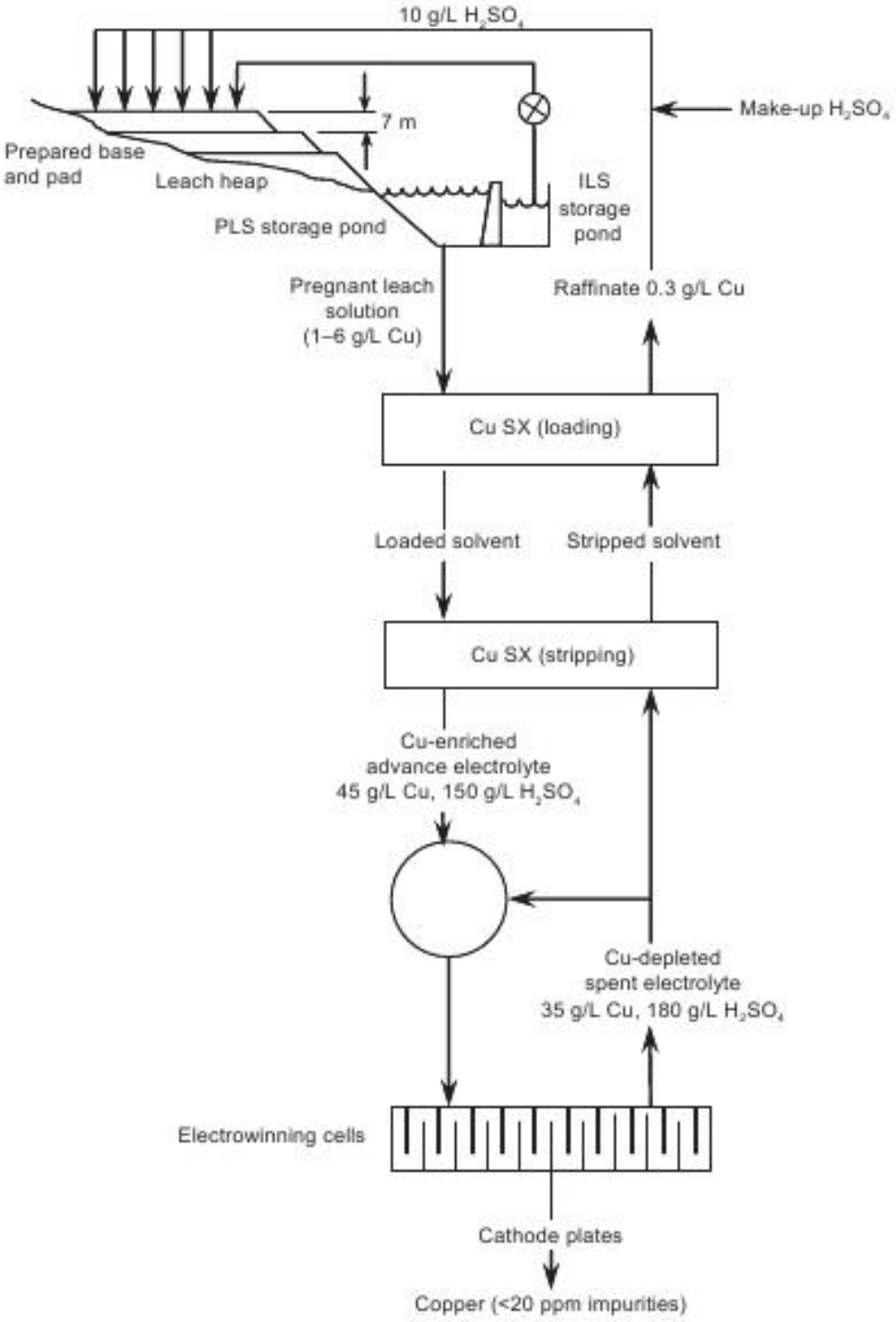


Figura 4 Diagrama de flujo de lixiviación de cobre por pilas/Extracción por solvente/Electroobtención. Schlesinger et al., 2011

2.3.3 Operaciones industriales de lixiviación de Covelita

Cerro Verde es una de las operaciones de lixiviación de cobre más importantes en el mundo. Está ubicada aproximadamente a 30km del suroeste de Arequipa, Perú. Cerro Verde recientemente paso por una etapa de expansión que triplico el mineral tratado, pasando de 120,000 toneladas métricas por día (TMPD) a 360,000 TMPD. El proyecto de expansión costo alrededor de los $4,600 millones de dólares. La producción anual de Cerro Verde para el año 2016 estuvo alrededor de las 280,000 toneladas de cobre y 7000 toneladas de molibdeno. Con la expansión de Cerro Verde la mina paso a convertirse en uno de los más grandes complejos de concentración a nivel mundial (Cerro Verde Production Unit Expansion, s/f).

La mina de Cerro Verde consiste en un depósito de cobre que contiene óxidos y sulfuros secundario de cobre, así como sulfuros primarios. Los óxidos de cobre predominantes son brochantita ($CuSO_4.3Cu(OH)_2$), crisocola ($CuO.SiO_2.2H_2O$) y malachita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$). Calcocita (Cu_2S) y Covelita (CuS) son los sulfuros secundarios de cobre más importantes. Calcopirita ($CuFeS_2$) y molibdenita (MoS_2) (Cerro Verde Production Unit Expansion, s/f).

La planta de concentración de Cerro Verde incluye extracción por solventes y electroobtención, similares al ejemplo de la figura 4.

2.4 Resumen de la revisión de literatura

Existe muy poca información sobre covelita, lo cual representa un problema para la industria. La lixiviación de covelita es considera como lenta por debajo de los 50 ºC, pero es rápida a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. La concentración de ion férrico tiene poco o nada de impacto en la cinética de lixiviación.

La mayor parte del trabajo realizado en investigaciones previas están enfocadas en la covelita natural de alto grado de pureza o para covelita sintética, sin embargo, existe muy poca información acerca de la covelita proveniente de operaciones mineras.

El objetivo del presente trabajo es de estudiar la cinética de lixiviación de covelita en soluciones acídicas con sulfato férrico, con énfasis en la determinación de las condiciones más importantes tales como temperatura, potencial redox, etc. Los procedimientos experimentales requeridos para determinar estas condiciones son presentados en los siguientes capítulos de esta tesis.

3 Programa Experimental

El programa experimental fue designado para entender el comportamiento de la lixiviación de covelita y de los yacimientos que contienen covelita bajo condiciones acidificas utilizando sulfato férrico.

El programa experimental para el presente estudio se dividió en las siguientes etapas:

1. Lixiviación de covelita con solo sulfato férrico en solución. Para esta etapa, la temperatura fue controlada y se utilizó oxigeno como oxidante.
2. Lixiviación de covelita con sulfato férrico y sulfato ferroso en solución. Para esta etapa también se controló la temperatura y se utilizó oxigeno como oxidante para mantener control sobre la concentración de sulfato férrico en solución.
3. Lixiviación de covelita con sulfato férrico y sulfato ferroso en solución. La temperatura se controló, pero esta vez se utilizó permanganato de potasio como oxidante en sustitución de oxígeno para mantener control sobre la concentración de sulfato férrico en solución.
4. Lixiviación de covelita del proyecto minero Oyu Tolgoi en Mongolia con sulfato férrico y sulfato ferroso en solución. De igual manera, se controló la temperatura y se utilizó permanganato de potasio para controlar la concentración de sulfato férrico en solución.

4 Procedimiento Experimental

El estudio de la lixiviación de covelita se llevó a cabo utilizando 2 métodos experimentales. El primer método consistió en utilizar oxigeno como oxidante mientras que el segundo método utilizó permanganato de potasio como oxidante. Ambos métodos son explicados en este capítulo.

4.1 Materiales

Las muestras de covelita utilizadas en esta investigación tienen diferentes orígenes. La mayor parte de los experimentos se condujeron utilizando una muestra de alto grado y alta pureza de covelita proveniente de Butte, Montana. Los experimentos finales utilizaron una muestra brindada por Rio Tinto y que provenía del proyecto Oyu Tolgoi en Mongolia. Las diferentes condiciones experimentales fueron designadas para proveer un mejor entendimiento de la extracción de cobre de la covelita utilizando condiciones comunes de lixiviación con ácido y sulfato férrico.

El trabajo realizado con la muestra del proyecto Oyu Tolgoi tiene como objetivo servir de puente entre la investigación y la aplicación industrial.

4.2 Condiciones Experimentales

Las condiciones experimentales fueron determinadas en base a investigaciones previas y también basadas en la experiencia personal y de los miembros de Rio Tinto quienes participaron activamente de este trabajo.

4.2.1 Temperatura

Una de las condiciones experimentales más sencillas de controlar es la temperatura de la reacción. Debido a la limitación técnica de los equipos en el laboratorio se trabajó en un rango de 20 a 90°C a presión ambiental. Trabajos previos (Dutrizac & MacDonald, 1974) reportaron que la cinética de reacción de la covelita en el rango de 25 a 95°C es relativamente lenta pero que se incrementa con la temperatura.

4.2.2 Concentración Férrica/Ferrosa

Para ambos sistemas (muestra de alto grado de pureza y la muestra de Oyu Tolgoi) es importante estudiar el efecto de la concentración de iones férricos y ferrosos en la cinética de lixiviación. La presente investigación se enfocó en los efectos de la concentración encima de 0.1M Fe^{+3}. Trabajos previos (Dutrizac & MacDonald, 1974) reportaron que la cinética de reacción varió directamente con la concentración de iones férricos para concentraciones iniciales debajo de 0.005M Fe^{+3} pero que el impacto fue indiferente para concentraciones de iones férricos por encima de ese nivel. Para cada sistema, se estudió el impacto de la concentración de Fe total en solución y la proporción de iones férrico/ferroso en la cinética de lixiviación.

En la mayoría de los casos de lixiviación de cobre, existe una importante relación entre la cinética de lixiviación y la pareja Fe^{+3}/Fe^{+2}. Sin embargo, para la covelita casi no existe información publicada que considere este parámetro.

4.2.3 Potencial

Para la lixiviación de covelita, la teoría de potencial mixto podría aplicar porque la reducción del oxidante y la oxidación del mineral toman lugar en la superficie del mineral por medio de una reacción electroquímica. Por lo tanto, es importante mantener una continua medición del potencial eléctrico en la pulpa durante la lixiviación porque permitirá entender la etapa limitante en la reacción. De nuevo, existe poca información con respecto a esto en la literatura.

4.2.4 Concentración de ácido sulfúrico – control de pH

Otra importante condición es la concentración de ácido sulfúrico en solución, existen varios reportes sobre los efectos de cambiar la concentración de ácido (Dutrizac & MacDonald, 1974; Miki et al., 2011; Dutrizac et al., 1971; Conic et al., 2008]. En el presente trabajo, algunos de los experimentos se llevaron a cabo con control de pH. Los experimentos que utilizaron permanganato de potasio como oxidante tuvieron control de pH. Los experimentos que utilizaron oxigeno como oxidante no tuvieron control de pH.

4.2.5 Tamaño de partícula

La experiencia general es los estudios de lixiviación es que a menor tamaño de partícula la velocidad de reacción aumenta. Para el presente trabajo, la muestra de Butte, Montana tiene un P_{80} de 68 micrones y la muestra de Oyu Tolgoi tiene un P_{80} de 47 micrones.

4.2.6 Velocidad de agitación y efecto sobre la mezcla

La velocidad de agitación fue fácilmente controlada para los experimentos debido a que el equipo de laboratorio utilizado tiene la opción de control. La importancia de la mezcla en este estudio fue para asegurar la suspensión de partículas, mezcla solido-líquido y gas-líquido para la oxidación del ion ferroso a ion férrico con oxígeno. Para el presente trabajo, la velocidad de agitación se mantuvo generalmente alrededor de los 900 RPM.

4.3 Preparación de Muestras

La muestra de covelita se obtuvo de Butte, Montana. Está muestra es de alto grado y alta pureza de covelita. La muestra se recibió en forma de rocas y fue molida y clasificada utilizando mallas en el rango de -230 +270. El mineral molido se almaceno en contenedores sellados y alejados de la luz del sol para evitar oxidación de la superficie del mineral.

El tamaño de partícula fue analizado en el Coal Laboratory of The Univesity of British Columbia. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo MasterSizer el cual utiliza el índice de refracción para obtener mejores resultados que los métodos convencionales de screening. Se utilizó un dispersante en el análisis para asegurar que las partículas estén separadas (evitar aglomeración) y se asumió que las partículas son esféricas. La distribución acumulativa del tamaño de partícula para la muestra de Butte, Montana se encuentra representada en la Figura 5

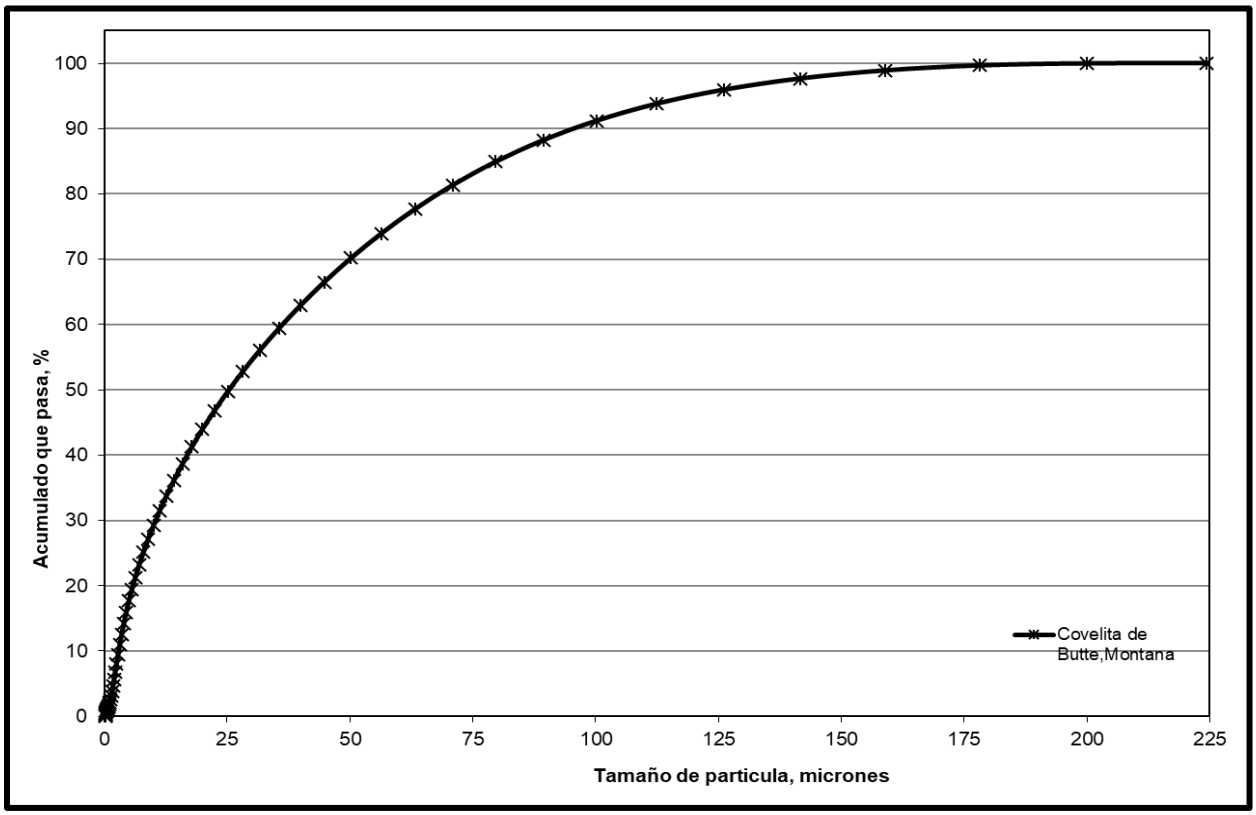


Figura 5 Distribución acumulativa del tamaño de partícula para la muestra de Butte, Montana. P80=68 micrones.

La muestra de covelita del proyecto Oyu Tolgoi fue proveída por Rio Tinto. La muestra ya se encontraba molida y clasificada. La distribución acumulativa del tamaño de partícula para la muestra de Oyu Tolgoi fue determinada por el mismo método antes descrito y se encuentra representado en la Figura 6.

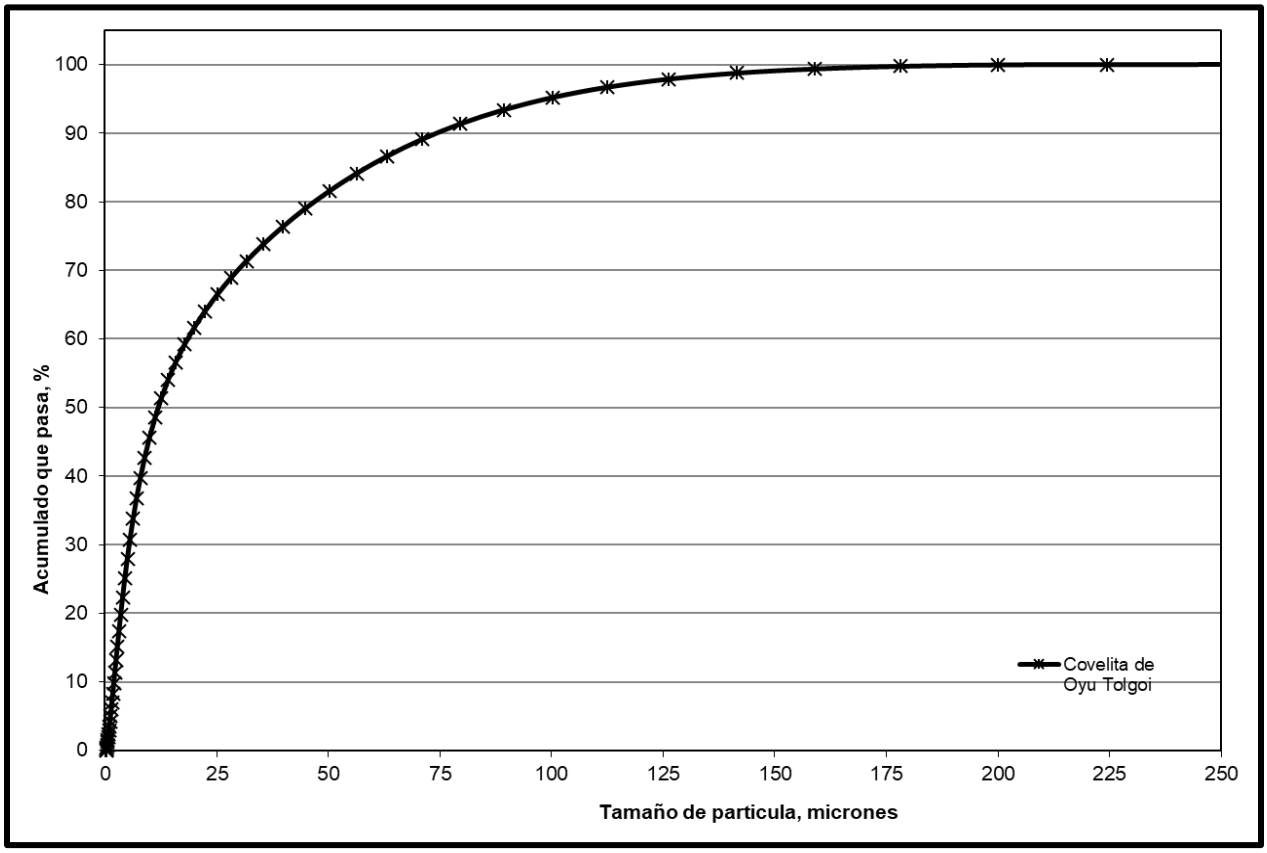


Figura 6 Distribución acumulativa del tamaño de partícula para la muestra de Oyu Tolgoi. P80=47 micrones.

4.4 Análisis Químico de las muestras minerales

Las muestras fueron enviadas al laboratorio Acme Labs en British Columbia, Canadá (también conocido como Inspectorate) para análisis químico. El resultado del análisis químico fue crucial para definir la cantidad de mineral que se utilizaría en cada experimento de lixiviación. Los análisis de las muestras se duplicaron por Acme Labs para asegurar la calidad de los resultados. Los resultados del análisis químico realizado por Acme Labs están consignados en la tabla 2.

Tabla 2

Resultados del Análisis químico para las muestras de Covelita usadas en los experimentos

Elementos	**Covelita de Butte, Montana**	**Covelita del proyecto Oyu Tolgoi**
Cu	56.95 %	0.62 %
Fe	2.45 %	4.65 %
S	15.50 %	5.30 %
K	0.02 %	2.33 %
Al	0.07 %	0.50 %
Na	-	0.13 %
P	-	0.06 %
Ti	-	0.06 %
Mg	-	0.05 %
Ba	-	0.05 %
As	30.0 ppm	0.03 %
Ca	-	0.02 %
Cr	10.0 ppm	0.02 %
Sr	-	0.02 %
Ni	4.5 ppm	0.02 %

Elementos	Covelita de Butte, Montana	Covelita del proyecto Oyu Tolgoi
Zn	0.17 %	82.0 ppm
Pb	0.07 %	81.4 ppm
Mo	5.6 ppm	79.2 ppm
Mn	17 ppm	47.0 ppm
Co	2.0 ppm	30.0 ppm
Zr	-	24.0 ppm
La	-	2.9 ppm
Sb	32.5 ppm	2.5 ppm
W	2.6 ppm	2.1 ppm
Y	-	2.0 ppm
Sn	11.8 ppm	1.6 ppm
Ag	37 ppm	1.6 ppm

Fuente: Inspectorate Canadá

4.5 Caracterización mineralógica de la muestra

Con la finalidad de corroborar el análisis químico y de determinar la abundancia de las fases, un análisis cuantitativo por X-ray power diffractometry (XRD) se llevó a cabo en el Department of Earth, Ocean & Atmospheric Sciences of The University of British Columbia. El

análisis XRD fue sumamente útil para determinar las fases iniciales en los minerales antes de lixiviarlos. Los resultados del análisis mineralógico están consignados en la Tabla 3.

Tabla 3

Resultado del análisis de composición mineralógica de las muestras de covelita

Mineral	**Fórmula Ideal**	**Covelita de Butte, Montana**	**Covelita del proyecto Oyu Tolgoi**
Alunita	$K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	-	4.0 %
Antlerita	$Cu^{2+}{}_3(SO_4)(OH)_4$	16.4 %	-
Calcantita	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	11.4 %	-
Covelita	CuS	62.6 %	0.4 %
Illite-Moscovita 2M1	$K_{0.65}Al_{2.0}Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}(OH)_2$ $-KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	-	26.6 %
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-	6.7 %
Pirita	FeS_2	7.7 %	9.8 %
Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	-	3.2 %
Cuarzo	SiO_2	1.9 %	48.3 %
Rutilo	TiO_2	-	1.0 %
Total		**100.0 %**	**100.0 %**

Fuente: The University of British Columbia Earth Sciences Department

Para la muestra de Butte, Montana la composición mineralógica mostro un grado calculado de 53.33, 3.58 y 28.06 % de Cu, Fe y S respectivamente, esto comparado con los resultados de 59.95, 3.45 y 15.50 % de Cu, Fe y S respectivamente determinados por ICP.

Para la muestra de Oyu Tolgoi la composición mineralógica mostro un grado calculado de 0.31, 4.56 y 6.00 % de Cu, Fe y S respectivamente, esto comparado con los resultados de 0.62, 4.65 y 5.30 % de Cu, Fe y S respectivamente determinados por ICP.

4.5.1 Cobre soluble en ácido

La muestra de covelita de Butte, Montana contiene cobre soluble en ácido. Sin embargo, la muestra del proyecto Oyu Tolgoi no contiene cobre soluble en ácido. Las especies que contienen cobre soluble en ácido son la antlerita y la calcantita.

El porcentaje de cobre en antlerita es 53.7 % en masa y el cobre en calcantita es 25.5 % es masa.

Aplicando un balance de materia simple se puede determinar que la muestra de Butte, Montana contiene 11.71 % de cobre soluble en ácido, lo cual representa el 22% de todo el cobre en la muestra.

4.6 Equipos y set-up experimental

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en una escala de laboratorio. Los reactores que se utilizaron consistieron en reactores de vidrio de 3 litros con doble capa de vidrio (2 cámaras – 1 dentro y 1 fuera). La temperatura de operación fue mantenida en valores preestablecidos utilizando agua recirculada de un baño de agua caliente. El rango de temperatura para la lixiviación

vario de los 20 °C (temperatura ambiente) a los 90 °C. El agua caliente que recirculaba fue bombeada a la cámara externa del reactor de vidrio mientras que la solución de lixiviación se encontraba en la cámara interna de dicho reactor.

El potencial redox de la solución fue controlado en valores preestablecidos. El potencial inicial redox fue definido al inicio luego de agregar todos los reactivos al reactor de lixiviación (por ejemplo, las sales férricas y ferrosas y el ácido sulfúrico). Luego de que el reactor fuera cerrado y asegurado, se encendió el agitador. Los mejores resultados para la medición del potencial redox fueron obtenidos luego de un periodo de estabilización de entre 5 a 10 minutos. El potencial redox fue medido por una combinación de electrodos ORP (Oxidation Reduction Potential) que utilizan referencia de Ag/AgCl. Los experimentos se condujeron para controlar el potencial redox o ORP en su valor inicial.

Para los experimentos iniciales, se utilizó oxígeno puro como el oxidante para la regeneración del ion férrico. La adición de oxígeno se hizo de forma totalmente automatizada. El control automático se logró por medio de un dispositivo electrónico controlado por computadora y que detectaba los cambios en ORP (Medidos por un electrodo de ORP) y que enviaba una señal de retroalimentación a un sistema mecánico (básicamente un controlador de flujo de masa controlado por software), el cual alimentaba oxígeno al sistema según sea requerido para mantener el valor deseado de ORP. El sistema de adquisición de data guardaba los valores de ORP cada 30 segundos y lo exportaba a una hoja de Excel para su posterior procesamiento. El software mencionado que se utilizó para los experimentos fue escrito en su totalidad por el autor de esta tesis.

Para la segunda generación de experimentos, se utilizó permanganato de potasio como oxidante. Para estos experimentos el control de ORP fue básicamente similar al que se utilizó para el oxígeno. La única diferencia entre ambos sistemas es que se tomó valores del consumo de permanganato de potasio con el tiempo a través del peso (continuamente) del contenedor del permanganato de potasio. La concentración del permanganato de potasio fue de 0.2M para todos los experimentos. La preparación del permanganato de potasio se describe en la sección 4.6.1.

El pH de trabajo para los experimentos se mantuvo entre 1 y 1.5 (medido a través de un electrodo de pH). El pH no se controló cuando le oxigeno se utilizó como oxidante. El pH se controló para el caso donde el permanganato de potasio se utilizó como oxidante. El pH fue controlado con la adición de ácido sulfúrico 1N al reactor. La adición de ácido a través del tiempo también fue registrada de forma automática.

La agitación fue controlada en valores preestablecidos. Un dispositivo electrónico que se conecta a un motor calibrado proveía un rango de entre 1 y 2000 RPM.

La muestra de covelita utilizada para los experimentos fue la de alto grado de pureza de Butte, Montana la cual tiene un P_{80} de 68µm. La otra muestra utilizada para los experimentos fue la del proyecto de Oyu Tolgoi la cual tiene un P_{80} de 47µm.

La Figura 7 muestra el arreglo general de los equipos para los experimentos que utilizaron oxigeno como oxidante.

La Figura 8 muestra el arreglo general de los equipos para los experimentos que utilizaron Permanganato como oxidante.



Figura 7 Típico set-up experimental para el uso de oxígeno como oxidante.

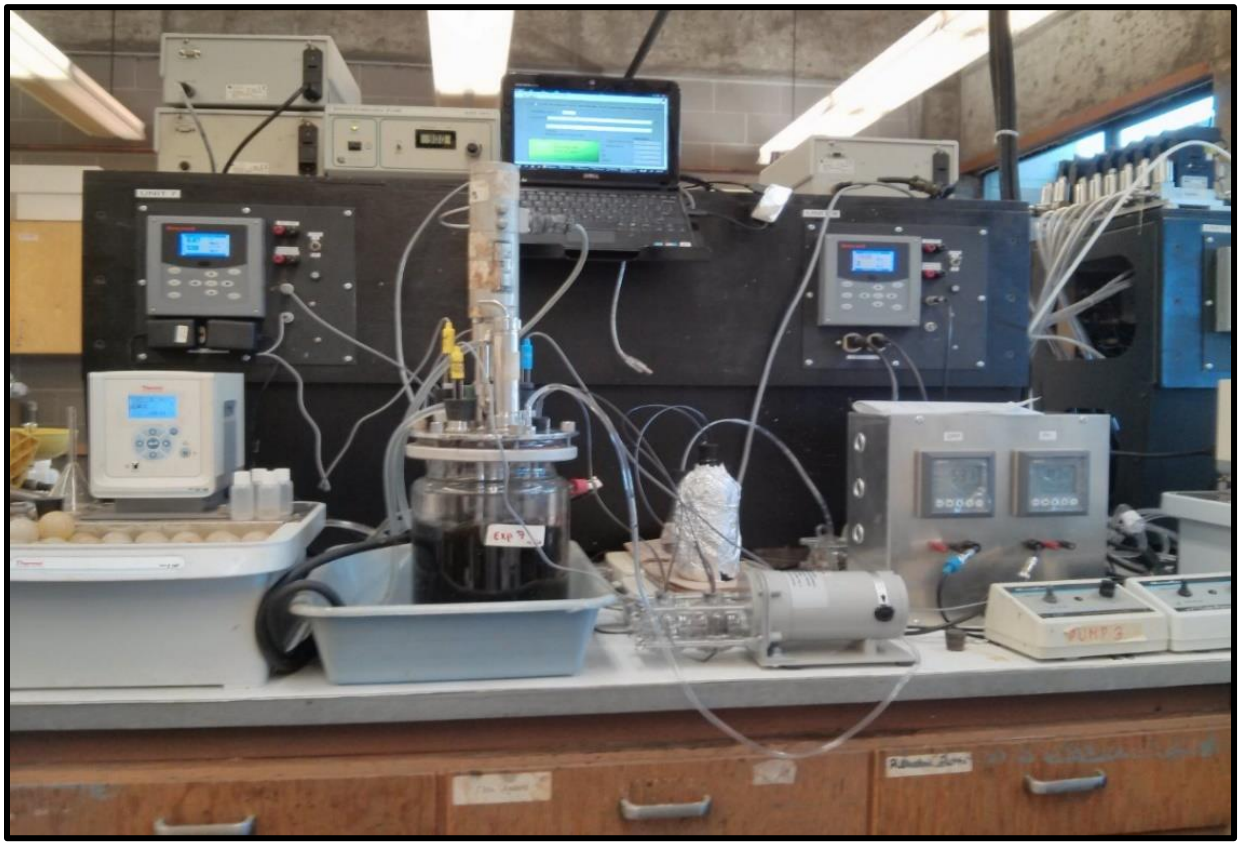


Figura 8 Típico set-up experimental para el uso de Permanganato de potasio como oxidante.

4.6.1 Permanganato de potasio como oxidante

Titulaciones volumétricas y potenciométricas de Fe^{2+} con MnO^-_4 son bien conocidas y tienen métodos analíticos establecidos. Lo que ocurre en la titulación es que los iones ferrosos se oxidan instantánea y estequiométricamente para producir iones férricos debido a la adición de permanganato. La ecuación química de dicha titulación es como sigue:

$$Fe^{+2} + 1/5MnO_4^- + 8/5H^+ \rightarrow Fe^{+3} + 1/5Mn^{+2} + 4/5H_2O \qquad (6)$$

El potencial redox en solución se determinó por la proporción de Fe^{3+}/Fe^{2+}. Por lo tanto, la lixiviación procede vía las ecuaciones (1) y (6), lo cual resulta en la siguiente reacción (7), la cual se utiliza para los cálculos en los experimentos de lixiviación:

$$CuS + 2/5MnO_4^- + 16/5H^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2/5Mn^{+2} + 8/5H_2O + S^0 \quad (7)$$

El permanganato de potasio que se utilizó en los experimentos fue preparado de la siguiente manera:

- Preparación de permanganato de potasio – $KMnO_4$ 0.2M
    - Pesar 31.6g de sal de Permanganato de potasio
    - Disolver en 1L de agua destilada (beaker de 2L)
    - Cubrir el beaker con un watchglass y hervir la solución por 20 minutos
    - Enfriar la solución
    - Filtrar la solución utilizando fibra de vidrio y trasvasar a una botella de ámbar limpia
    - Poner etiqueta con fecha de preparación
- Titulación de Permanganato de Potasio
    - Preparar 1L de 1M ácido sulfúrico. Añadir lentamente 60mL de ácido sulfúrico concentrado a 700mL de agua y luego diluir hasta 1L.
    - Secar alrededor de 1.5g de standard de oxalato sódico, $Na_2C_2O_4$, a unos 110°C por al menos una hora.
    - Enfriar en el desecador
    - Pesar

Luego de preparar y titular el permanganato de potasio, éste fue puesto en una botella oscura y luego cubierto con papel aluminio para evitar la descomposición por la luz del sol. El consumo de permanganato de potasio en función del tiempo fue registrado durante los

experimentos de lixiviación. En la figura 8 se puede apreciar la botella de permanganato de potasio cubierta con un papel aluminio para evitar que el reactivo se descomponga con la luz del sol.

4.7 Procedimiento de Lixiviación

Una vez el equipo ha sido instalado en su lugar y los reactivos se agregaron de acuerdo con el método previamente explicado, el mineral fue añadido al sistema. Luego de eso, se iniciaron todos los sistemas de registro de datos (por ejemplo, ORP, pH, balanzas). La duración del experimento se determinó en base a experiencias previas. Algunos experimentos duraron tan poco como 72 horas mientras que otros fueron por más de 160 horas.

Se tomaron muestras liquidas a diferentes intervalos y también al final del experimento. Los sólidos finales también fueron recuperados.

4.8 Muestreo

Las muestras liquidas que se tomaron durante los experimentos fueron filtradas o centrifugadas para separar el líquido de los sólidos. Los sólidos fueron de regreso al reactor mientras que los líquidos fueron rotulados y guardados para futuro análisis. El número de muestras liquidas obtenidas dependiendo de la duración del experimento.

Los sólidos finales del experimento también fueron recuperados. Luego de que el experimento finalizara, la solución final que contenía solidos fue filtrada para separar los sólidos de los líquidos. La filtración se hizo con una bomba de vacío. Se midió el volumen final del líquido, así como también su peso. Los sólidos finales fueron lavados con agua destilada para remover

cualquier residuo de la solución de lixiviación y se secaron a baja temperatura. El peso final de los sólidos fue documentado.

4.9 Análisis de muestras

Para cada experimento, las muestras líquidas y sólidas producidas fueron analizadas. Las muestras liquidas fueron analizadas por el autor de esta tesis utilizando las instalaciones de The University of British Columbia. El análisis de líquidos se hizo con un sistema de Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Las muestras solidas fueron enviadas a un laboratorio externo para que sean analizadas por ICP.

4.9.1 Análisis de Muestras líquidas

Para analizar las muestras líquidas, se procedió a la preparación de estándares de cobre además de diluir las muestras liquidas de la lixiviación por su alta concentración. El método utilizado fue el siguiente:

- Estándares:
    - Se prepararon 5 estándares de cobre: 1, 2, 3, 4 y 5 mg Cu/L
    - Cada standard contenía 0.1M Fe y 1% ácido nítrico
    - La solución blank contenía 1% ácido nítrico
    - Se utilizó agua desionizada para diluir
- Muestras Líquidas:
    - Cada muestra fue diluida en una proporción entre 200 y 1000 veces
    - Se utilizó agua desionizada para diluir

La Figura 9 muestra el equipo de absorción atómica utilizado por el investigador para analizar las muestras.



Figura 9 Equipo de Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) utilizado para el análisis de las muestras liquidas.

4.10 Manejo de muestras y desechos

Cada muestra tomada en el transcurso del programa de lixiviación fue registrada. Las muestras enviadas a laboratorios externos fueron correctamente identificadas y empaquetadas de acuerdo con las reglas de seguridad establecidas por The University of British Columbia y de acuerdo con los estándares internacionales para manejo de materiales peligrosos (se llenaron las formas MSDS para cada batch de muestras que se enviaron). El laboratorio externo utilizado para análisis de muestras sólidas fue Inspectorate Vancouver (actualmente Bureau Veritas) y ellos se

encargaron del manejo de los desechos generados por sus análisis y de la disposición de los residuos de muestras.

Las muestras liquidas fueron acumuladas en tanques dentro del laboratorio y que fueron especialmente acondicionados para desechos químicos. Los residuos químicos acumulados en estos tanques luego fueron enviados para ser tratados por autoridades especializadas de The University of British Columbia. Residuos sólidos fueron almacenados en un depósito seco y seguro para su posible posterior uso.

5 Resultados y discusión

5.1 Caracterización Mineralógica

El análisis de las muestras de covelita por XRD determinó que la muestra de Butte, Montana consiste en su mayoría de covelita, Antlerita, calcantita, cuarzo y pirita. La muestra del proyecto Oyu Tolgoi contiene muy poca covelita y mayoritariamente es cuarzo.

El análisis también revelo que la concentración de pirita es un poco más alta en la muestra de Oyu Tolgoi. La muestra de covelita de Butte, Montana contiene 7.7 % de pirita mientras que la de Oyu Tolgoi contiene 9.8 %. Es importante notar esta diferencia porque la pirita puede reaccionar bajo ciertas condiciones para producir ácido sulfúrico. La cantidad relativa de pirita en cada muestra podría influenciar el balance de ácido en el sistema.

El cobre en ambas muestras es de diferente origen, mientras que la muestra de Oyu Tolgoi solo contiene covelita; la muestra de Butte, Montana contiene Antlerita (un hidróxido de cobre) y calcantita (un sulfato de cobre). Antlerita y calcantita se disuelven fácilmente en ácido sulfúrico.

Los patrones de XRD para la muestra de Butte, Montana están representados en la Figura 10 y para la muestra de Oyu Tolgoi están representados en la Figura 11.

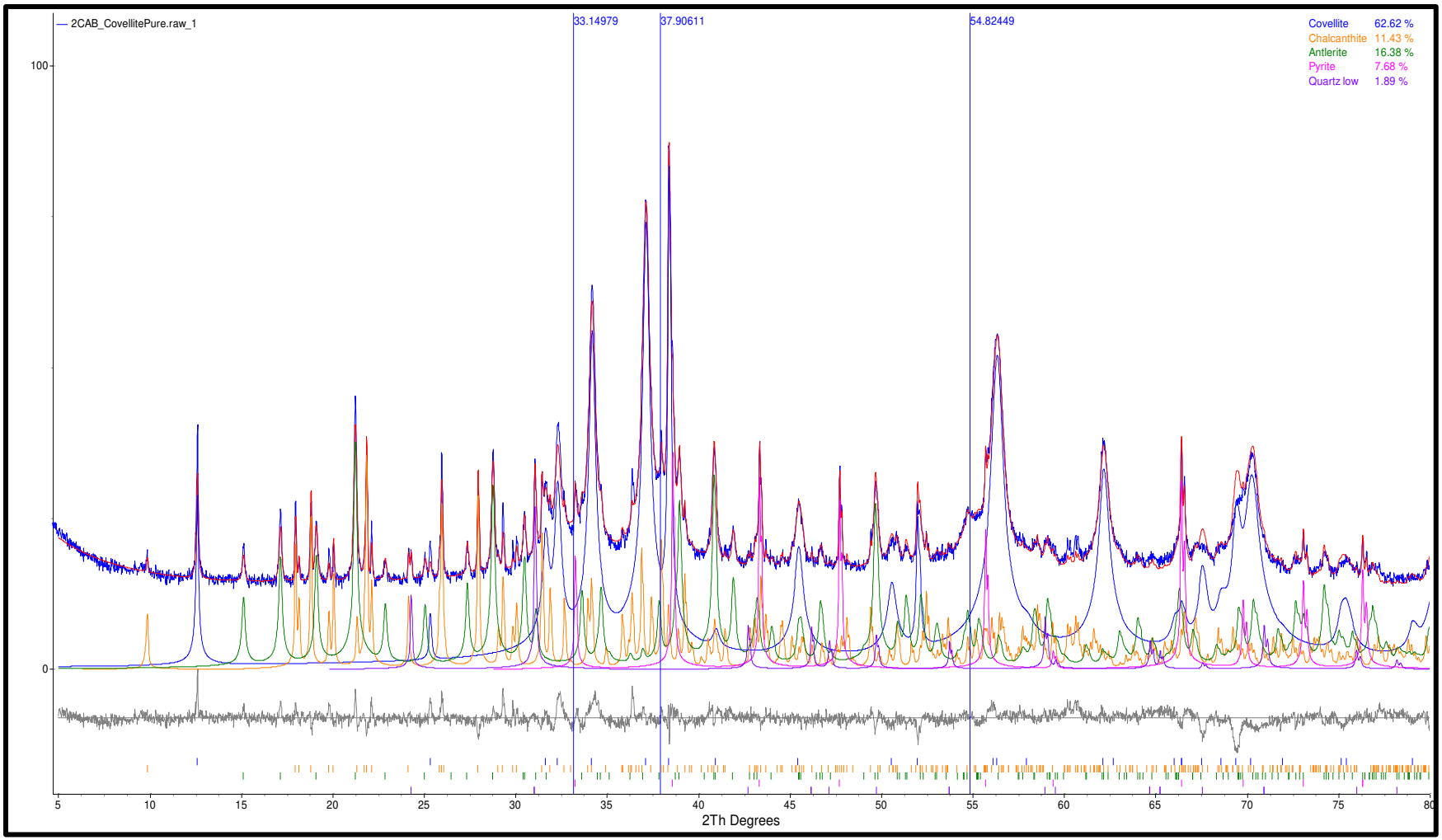


Figura 10 Patrones de XRD para la muestra de Butte, Montana. Elaborado por The University of British Columbia Earth Sciences Department

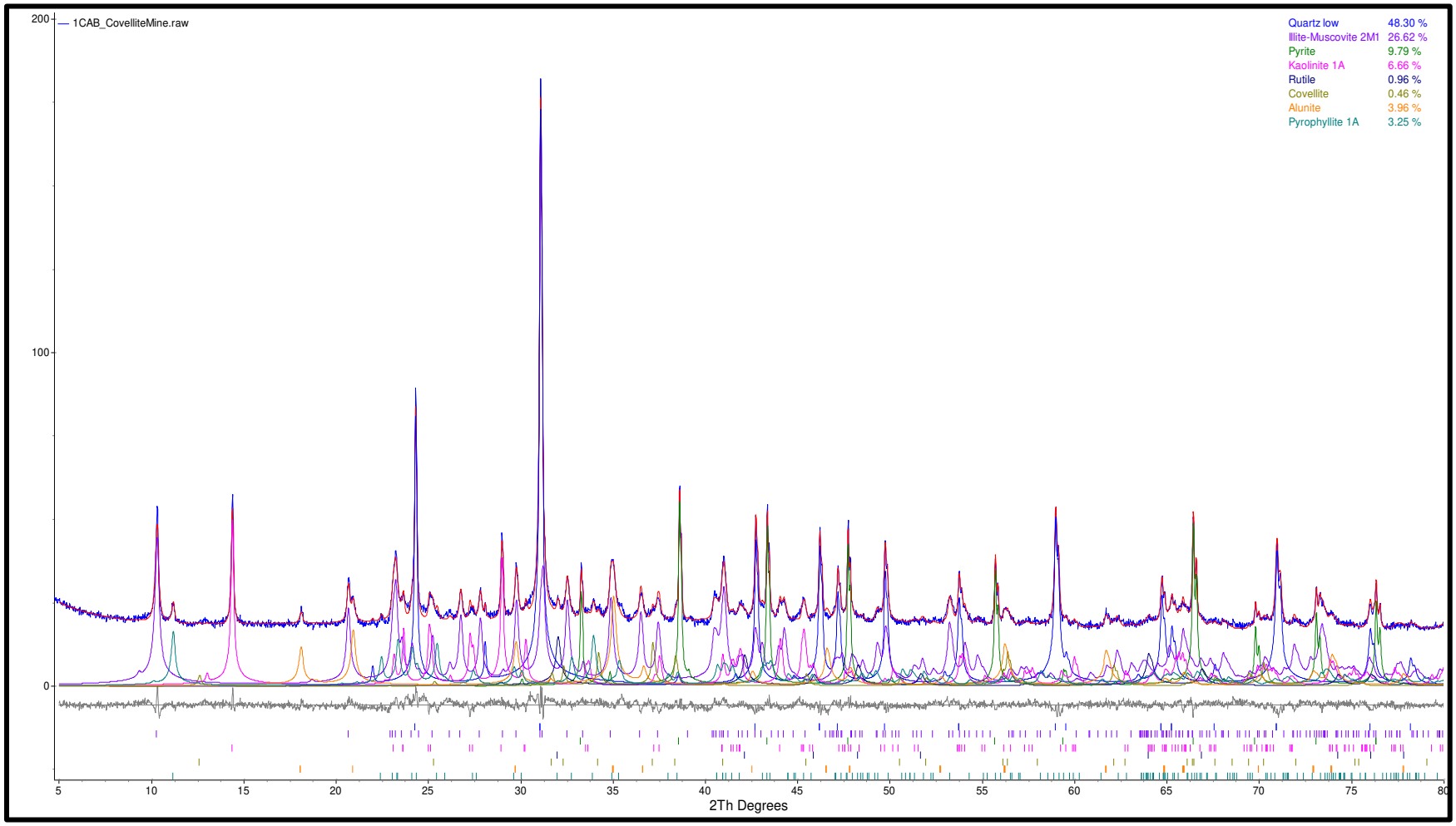


Figura 11 Patrones de XRD para la muestra de Oyu Tolgoi. Elaborado por The University of British Columbia Earth Sciences Department

5.2 Condiciones Experimentales

La Tabla 4 muestra las diferentes condiciones experimentales que se utilizaron para las diferentes series de experimentos.

Tabla 4

Condiciones Experimentales

	Serie 1 – Diferente Temperatura	**Serie 2 – Diferente proporción Fe^{+3}/Fe^{+2}**	**Serie 3 – $KmnO_4$**	**Serie 4 – Muestra de Oyu Tolgoi**
Concentración Cu (g/L)	4	4	4	1 (aprox. 100g @ 1% Cu)
Temperatura (°C)	20-90	40	40-90	40
Volumen Inicial de Solución (L)	1.5	1.5	1.5	1.5
Concentración de ácido sulfúrico (g/L)	10	10	10	10
Velocidad de Agitación (RPM)	600	900	900	900
Concentración Fe (M)	0.1 – Solo Férrico	0.5 – Dif. Proporciones	0.5 – Dif. Proporciones	0.5 – Dif. Proporciones

	Serie 1 – Diferente Temperatura	Serie 2 – Diferente proporción Fe^{+3}/Fe^{+2}	Serie 3 – $KmnO_4$	Serie 4 – Muestra de Oyu Tolgoi
Férrico/Ferroso proporción	No	0.1 a 10	0.1 a 10	0.1 a 10
Oxigeno	Según se requiera	Según se requiera	No	No
pH	1-1.5	1-1.5	1-1.5	1-1.5
Control de pH	No	No	Sí	Sí
$KMnO_4$	No	No	Sí	Sí

5.3 Resultados de los experimentos de lixiviación de la Covelita de Butte, Montana

Los resultados de los experimentos de lixiviación para la covelita de Butte, Montana están presentados en las siguientes secciones.

5.3.1 Efecto del control de Temperatura – Solo Férrico en solución

El efecto de la temperatura para la Covelita de Butte, Montana está representado en la Figura 12. Los resultados fueron obtenidos utilizando las mismas condiciones de lixiviación para cada experimento, siendo la única variable la temperatura que estuvo en un rango entre 20 y 90ºC. Los experimentos solo contenían ion Férrico con una concentración total de Fe de 0.1M. El mecanismo de agitación estuvo preprogramado a 600 RPM.

La duración de los experimentos estuvo basada en la cinética. Los experimentos a baja temperatura tomaron más tiempo que los experimentos a alta temperatura. Los experimentos entre 20 y 50 ºC muestran una baja velocidad de lixiviación, mientras que los experimentos por encima de los 60 ºC muestran una velocidad de lixiviación mayor. El comportamiento evidenciado es acorde a lo esperado ya que es bien conocido que la lixiviación de cobre es afectada directamente por la temperatura.

Para esta serie de experimentos no se mantuvo un control del pH, sin embargo, si se hizo una medición de los valores con el tiempo.

El potencial inicial de redox se midió cuando todas las sales estaban en solución (antes de agregar el mineral) y los valores obtenidos se utilizaron como los valores preestablecidos para el control del ORP. Sin embargo, debido a que esta serie de experimentos solo contenía ion férrico inicialmente, entonces por equilibrio químico no es posible mantener el valor inicial de potencial. La reacción química entre Fe^{+3} y covelita produce Fe^{+2} en solución y eso por equilibrio químico cambia el potencial redox del sistema. El sistema de control procedió a inyectar la mayor cantidad posible de oxígeno para mantener el potencial redox, pero, como ya se explicó, eso no funcionó. Por esta razón, todos los experimentos en esta serie sufrieron una fuerte caída en el potencial redox. Los valores de ORP están representados en la Figura 13.

Para el caso de pH, cuando éste no es controlado en lo absoluto, pero aun así se procedió a registrar los valores en el tiempo. Todos los experimentos muestran una pequeña caída inicial en el pH (la solución se hace más acídica). La medición inicial de pH se hizo previo a la adición de los sólidos (muestra mineral) y con solo sales en el sistema. Con la información que se tiene hasta el momento no es posible dar una razón absoluta sobre este fenómeno, aunque se manejan ciertas

hipótesis que podrían involucrar mediciones incorrectas en el pH debido a la larga duración del experimento. Los valores de pH están representados en la Figura 14.

La mayoría de los experimentos mantienen un pH constante luego de la caída inicial, sin embargo, para el experimento a 80 ºC hay un comportamiento anormal que muestra otra caída cerca al final del experimento. Schoonen (Schoonen et al., 2000) descubrió que la velocidad de reacción de oxidación de la pirita es principalmente dependiente de la temperatura, en otras palabras, a una mayor temperatura la reacción se hará mucho más rápida y se producirá ácido sulfúrico con mayor velocidad lo que tendrá como afecto un pH menor. Sin embargo, para el experimento a 90 ºC el pH se mantiene constante luego de la caída inicial. Debido a esto es que se concluye que lo más probable es que la sonda de pH no leyó los valores correctamente debido a la alta temperatura. No es fuera de lo normal que sondas de ORP/pH presenten problemas de medición cuando se trabaja a temperaturas elevadas como el presente caso.

En conclusión, llevar a cabo los experimentos con solo ion Fe^{+3} en el sistema ayudo a crear un plan para los experimentos que se llevaron a cabo después. Para los siguientes experimentos, la concentración total de hierro (como ion férrico e ion ferroso) se incrementó de 0.1M a 0.5M para asegurarse que el sistema no tenga deficiencia de hierro debido a limitaciones de transferencia de masa; la velocidad de agitación también se incrementó de 600 a 900RPM para asegurar una completa mezcla; y la concentración total de hierro será dividida de diferentes proporciones de Férrico/Ferroso.

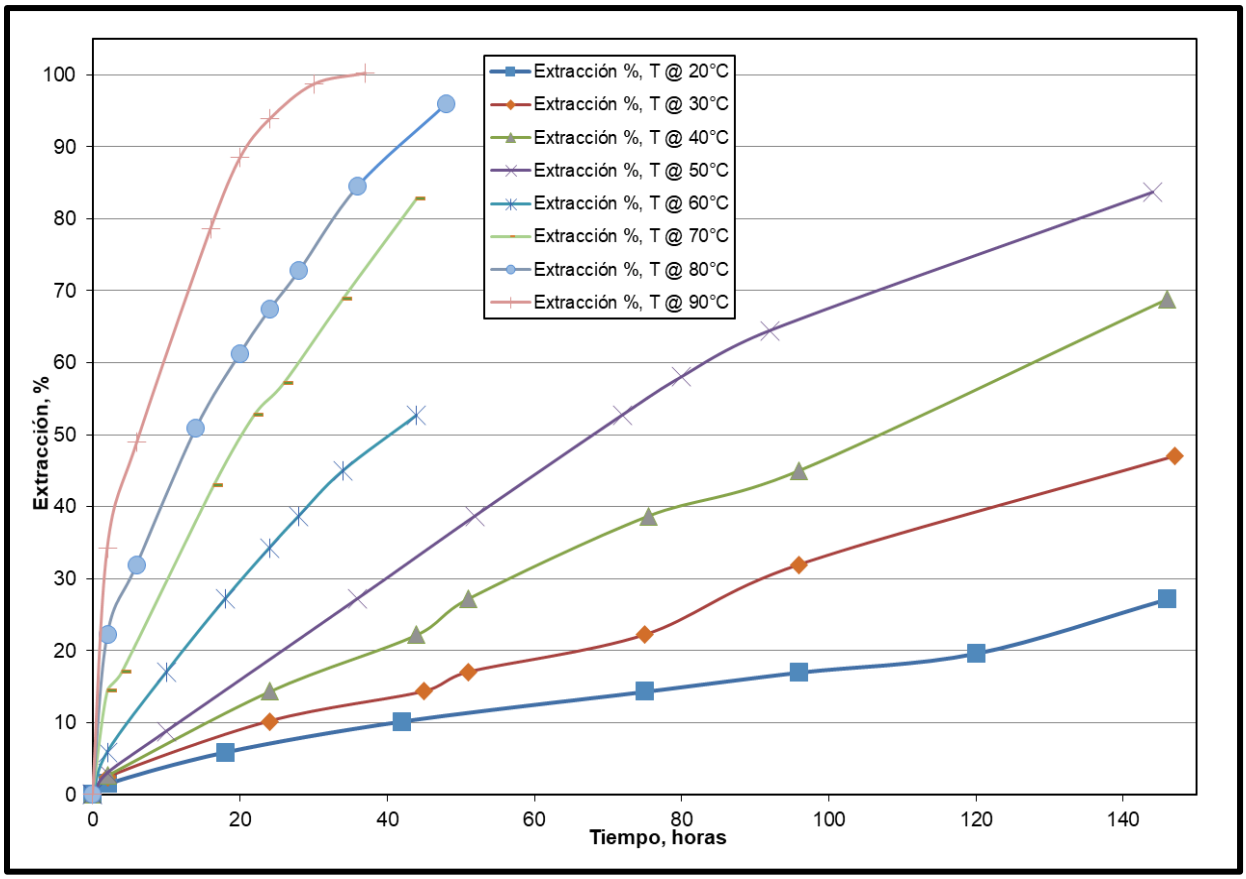


Figura 12 Efecto de la temperatura en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.1mol/L férrico y 600 RPM.

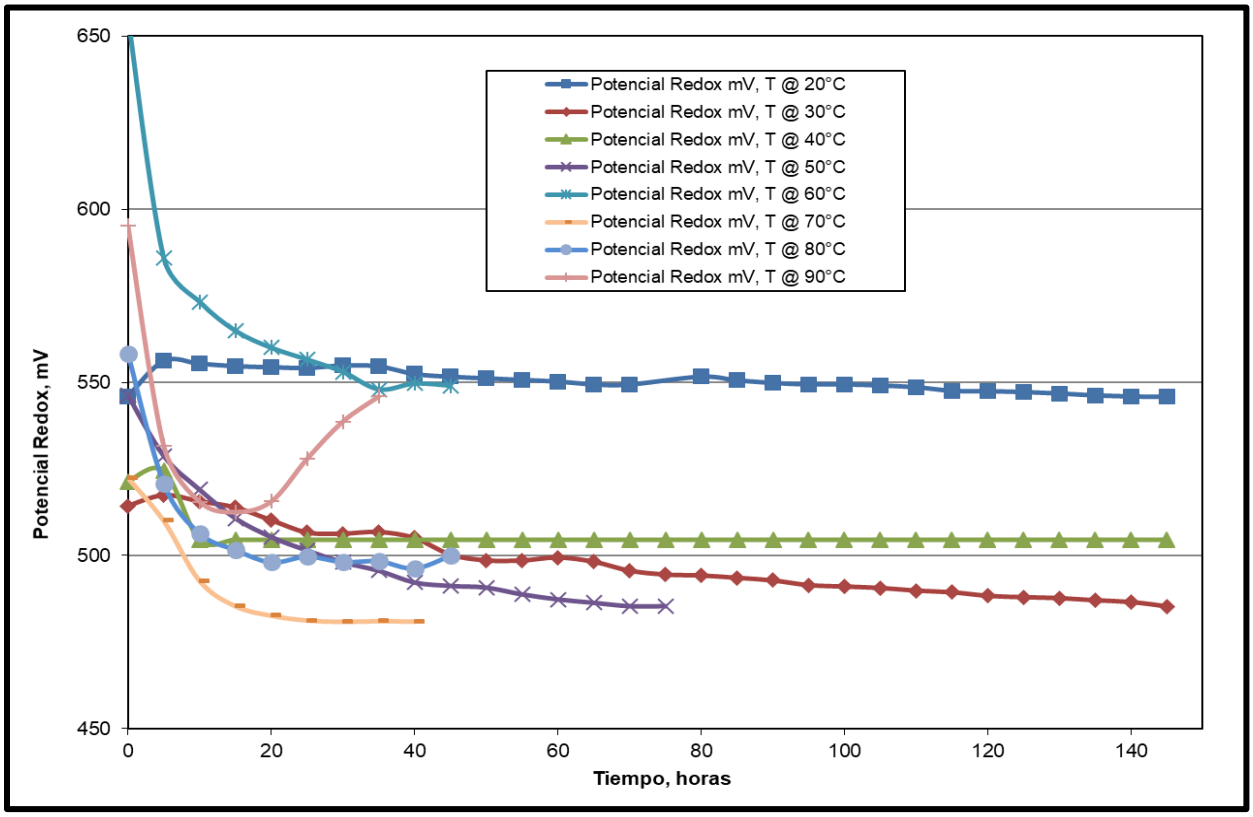


Figura 13 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.1mol/L férrico y 600 RPM.

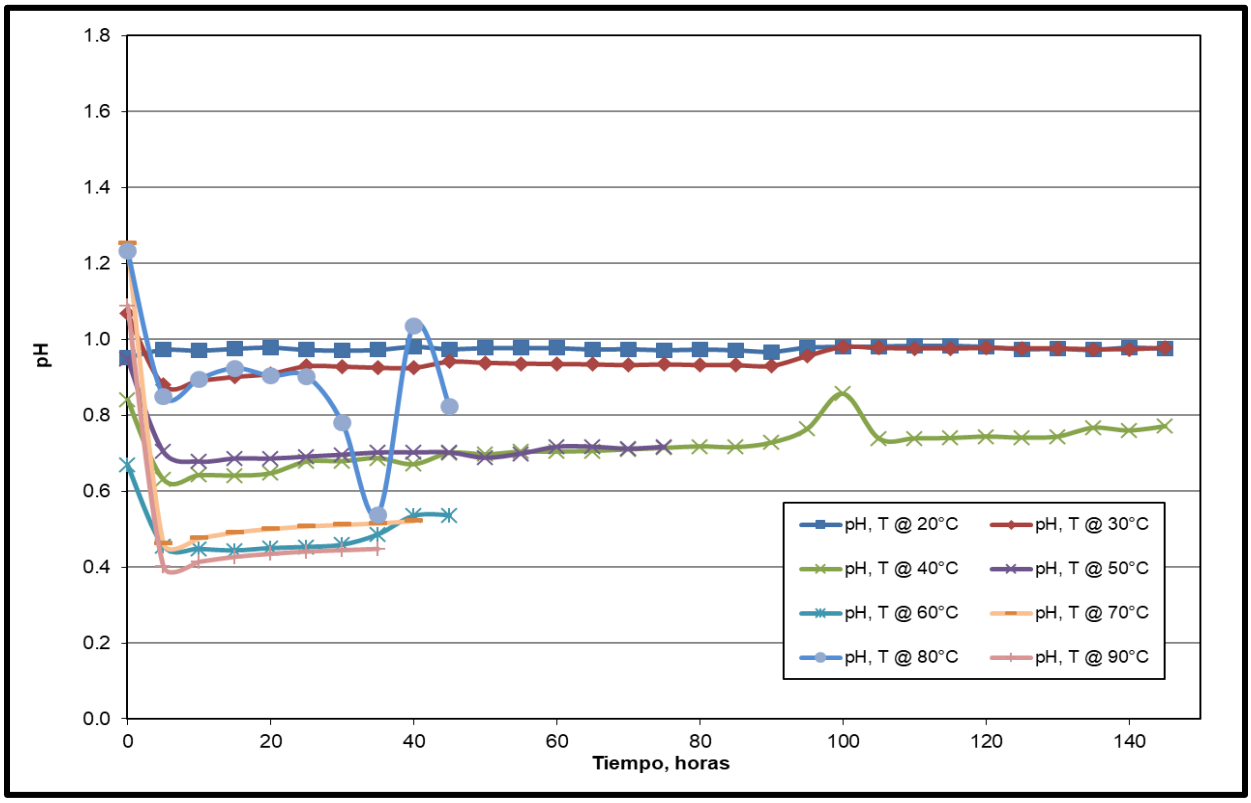


Figura 14 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.1mol/L férrico y 600 RPM.

5.3.2 Modelo Matemático basado en el efecto de la temperatura para la muestra de Butte, Montana

Para el siguiente modelo matemático se utilizaron las siguientes suposiciones:

- El modelo considera que la temperatura es la única variable en el sistema. El resto de las condiciones se consideran como constantes.
- Todos los experimentos se llevaron a cabo con el mismo tamaño de partícula, por lo tanto, se le considera como una constante.
- El oxígeno que se alimentó al sistema siempre estuvo en exceso, por lo tanto, se le considera como una constante.
- El modelo matemático consiste en dos partes: La primera parte va desde las primeras 6 horas de experimento utilizando un modelo matemático de esfera encogible (Shrinking Sphere Model - SS) y la segunda parte que es desde las 6 horas de experimento en adelante utiliza un modelo matemático de esfera encogible pasivada (Passivation Shrinking Sphere Model – PSS).

La Figura 15 representa el modelo matemático para la muestra de Butte, Montana. El modelo está basado en la temperatura como el principal factor para la lixiviación de la covelita.

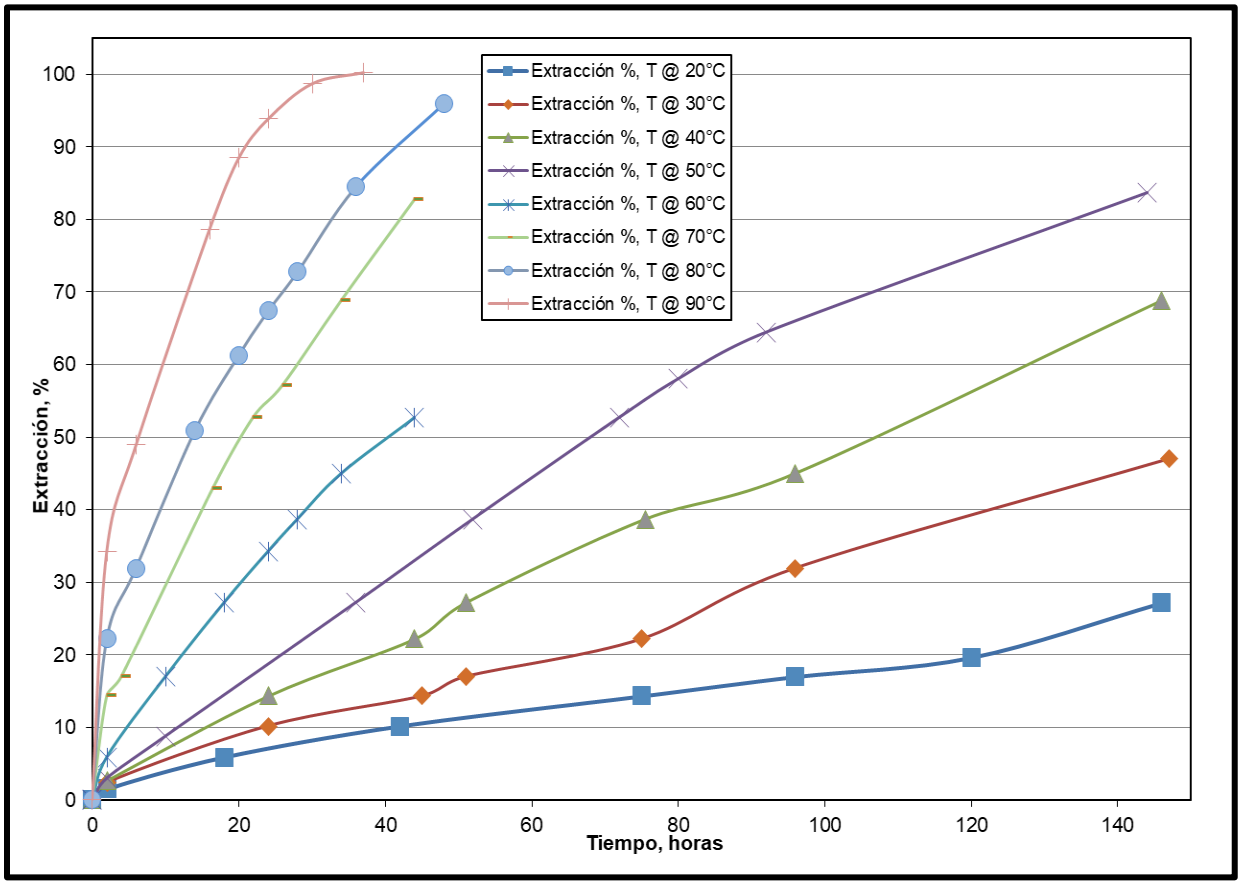


Figura 15 Modelo Matemático basado en el efecto de la temperatura para la muestra de Butte, Montana.

Los puntos representan los valores experimentales obtenidos, mientras que las líneas representan los valores obtenidos con el modelo.

La Energía de activación (Ea) calculada es de 33KJ/mol.

La figura 16 muestra el gráfico de Arrhenius para la muestra de Butte, Montana.

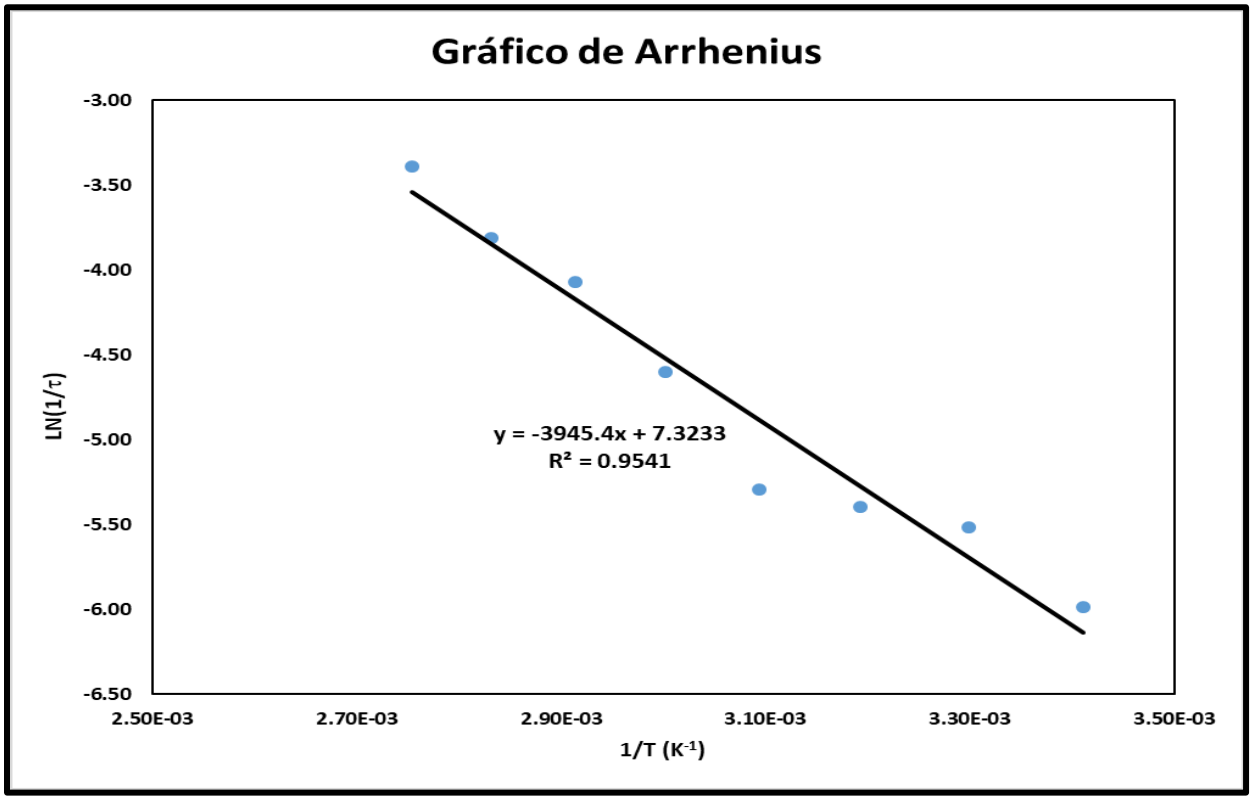


Figura 16 Gráfica de Arrhenius para el modelo matemático de la muestra de Butte, Montana.

5.3.3 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 40°C usando oxigeno

El efecto de la proporción Férrico/Ferroso para la lixiviación de la muestra de Butte, Montana se muestra en la figura 17. Los resultados fueron obtenidos usando las mismas soluciones a 40°C. La única diferencia en los experimentos fue la proporción de Férrico/Ferroso, aunque siempre manteniendo la concentración total de hierro en 0.5M. El agitador mecánico se mantuvo en 900 RPM.

Para estos experimentos, no se controló el pH de ninguna forma.

Para obtener el potencial Redox requerido se utilizaron 5 diferentes proporciones de Férrico/Ferroso: 0.455M/0.045M, 0.417M/0.083M, 0.25M/0.25M, 0.167M/0.333M y

0.045M/0.455M que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente. El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 533, 505, 454, 445 y 386 mV respectivamente a 40°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral). Los valores obtenidos fueron usados como los valores de referencia usados en el sistema de control de ORP. El sistema utilizó oxigeno como oxidante y se inyectaba a la suspensión de lixiviación de acuerdo con los requerimientos.

La Figura 17 muestra que el mineral reacciono rápidamente al inicio del experimento (aproximadamente 2 horas) pero luego de eso la velocidad de reacción comenzó a desacelerar considerablemente. Este comportamiento estuvo presente en los cinco experimentos. Las recuperaciones finales fueron de entre 60 y 70% a 40°C, lo cual es consistente con los resultados obtenidos de los experimentos anteriores. Sin embargo, los experimentos anteriores solo contenían Fe^{+3} mientras que en este caso hay Fe^{+3}/Fe^{+2}. Es seguro decir, por lo menos para este caso, que el ORP o diferentes proporciones de Fe^{+3}/Fe^{+2} no tuvo un impacto significativo en la recuperación final de cobre.

La Figura 18 muestra el control de ORP por la duración de los experimentos. Las líneas punteadas negras representan el valor inicial de ORP utilizado como valor de referencia para el sistema de control. De los experimentos, el mejor control de potencial redox se dio para los experimentos con proporciones de Fe^{+3}/Fe^{+2} de 1 y 0.5. La razón de este comportamiento es que el oxígeno utilizado como oxidante no tiene la suficiente capacidad de oxidación para mantener un alto potencial de redox (para las proporciones de Fe^{+3}/Fe^{+2} de 10 y 5). Para el potencial redox más bajo, proporción de Fe^{+3}/Fe^{+2} igual a 0.1, el sistema constantemente incrementa el potencial redox porque la reacción de Ferroso a Férrico es mucho más rápida que la reacción de la covelita.

Como se explicó con anterioridad, cuando existe mucho Férrico comparado con el Ferroso o viceversa, el potencial redox cambiara porque una reacción es muy rápida mientras que la otra es muy lenta.

El hecho de que el oxígeno no tiene la suficiente capacidad oxidante para las proporciones más altas de Fe^{+3}/Fe^{+2} significo un problema experimental. Para resolver dicho problema, la siguiente serie de experimentos utilizó permanganato de potasio como oxidante. Como se muestra en el Capítulo 3, el permanganato de potasio oxida químicamente a los iones ferrosos y los convierte a férricos de una forma acelerada en un medio ácido por lo cual puede mantener una proporción más alta de Fe^{+3}/Fe^{+2}. El potencial de oxidación del permanganato de potasio permite un ORP más alto en el reactor de lixiviación, lo cual, significa que los experimentos funcionan con un mejor control de ORP.

El pH no fue controlado, pero sí se monitoreo. Los valores de pH para la duración del experimento se muestran en la Figura 19. Todos los experimentos mostraron una caída en el pH al inicio del experimento. Con la información actual no es posible explicar dicho comportamiento. Se debe notar que el electrodo de pH es susceptible a cierta deriva con el tiempo cuando se utiliza a temperaturas altas y bajo condiciones de lixiviación agresivas.

La observación final es que importante de notar es que el incremento de velocidad del agitador de 600 a 900 RPM mostro una mejor mezcla dentro del reactor y por ende condiciones más estables de lixiviación.

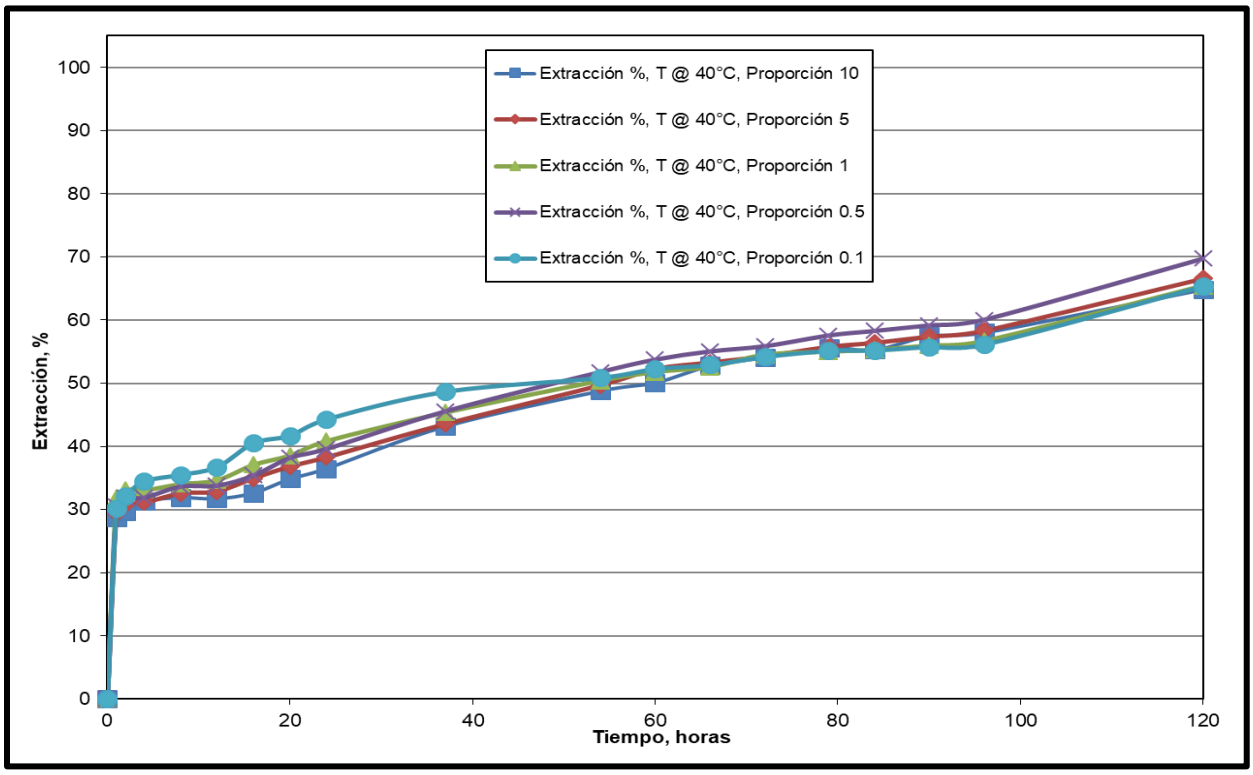


Figura 17 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C.

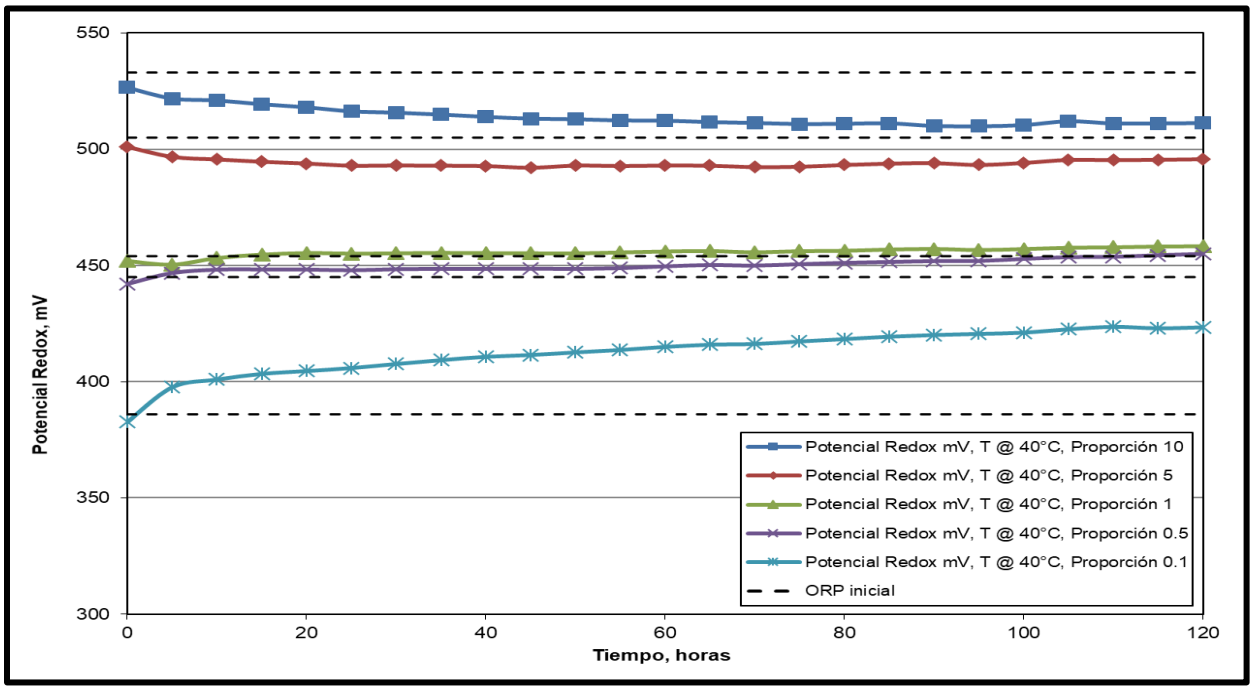


Figura 18 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C.

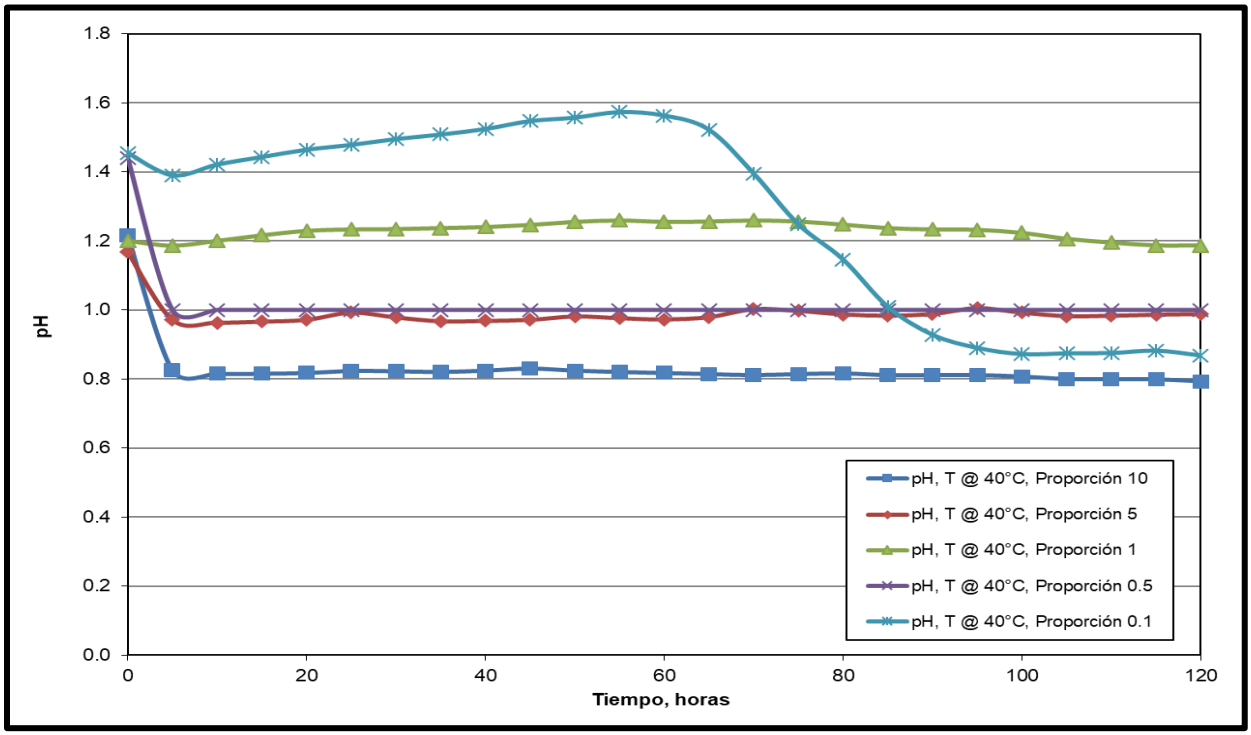


Figura 19 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C.

5.3.4 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 40°C usando permanganato de potasio como oxidante

El efecto de la proporción Férrico/Ferroso para la lixiviación de la covelita de Butte, Montana se muestra en la Figura 5.20. Los experimentos utilizaron las mismas condiciones y concentraciones como los de la sección 5.3.3 pero cambiando el oxígeno por permanganato de potasio como oxidante. Los experimentos siguieron las variaciones en las proporciones de Fe^{+3}/Fe^{+2} y manteniendo un total de hierro de 0.5M en solución. El agitador mecánico se configuró a 900 RPM.

Para estos experimentos, el pH se controló utilizando ácido sulfúrico 1N de grado reactivo.

Para obtener el potencial Redox requerido se utilizaron 5 diferentes proporciones de Férrico/Ferroso: 0.455M/0.045M, 0.417M/0.083M, 0.25M/0.25M, 0.167M/0.333M y 0.045M/0.455M que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente. El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 539, 517, 465, 446 y 401 mV respectivamente a 40°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral). Los valores obtenidos fueron usados como los valores de referencia usados en el sistema de control de ORP. El sistema utilizó Permanganato de Potasio como oxidante y se inyectaba a la suspensión de lixiviación de acuerdo con los requerimientos. Una ilustración de como el equipo estaba organizado se puede observar en la Figura 4.3 del Capítulo 4.

La Figura 5.20 muestra que algunas reacciones fueron rápidas en las primeras dos horas experimentales; sin embargo, así como se calculó en la sección 4.5.1, la cantidad de cobre soluble en ácido es de 22% lo que significa que la diferencia en velocidad de reacción se debe solamente a la velocidad en la que el mineral libera el cobre soluble en ácido. La diferencia en la velocidad de reacción es más grande después de las primeras 20 horas experimentales, para lo cual la proporción de Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.5 parece ser la más rápida y la proporción de Fe^{+3}/Fe^{+2} de 10 parece ser la más lenta. Las recuperaciones finales de Cobre a 40°C se encuentran entre 55 y 65%, lo cual no está muy lejos del rango obtenido en las dos previas series de experimentos. Se debe notar que las reacciones después de 72 horas tienden a reducir su velocidad hasta el punto de que en algunos casos la reacción se detiene casi completamente.

La Figura 5.21 muestra los valores de ORP a lo largo de la duración de todos los experimentos. Las líneas negras punteadas representan el valor inicial de ORP que se utilizó en el sistema de control de ORP. Para las cuatro proporciones más altas de Fe^{+3}/Fe^{+2} (10, 5, 1 y 0.5) el

potencial redox se controla y mantiene muy bien lo cual demuestra que el uso de permanganato de potasio para reemplazar el oxígeno fue una buena decisión. Sin embargo, para el experimento con proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.1 todavía resulto difícil de mantener un potencial redox constante para la duración del experimento. La proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.1 tiene un potencial redox muy bajo para el sistema por lo cual es difícil de mantenerlo constante. También, es posible que oxigeno atmosférico ingresara al reactor y que éste fuera responsable por la oxidación de iones ferrosos lo cual genera una mayor proporción Fe^{+3}/Fe^{+2}.

Para el caso del pH, el uso de ácido sulfúrico para controlar el pH tuvo un efecto positivo. Todavía ocurre un decrecimiento del pH al inicio del experimento, así como en los casos anteriores. Luego del decrecimiento inicial, el control de pH es bastante bueno logrando que se mantengan valores de pH constantes a través de la duración de los experimentos. Los valores de pH para la duración del experimento se muestran en la Figura 5.22.

Una de las razones principales para el uso de ácido sulfúrico, para el control de pH en los experimentos, es que éste evita la producción de Jarosita. La Jarosita es un precipitado de Potasio y Hierro que se forma del hierro soluble en solución. La reacción de producción de Jarosita es la siguiente:

$$3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow 2KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H_2SO_4 \qquad (8)$$

Nazari (Nazari et al., 2014) determinó que la precipitación de iones férricos incrementaba el pH para la lixiviación atmosférica de cobre. Nazari también encontró que la precipitación se inicia alrededor de pH 1.3. Los resultados que obtuvo son importantes para la presente

investigación porque los experimentos que se llevaron a cabo fueron similarmente hechos con cobre y sulfuros en solución.

De acuerdo con los datos representados en la Figura 22, el máximo pH durante la completa duración de los experimentos no llego por encima de pH 1.2 por lo cual se evitó la precipitación de Jarosita.

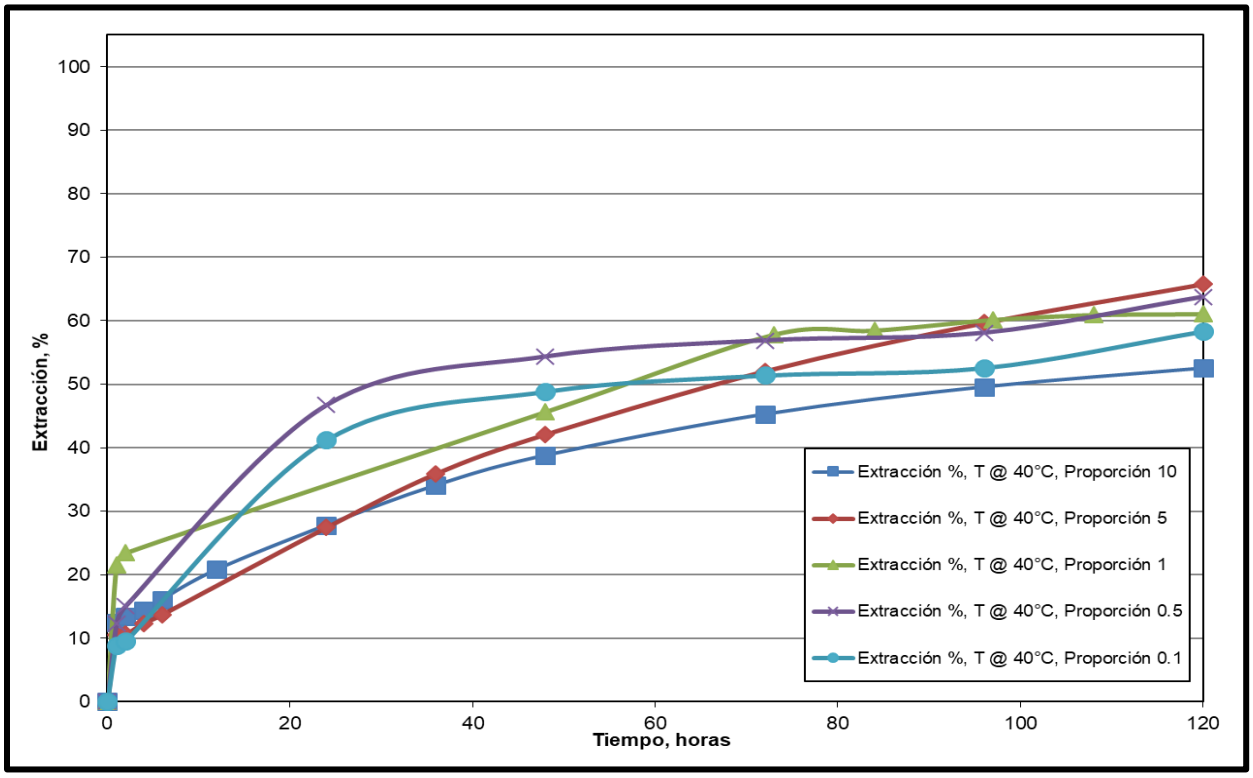


Figura 20 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio.

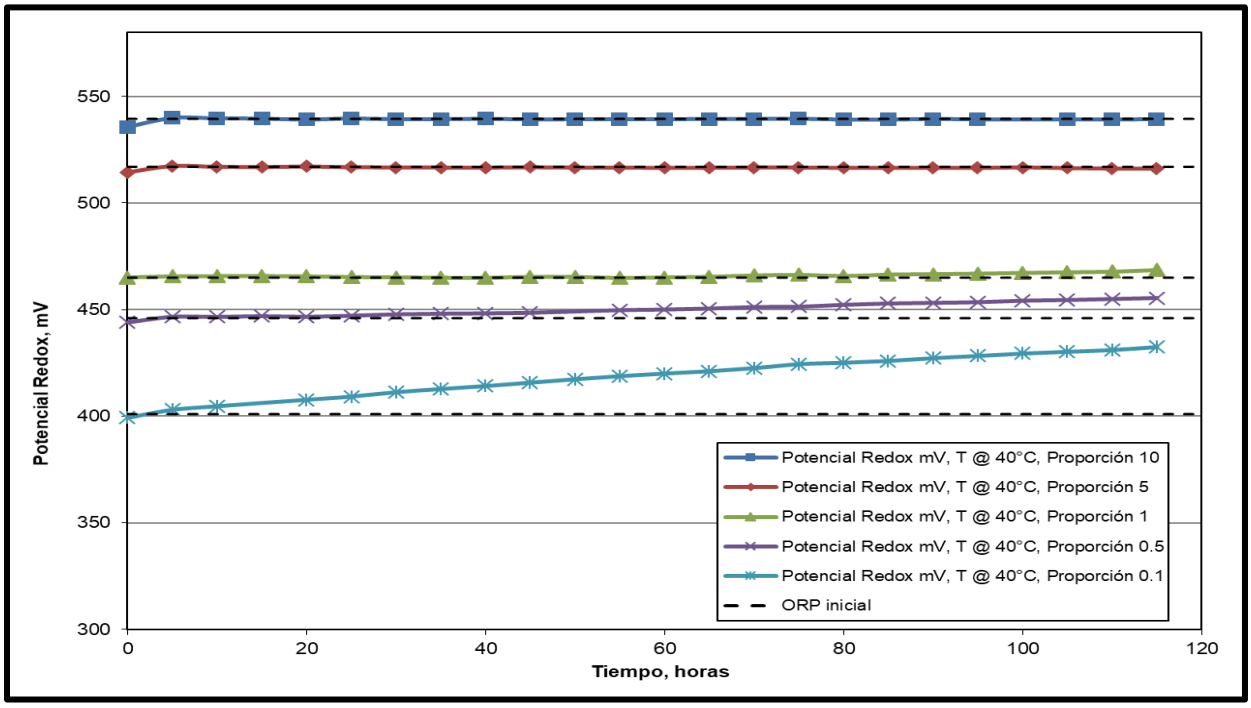


Figura 21 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio.

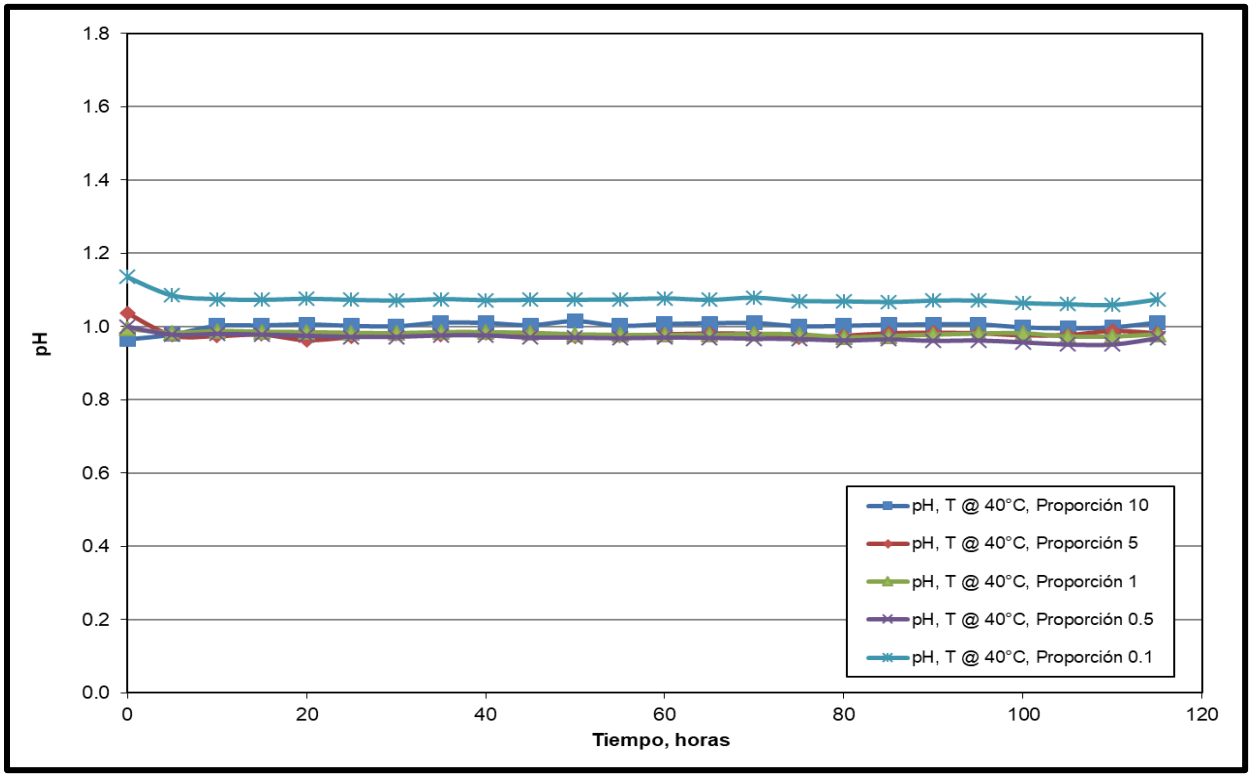


Figura 22 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio.

5.3.5 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 50°C usando permanganato de potasio como oxidante

Los resultados de la lixiviación de Covelita de Butte, Montana a 50°C se muestran en la Figura 23. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que la sección 5.3.4 pero a 50°C.

El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 548, 532, 480, 443 y 405 mV respectivamente a 50°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral) que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente.

La Figura 23 muestra que algunas reacciones ocurren más rápidamente en las primeras dos horas experimentales debido a la diferencia en la velocidad de liberación del cobre soluble en ácido sulfúrico. La velocidad de liberación para el cobre soluble en ácido sulfúrico es más rápida a 50°C comparada con la de 40°C (sección 5.3.4) lo cual significa que la temperatura tiene un efecto positivo. Además, la diferencia en la velocidad de reacción es mayor en las primeras 12 horas experimentales, donde la proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 10 parece ser la más rápida mientras que la proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 5 parece ser la más lenta. La recuperación final de cobre se encuentra entre 75 y 85% para 50°C, lo cual no es tan lejano de la información obtenida en la primera serie de experimentos. También, es notable que la velocidad de reacción después de 36% comienza a volverse lenta, incluso, en algunos casos la reacción se detiene casi completamente.

La Figura 24 muestra el control de ORP para la duración total de todos los experimentos a 50°C. Las líneas negras punteadas representan el valor inicial de ORP y que a su vez fue usado como referencia para el sistema de control de ORP. Para las proporciones Fe^{+3}/Fe^{+2} de 10 y 5 el potencial redox es muy bien controlado y se mantiene constante. Para las proporciones Fe^{+3}/Fe^{+2} de 1 y 0.5 el control de potencial redox es bueno, pero todavía existen variaciones comparado con el valor inicial. Para la proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.1 el sistema no fue capaz de mantener un valor constante de potencial redox para la duración del experimento. Se concluye que la proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.1 tiene un potencial redox muy bajo para que el sistema sea capaz de mantenerlo.

Para el caso de pH, una pequeña caída en el pH sigue ocurriendo al inicio de los experimentos, así como en los previos casos. Luego de la caída inicial de pH, el control es muy bueno por lo que se mantiene un pH constante por la duración de los experimentos. Sin embargo, para los experimentos con proporciones Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.1 el pH se mantuvo por encima de 1.3, y

de acuerdo con Nazari (Nazari et al., 2014) significa que Jarosita precipito, aunque se espera que la cantidad haya sido muy baja debido a que el experimento solo fue a 50°C y con una baja concentración de hierro (0.5M). A 50°C la solubilidad del hierro es alta. Los valores de pH con respecto a la duración del experimento se muestran en la Figura 25.

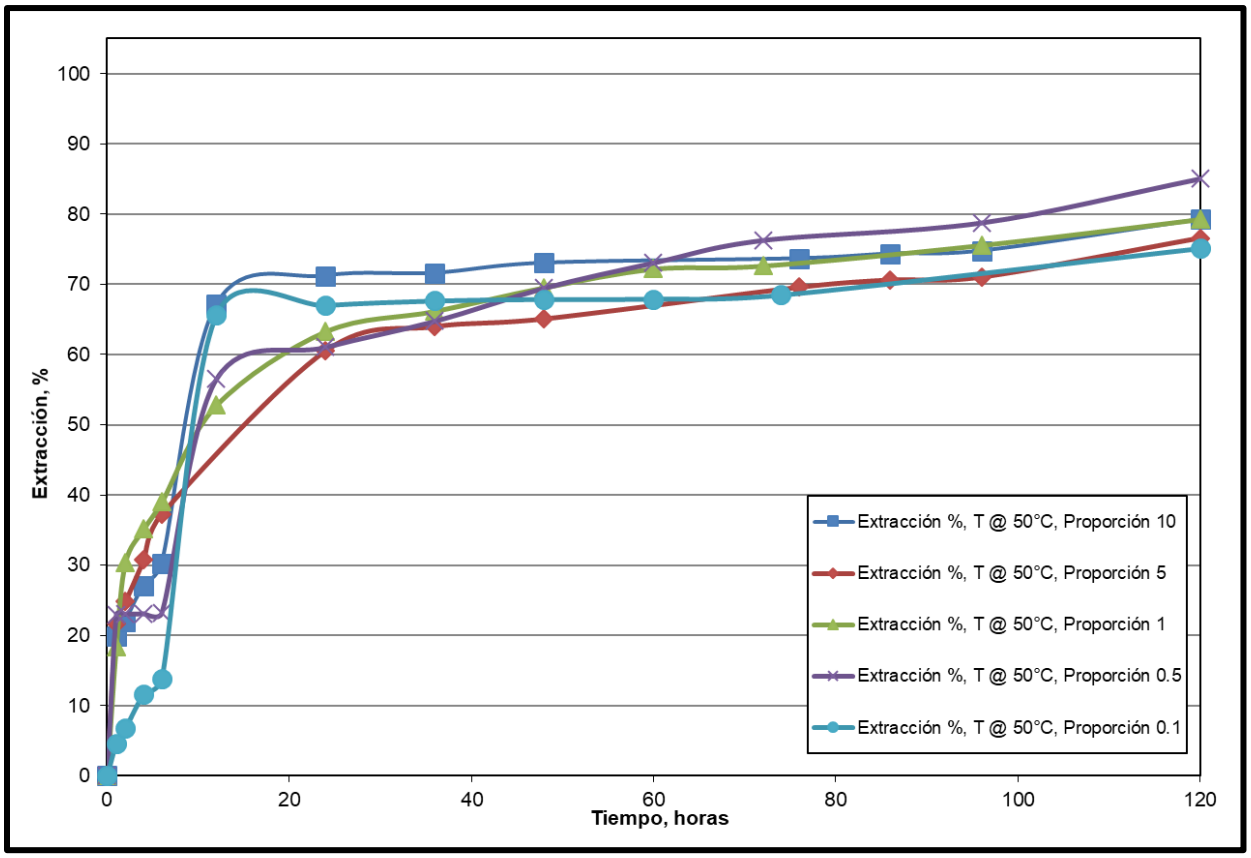


Figura 23 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 50°C usando Permanganato de Potasio.

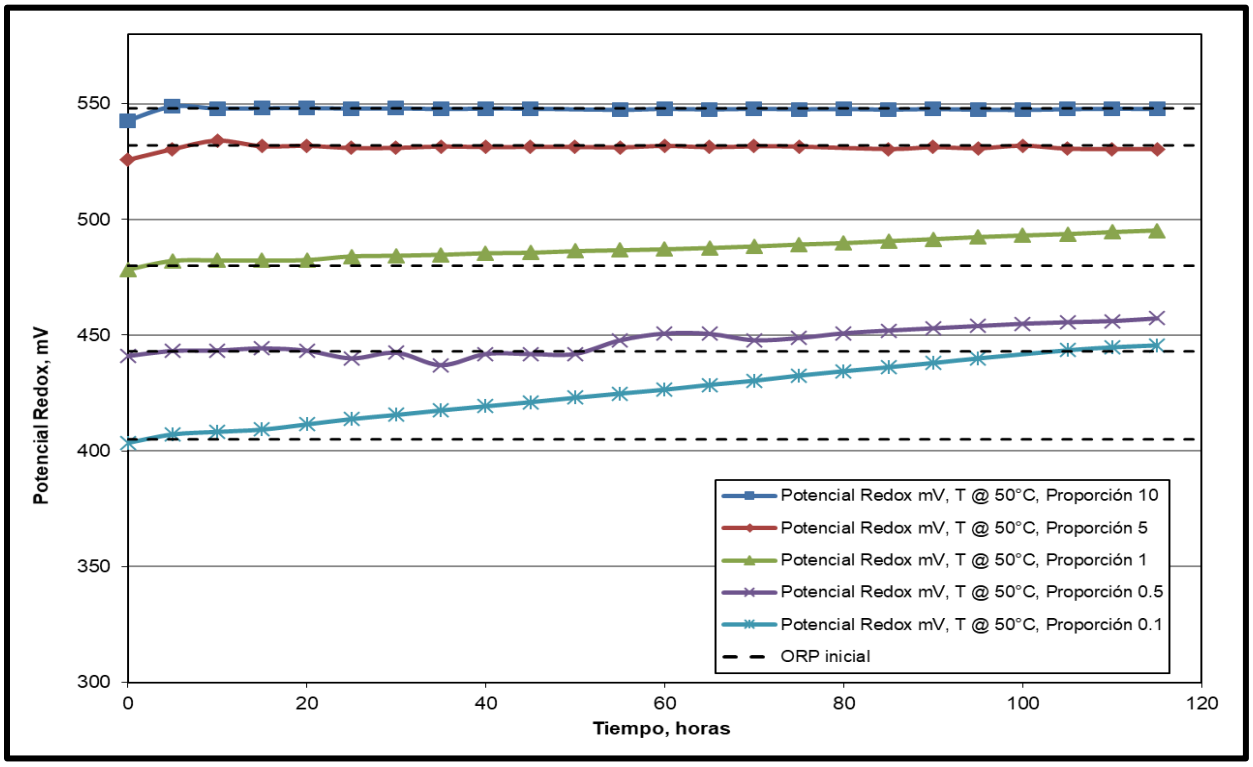


Figura 24 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 50°C usando Permanganato de Potasio.

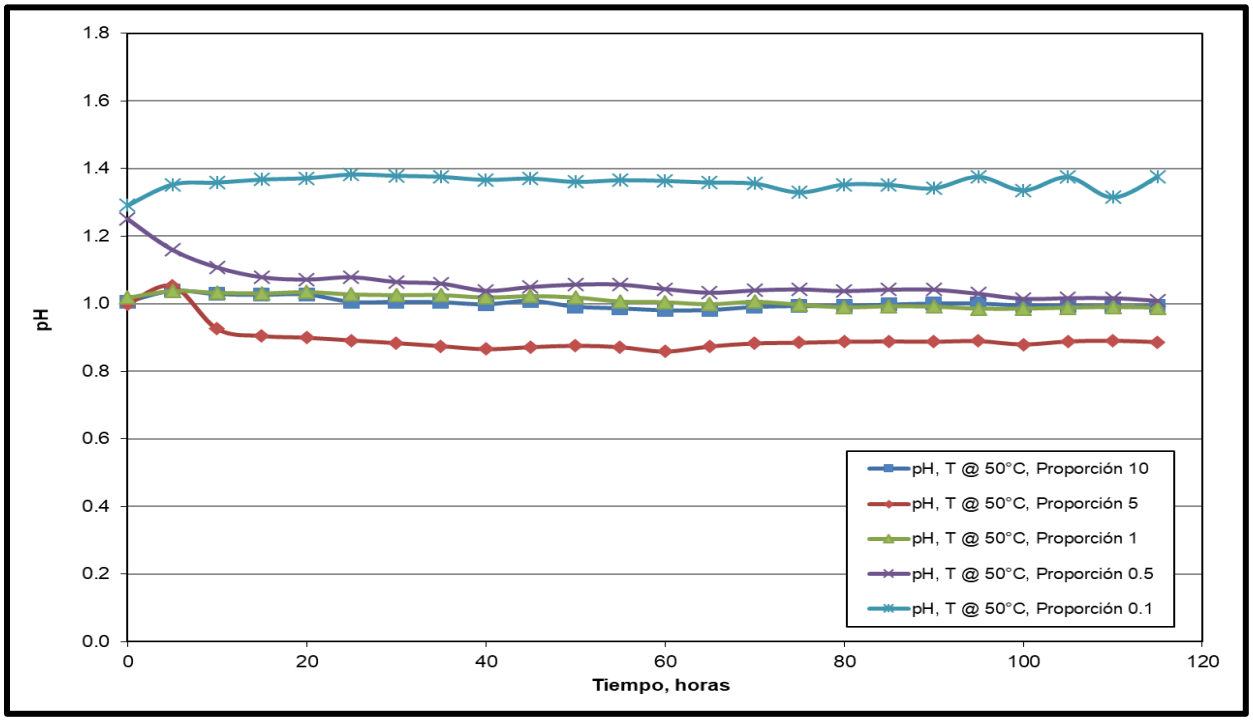


Figura 25 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 50°C usando Permanganato de Potasio.

5.3.6 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 60°C usando permanganato de potasio como oxidante

Los resultados de la lixiviación de Covelita de Butte, Montana a 60°C se muestran en la Figura 5.26. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que la sección 5.3.4 pero a 60°C.

El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 559, 523, 475, 446 y 405 mV respectivamente a 60°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral) que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente.

La forma de las curvas de extracción que se muestran en la Figura 26 son similares a las observadas previamente. La extracción final de cobre fue entre 85 y 90% para 60°C.

A su vez, las curvas de control de ORP que se muestran en la Figura 27 son similares a las observadas previamente.

El comportamiento del pH se muestra en la Figura 28 y es acorde a lo previamente experimentado a temperaturas más bajas. También se puede apreciar que existe una pequeña caída en el pH al inicio de los experimentos pero que luego se estabiliza. Debido a que el pH siempre estuvo por debajo de 1.3 es que se sabe que no hubo precipitación de Jarosita.

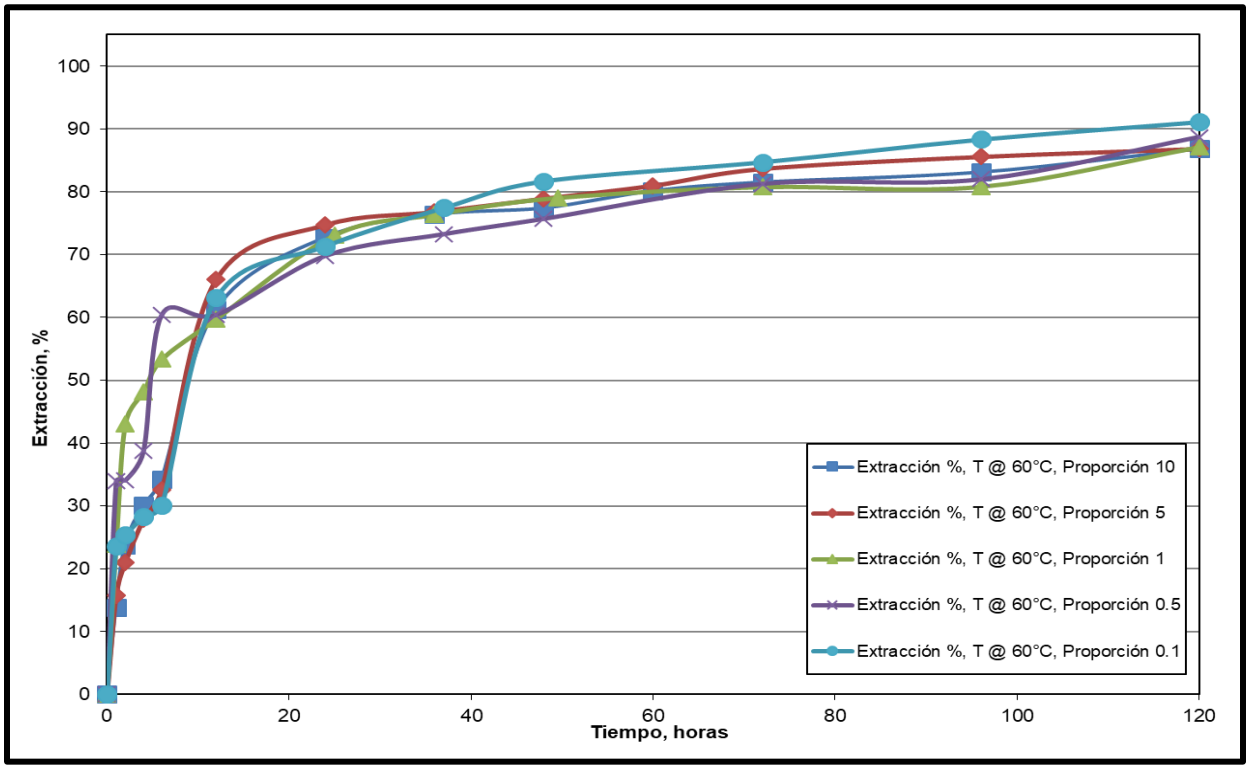


Figura 26 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 60°C usando Permanganato de Potasio.

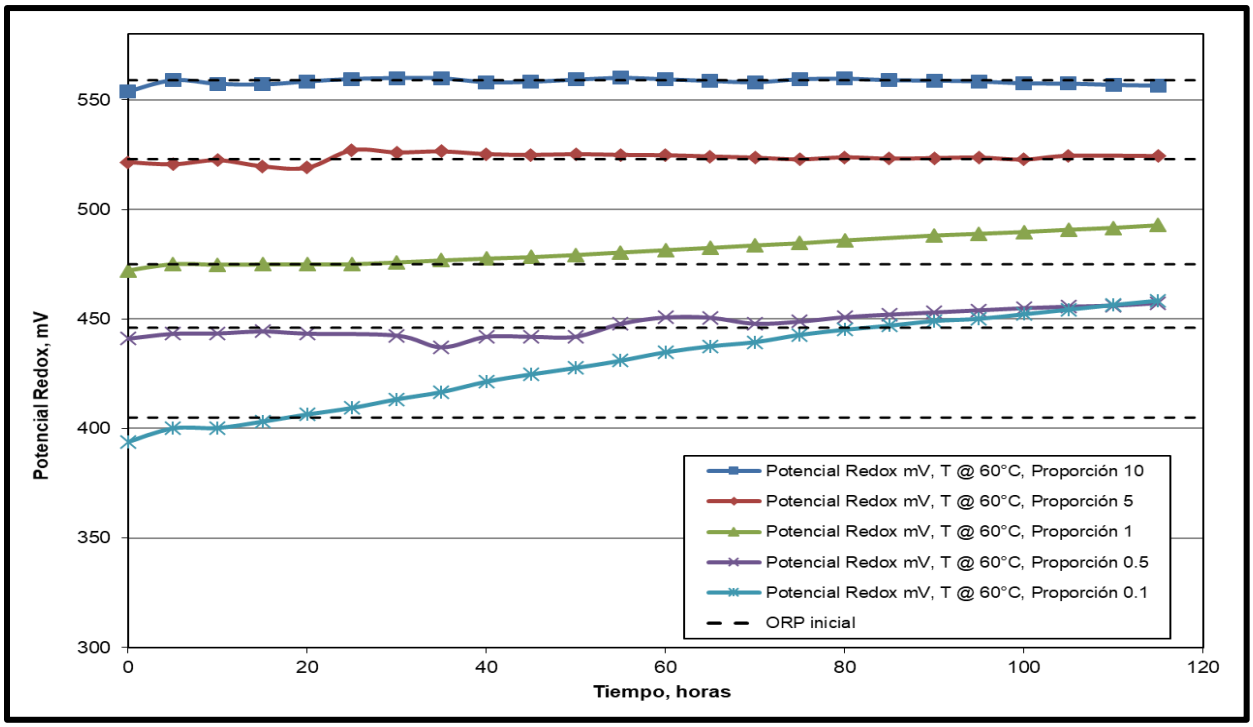


Figura 27 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 60°C usando Permanganato de Potasio.

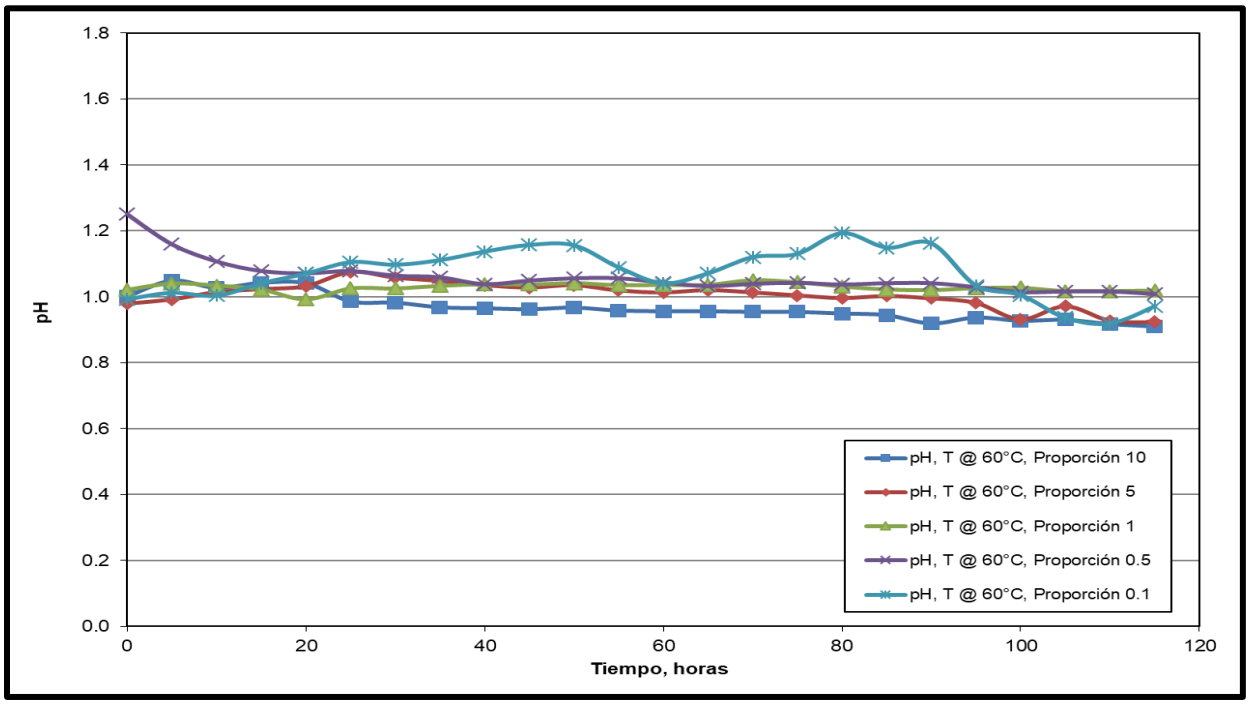


Figura 28 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 60°C usando Permanganato de Potasio.

5.3.7 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 70°C usando permanganato de potasio como oxidante

Los resultados de la lixiviación de Covelita de Butte, Montana a 70°C se muestran en la Figura 29. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que la sección 5.3.4 pero a 70°C.

El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 560, 528, 475, 443 y 400 mV respectivamente a 70°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral) que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente.

La forma de las curvas de extracción que se muestran en la Figura 29 son similares a las observadas previamente. La extracción final de cobre fue entre 85 y 95% para 70°C.

A su vez, las curvas de control de ORP que se muestran en la Figura 30 son similares a las observadas previamente.

El comportamiento del pH se muestra en la Figura 31 y es acorde a lo previamente experimentado a temperaturas más bajas. También se puede apreciar que existe una pequeña caída en el pH al inicio de los experimentos pero que luego se estabiliza. Debido a que el pH siempre estuvo por debajo de 1.3 es que se sabe que no hubo precipitación de Jarosita.

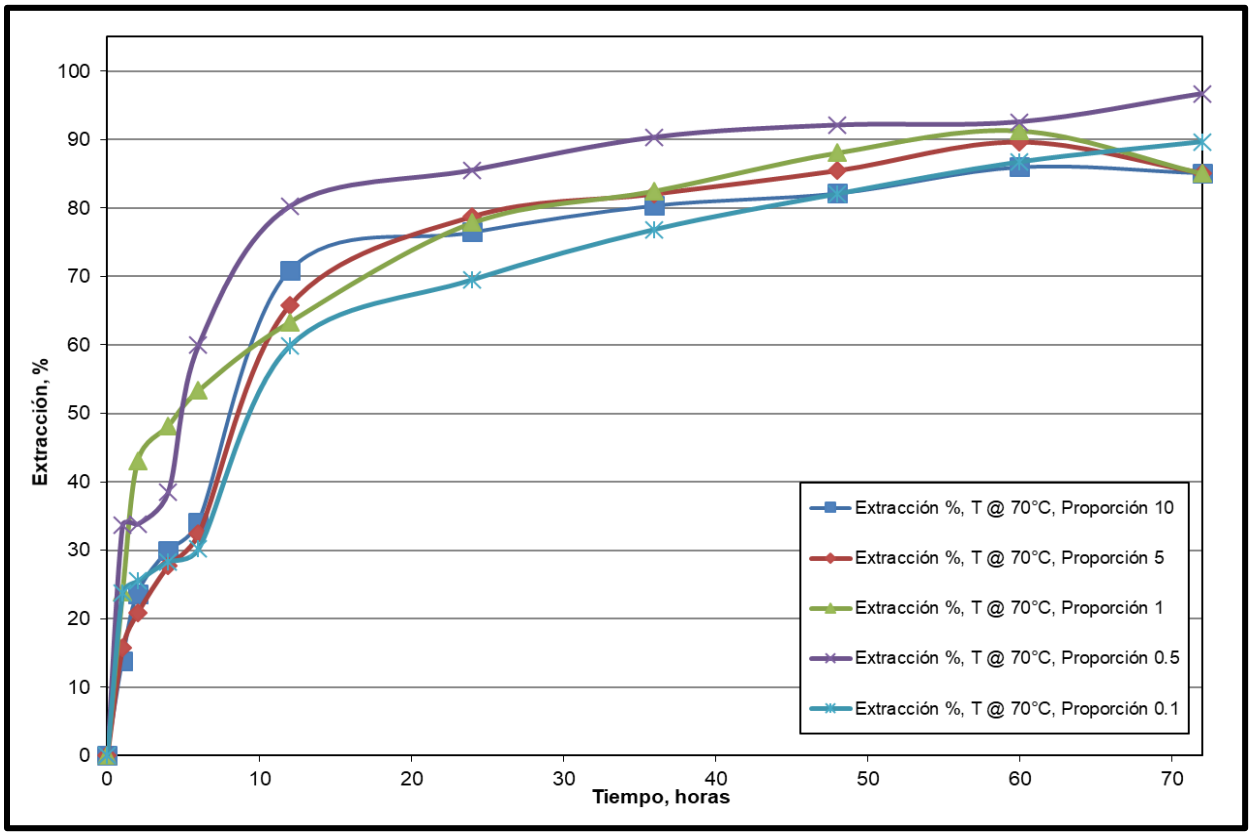


Figura 29 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 70°C usando Permanganato de Potasio.

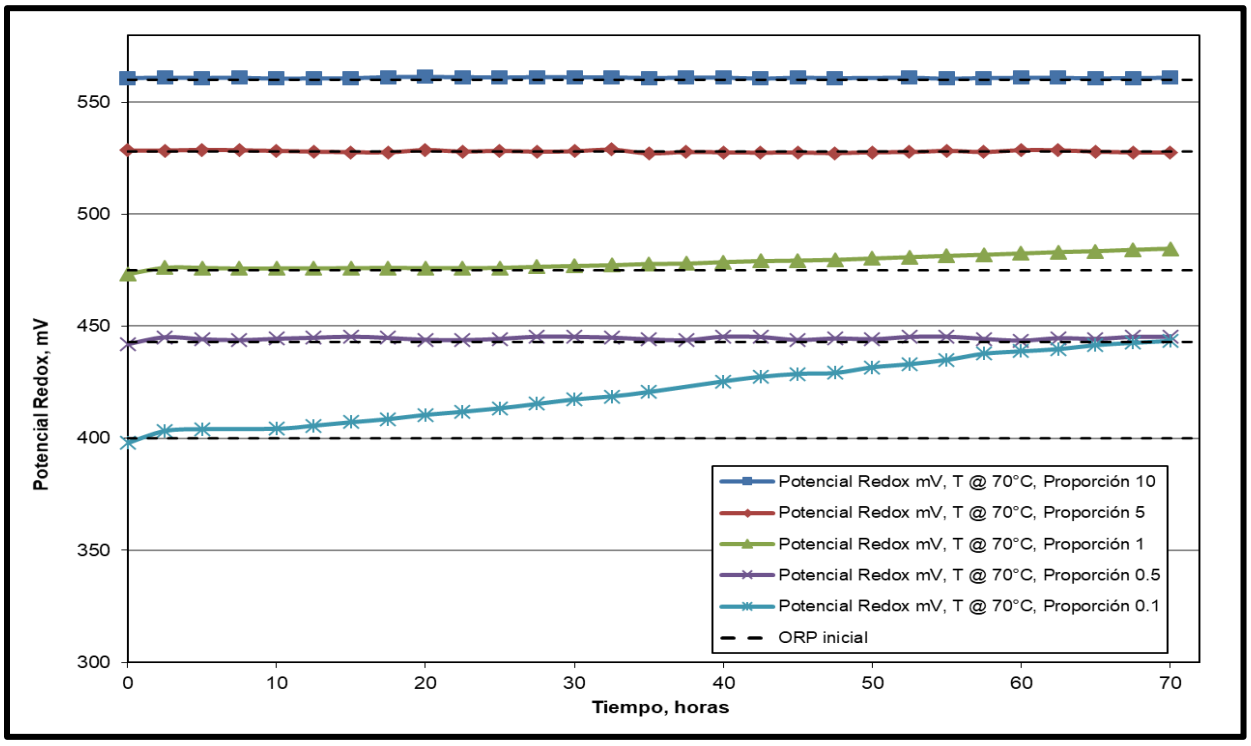


Figura 30 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 70°C usando Permanganato de Potasio.

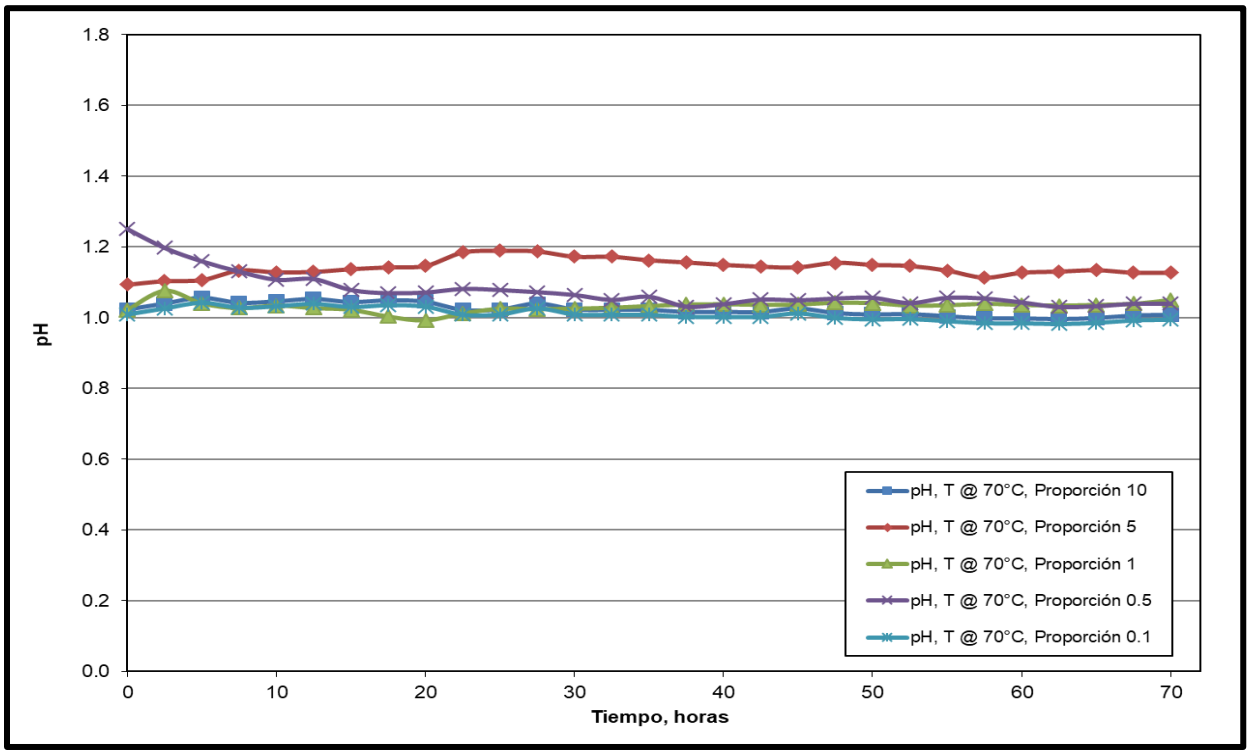


Figura 31 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 70°C usando Permanganato de Potasio.

5.3.8 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 80°C usando permanganato de potasio como oxidante

Los resultados de la lixiviación de Covelita de Butte, Montana a 80°C se muestran en la Figura 32. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que la sección 5.3.4 pero a 80°C.

El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 550, 525, 475, 445 y 405 mV respectivamente a 80°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral) que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente.

La forma de las curvas de extracción que se muestran en la Figura 32 son similares a las observadas previamente. La extracción final de cobre fue entre 85 y 95% para 80°C.

A su vez, las curvas de control de ORP que se muestran en la Figura 33 son similares a las observadas previamente.

El comportamiento del pH se muestra en la Figura 34 y es acorde a lo previamente experimentado a temperaturas más bajas. También se puede apreciar que existe una pequeña caída en el pH al inicio de los experimentos pero que luego se estabiliza. Debido a que el pH siempre estuvo por debajo de 1.3 es que se sabe que no hubo precipitación de Jarosita.

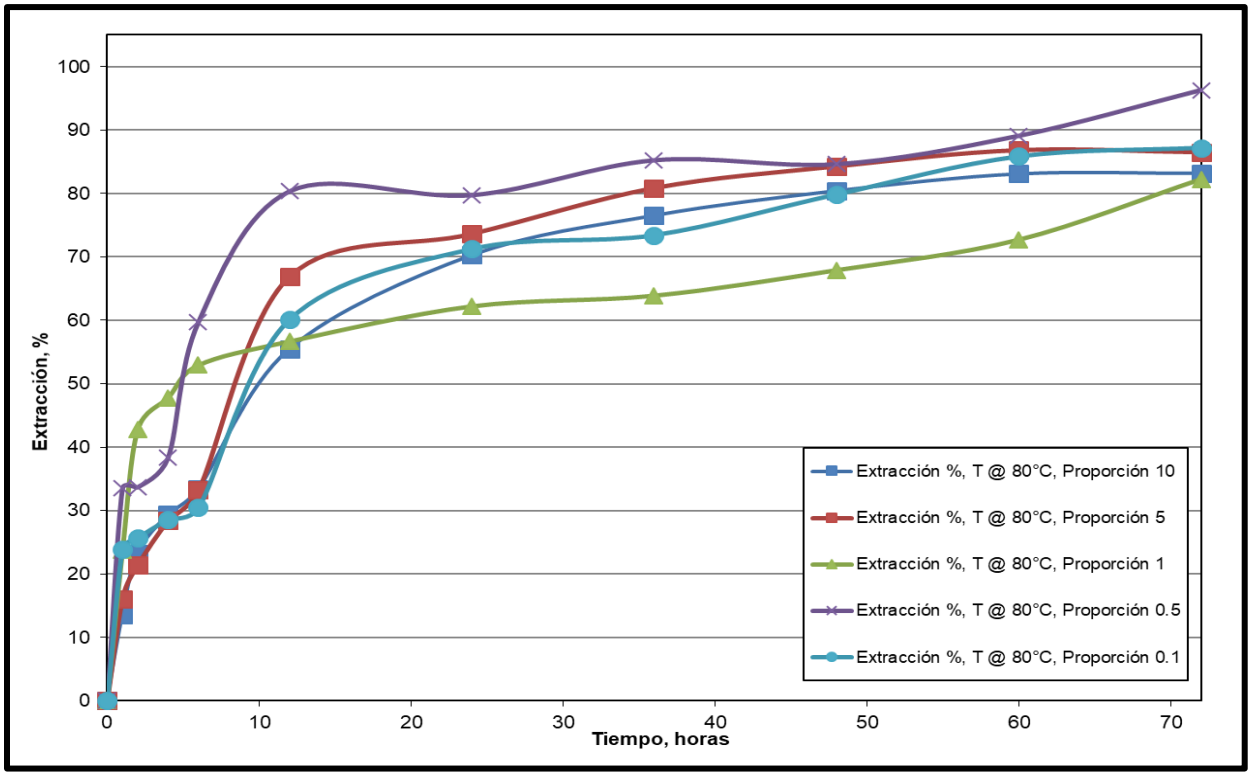


Figura 32 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 80°C usando Permanganato de Potasio.

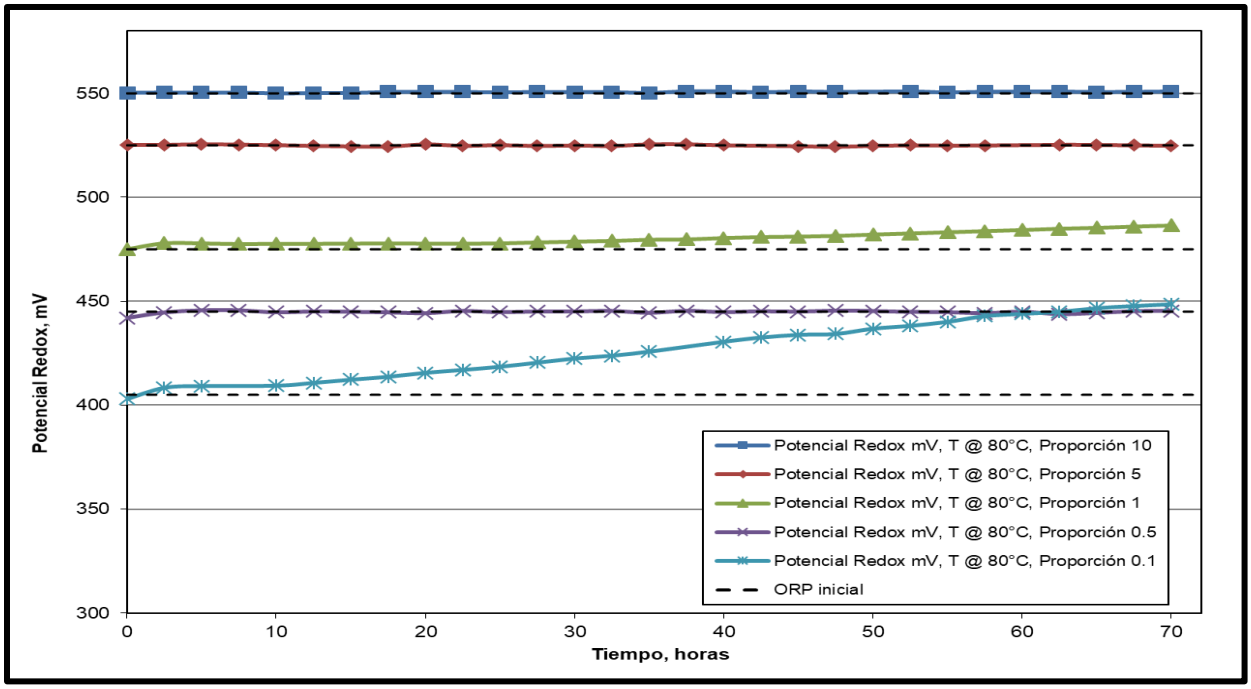


Figura 33 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 80°C usando Permanganato de Potasio.

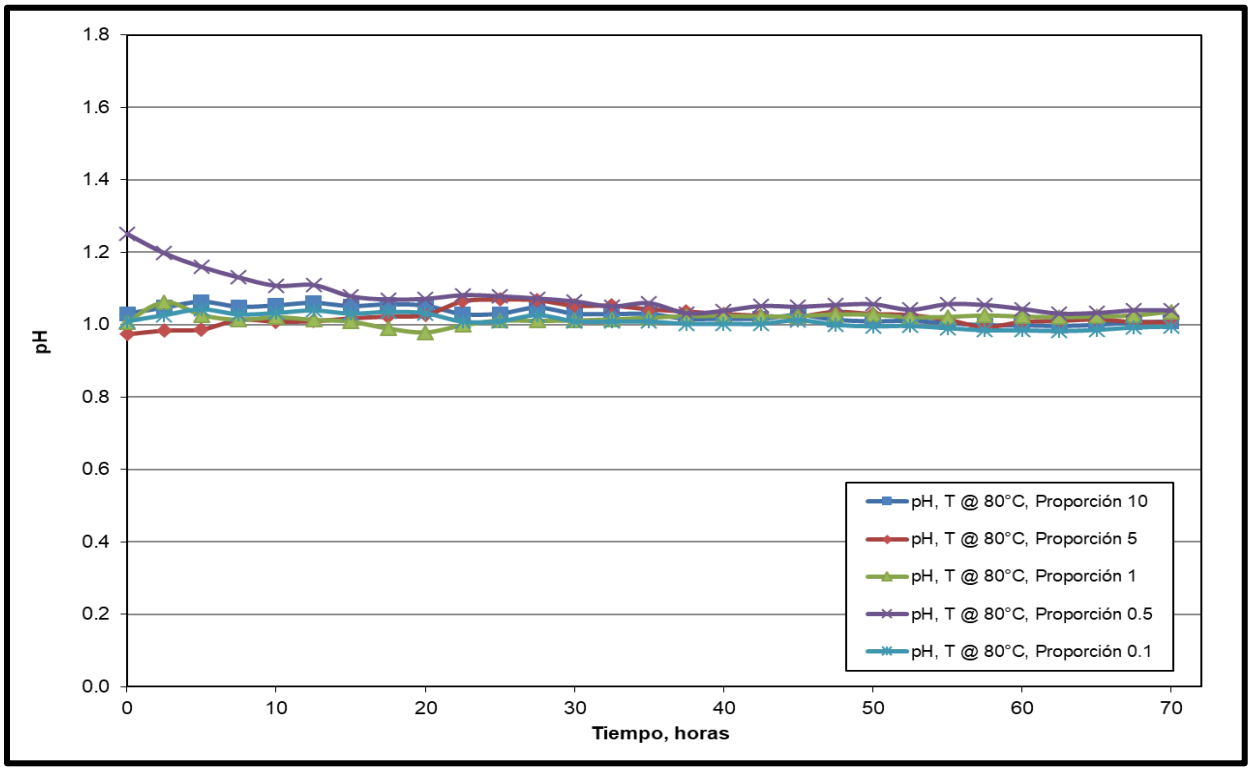


Figura 34 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 80°C usando Permanganato de Potasio.

5.3.9 Efecto de la proporción de Férrico/Ferroso a 90°C usando permanganato de potasio como oxidante

Los resultados de la lixiviación de Covelita de Butte, Montana a 90°C se muestran en la Figura 35. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que la sección 5.3.4 pero a 90°C.

El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 553, 528, 472, 445 y 405 mV respectivamente a 90°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la

muestra mineral) que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente.

La forma de las curvas de extracción que se muestran en la Figura 35 son similares a las observadas previamente. La extracción final de cobre fue alrededor de 100% para 90°C.

A su vez, las curvas de control de ORP que se muestran en la Figura 36 son similares a las observadas previamente.

El comportamiento del pH se muestra en la Figura 37 y es acorde a lo previamente experimentado a temperaturas más bajas. También se puede apreciar que existe una pequeña caída en el pH al inicio de los experimentos pero que luego se estabiliza. Debido a que el pH siempre estuvo por debajo de 1.3 es que se sabe que no hubo precipitación de Jarosita.

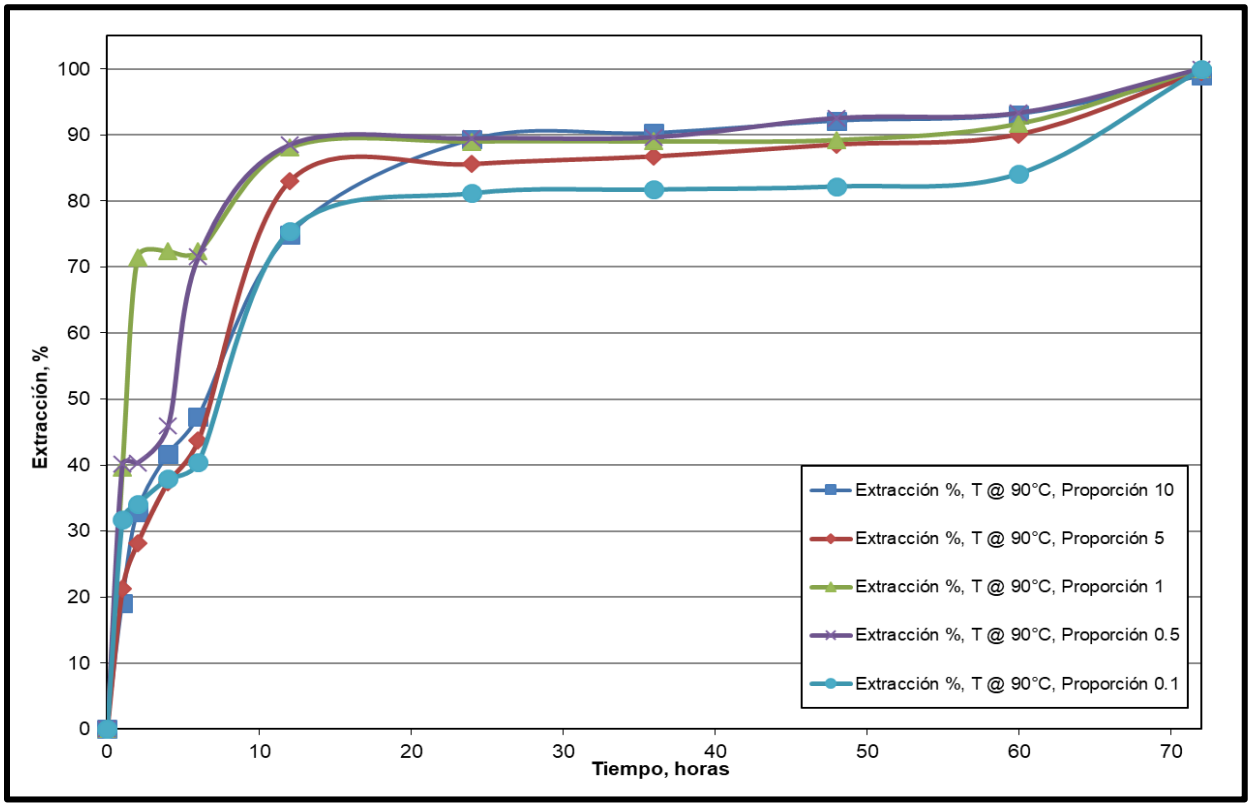


Figura 35 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 90°C usando Permanganato de Potasio.

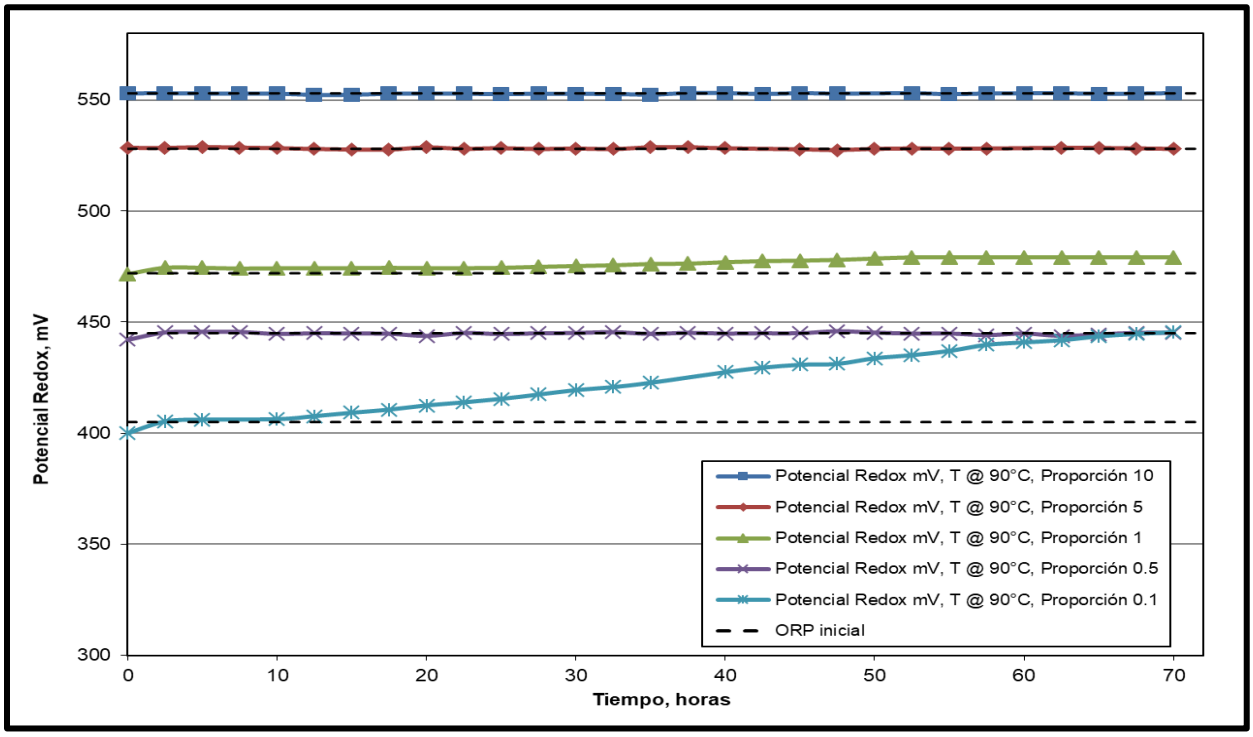


Figura 36 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 90°C usando Permanganato de Potasio.

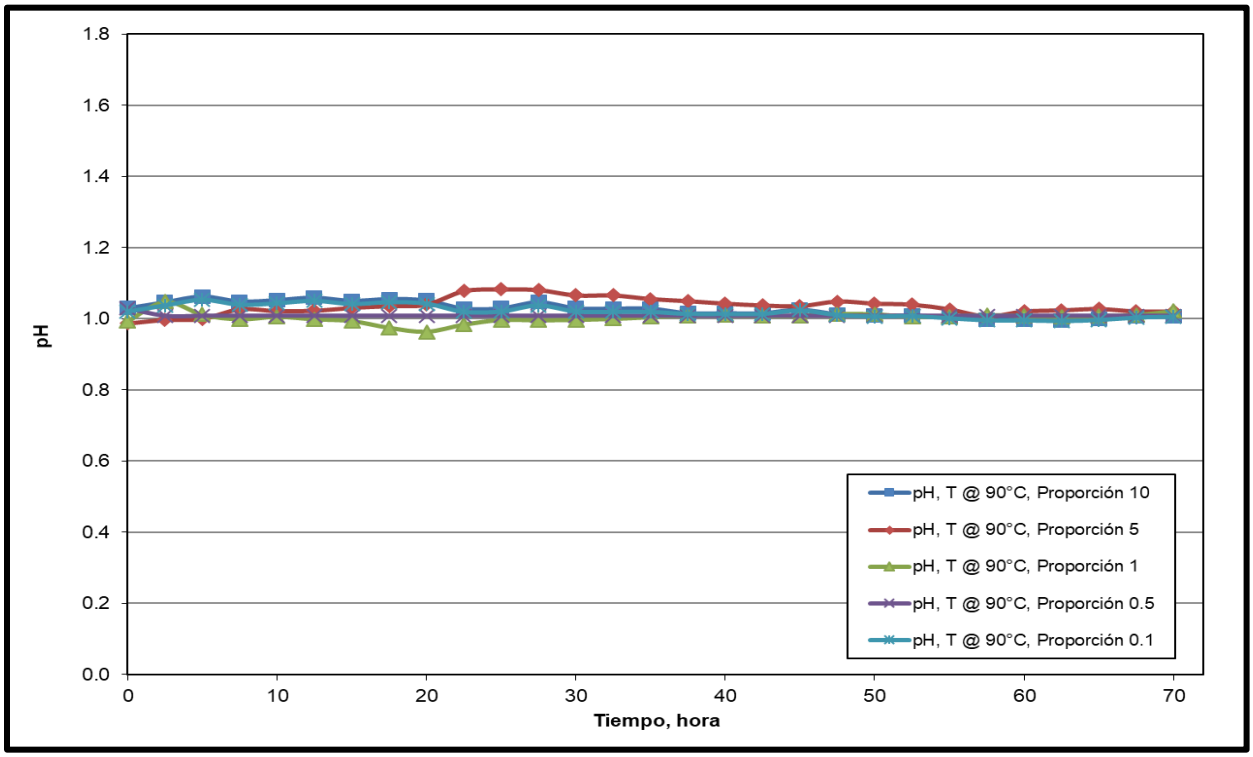


Figura 37 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Butte, Montana @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 90°C usando Permanganato de Potasio.

5.4 Resultados de los experimentos de lixiviación de la Covelita de Oyu Tolgoi

Los resultados de la lixiviación de Covelita de Oyu Tolgoi a 40°C se muestran en la Figura 38. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que se utilizaron para la covelita de Butte, Montana (sección 5.3.3)

El potencial redox inicial (Ag/AgCl) de las soluciones fue 534, 495, 472, 458 y 425 mV respectivamente a 40°C y con solo las sales en solución y ácido sulfúrico (antes de agregar la muestra mineral) que corresponden a las proporciones de Férrico/Ferroso 10, 5, 1, 0.5 y 0.1 respectivamente.

La forma de las curvas de extracción que se muestran en la Figura 38 son similares a las observadas previamente para la muestra de Butte, Montana. La extracción final de cobre fue entre 70 y 75% para 40°C.

La Figura 39 muestra los valores de ORP para la duración de los experimentos. Para todas las proporciones Fe^{+3}/Fe^{+2}, el potencial redox fue muy bien controlado, incluso para la proporción Fe^{+3}/Fe^{+2} de 0.1. Previamente se determinó que para las proporciones Fe^{+3}/Fe^{+2} 0.1 no eran capaces de mantener los valores de ORP cuando se utilizó la muestra de Butte, Montana. Sin embargo, para el presente caso el control de ORP fue muy bueno. Por el momento no es posible explicar la diferencia en comportamiento.

Para el caso del pH, el comportamiento persistió con una pequeña caída en el pH al inicio de los experimentos, así como en los experimentos anteriores. Luego de la caída inicial, el pH control fue muy bueno y se pudo mantener valores constantes de pH para la duración de los experimentos. La mayor diferencia entre los experimentos que usaron la muestra de Butte, Montana y los que utilizaron la muestra de Oyu Tolgoi es que, en términos de pH, para este último caso no fue necesario agregar ácido sulfúrico al sistema. El sistema controlo el pH por sí mismo. Los valores de pH a través de la duración de los experimentos se muestran en la Figura 40.

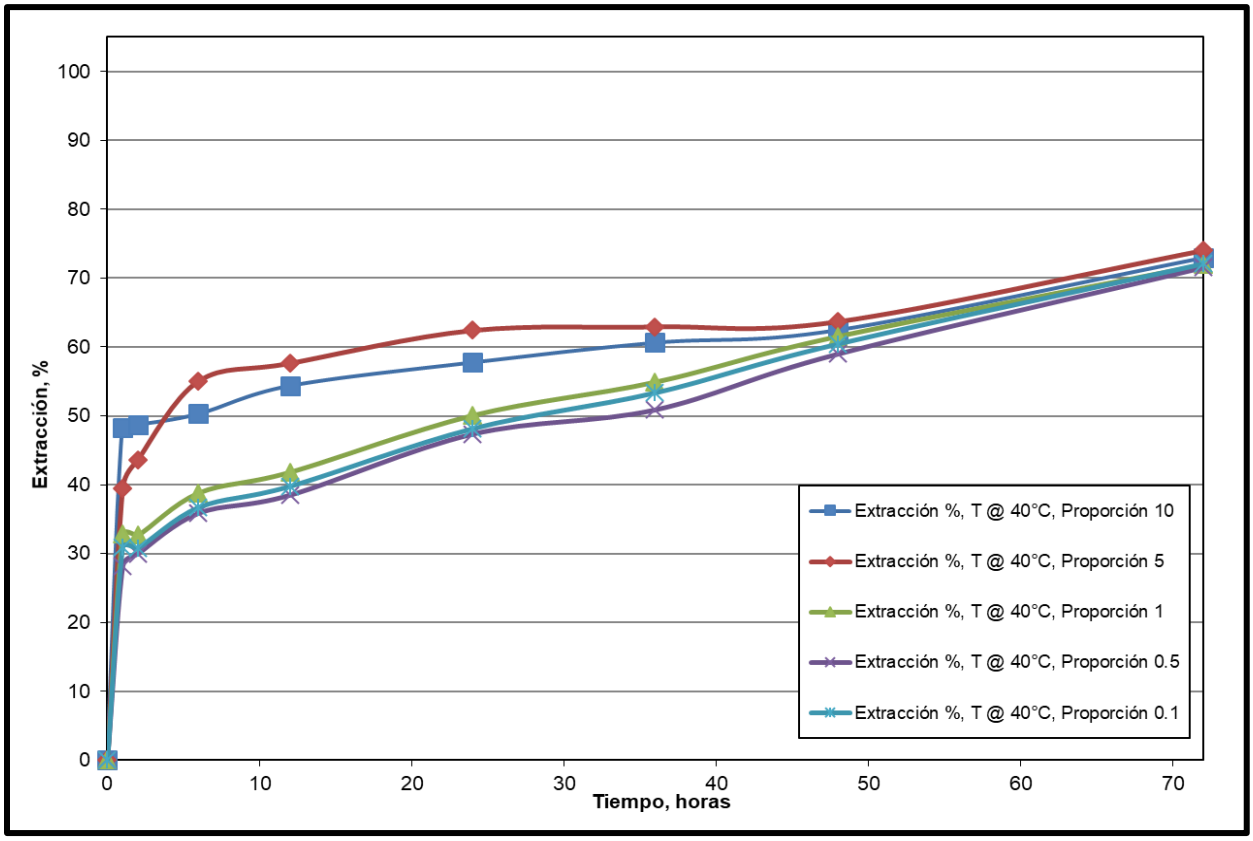


Figura 38 Efecto de la proporción de Fe+3/Fe+2 en la lixiviación de la muestra de covelita de Oyu Tolgoi @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio.

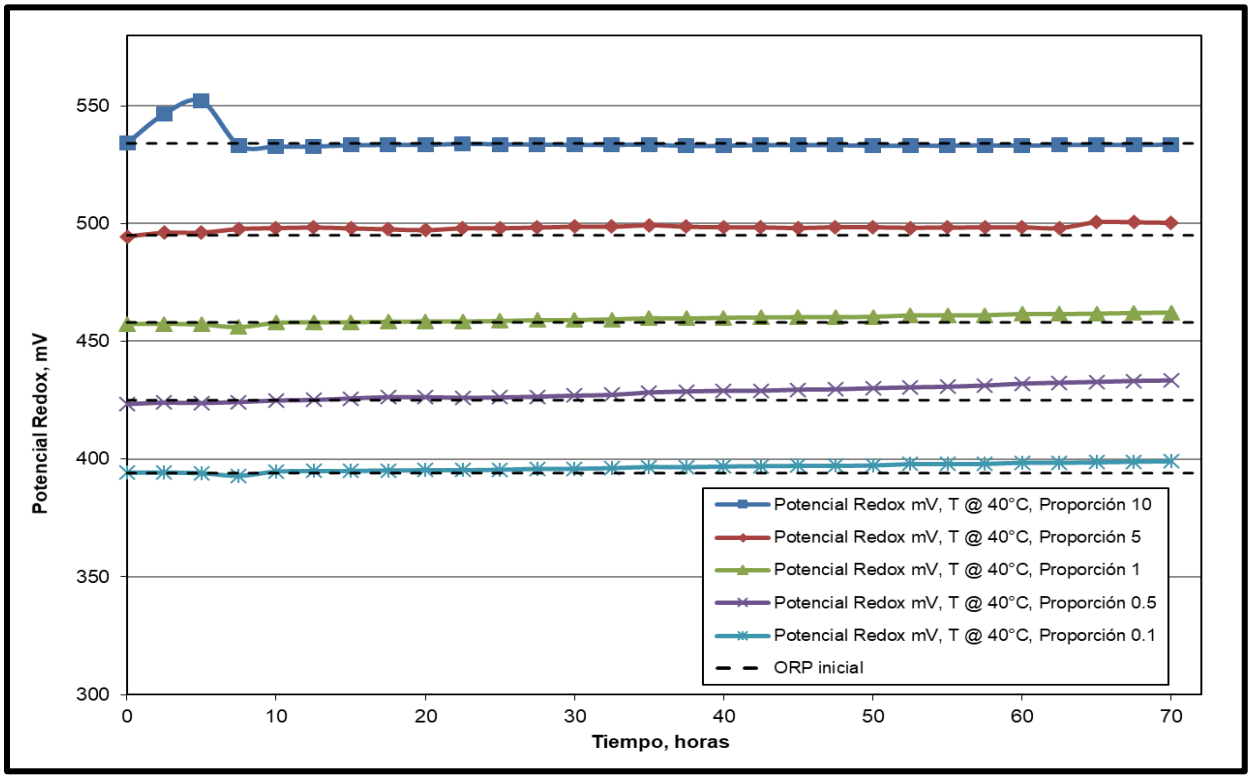


Figura 39 Potencial Redox en la lixiviación de la muestra de covelita de Oyu Tolgoi @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio.

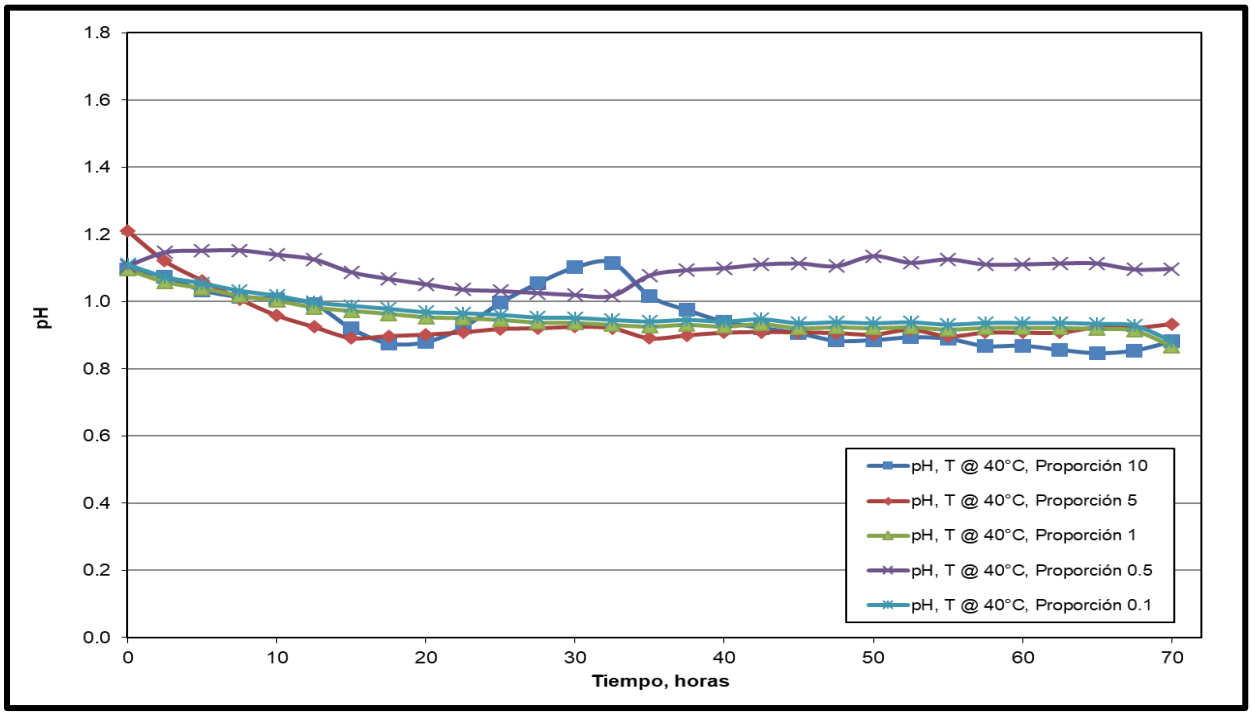


Figura 40 pH en la lixiviación de la muestra de covelita de Oyu Tolgoi @ 0.5mol/L Fe, 900 RPM y 40°C usando Permanganato de Potasio.

6 Conclusiones y Recomendaciones

Se lograron los objetivos que se plantearon para esta investigación. En este capítulo se discutirá como las conclusiones de este estudio a su vez se relacionan con los objetivos de la investigación. A su vez, se harán recomendaciones para trabajo futuro.

6.1 Conclusiones

- La lixiviación de covelita es bastante lenta en comparación a otros minerales comunes de cobre como la calcocita, así como fue reportado por Sullivan. Incluso a altas temperaturas, aun así, toma bastante tiempo para alcanzar una oxidación completa. La Figura 12 refleja lo previamente enunciado (Sullivan, 1930).

- Una comparación entre los experimentos que solo usaron férrico en solución y los experimentos que usaron combinación de férrico y ferroso en solución, se determinó que a la misma temperatura las recuperaciones finales de cobre son muy similares. Y esto se determinó pese a que el potencial Redox fue inicialmente más alto para los experimentos que solo contenían férrico inicialmente.

- Fue de suma importancia que se mantuvieran las condiciones experimentales constantes para que los resultados fueran consistentes y reproducibles. En más de una vez los experimentos tuvieron que ser repetidos porque los valores iniciales de recuperación no fueron como se esperaban, sin embargo, los resultados si fueron similares una vez que se corrigieron los errores. Los experimentos se llevaron a cabo desde valores de ORP muy altos (alrededor de 400mV A 550mV) gracias al uso de diferentes proporciones de Fe^{+3}/Fe^{+2}. Estas condiciones (valores constantes de ORP) no fueron fáciles de mantener

cuando se usó solamente oxígeno puro como el oxidante y esta fue la principal razón por la que se utilizó un oxidante más potente como es el Permanganato de Potasio. El Permanganato de Potasio probo ser muy efectivo a la hora de mantener un ORP constante, especialmente en los valores más altos. Para el caso del pH, en algunos casos se dio una desviación de los valores en el tiempo, pero esto se atribuye principalmente a la larga duración de los experimentos y a las agresivas condiciones de lixiviación.

- La reacción de lixiviación de la covelita ocurre en un solo paso. Del capítulo 5, algunas de las gráficas de recuperación en el tiempo pueden dar la impresión de que la reacción se da en dos etapas, pero la razón de esta confusión se encuentra en el análisis de XRD (está ubicado al inicio del mismo capítulo). La muestra de Butte, Montana contiene una considerable cantidad de cobre soluble en ácido que se disolverá rápidamente una vez que el mineral es colocado en ácido. Ya muestra debió inicialmente ser lavada en ácido, pero en ese momento no se conocía de la existencia de esos minerales de cobre solubles en ácido.

- La extracción final de cobre de la covelita, en algunos casos, probo que no era afectada en lo absoluto por el ORP (diferentes proporciones de Férrico/Ferroso) a cualquier temperatura dentro del rango de 20 a 90°C. Este comportamiento probo que la covelita no se estaba lixiviando electroquímicamente, siendo esa la conclusión más importante de esta investigación porque los sulfuros de cobre suelen lixiviarse electroquímicamente.

- La temperatura es la variable más importante cuando se lixivia covelita. A mayores temperaturas, mayores recuperaciones fueron obtenidas. Sin embargo, trabajar a temperaturas por encima de los 70°C probo ser toda una dificultad porque eso hace que el

material sea mucho más difícil de manejar (especialmente la toma de muestras y filtración) y también porque se generan pérdidas en el sistema; por ejemplo, pérdidas de agua debido a la evaporación durante el experimento e incluso durante la filtración. La evaporación de agua fue probablemente una de las situaciones más difíciles de manejar durante los experimentos y esto se debió a que pese que los tanques están sellados para evitar que gas/liquido escape, al momento de tomar muestra no es posible evitar fugas. Un poco de evaporación también ocurrió al momento de filtrar, debido a que la filtración se hizo en caliente para evitar que el material continúe reaccionando (lo cual toma más importancia a mayor temperatura) lo cual hubiera generado grandes errores de cálculo.

- Comparando los resultados de lixiviar covelita de Butte, Montana o lixiviar la muestra de mina del proyecto Oyu Tolgoi, las recuperaciones de cobre son bastante similares a una misma temperatura. No hay una diferencia sustancial entre las recuperaciones finales. La diferencia más importante es que la covelita de Butte, Montana necesito de ácido para mantener el pH constante, sin embargo, la muestra de Oyu Tolgoi no requirió de ácido. La razón de este comportamiento todavía no está clara.

- Para la muestra de Oyu Tolgoi no hay una diferencia considerable en la recuperación cuando es trabaja a diferentes ratios de Fe^{+3}/Fe^{+2} a la temperatura de 40°C; sin embargo, lo que si es posible es estimar un tiempo óptimo de recuperación para la misma. En 48 horas se ha obtenido para todos los casos en promedio un 60% de recuperación, la cual se eleva a 70% a las 72 horas. De estos valores resulta evidente que, si la finalidad es optimizar el proceso de lixiviación a 40°C, entonces se debería lixiviar como máximo hasta por 48h

para obtener un 60% de recuperación y el resto se puede obtener por medio de recirculaciones u otras configuraciones.

6.2 Aplicaciones Industriales

- El presente estudio provee las herramientas necesarias para definir una temperatura de operación que vaya de acuerdo con los requerimientos específicos del proceso.

- La información comprendida en este estudio también presenta la posibilidad a empresas de ingeniería de generar estudios de pre-factibilidad para minas que tengan covelita como su principal fuente de cobre.

6.3 Recomendaciones para trabajos futuro

- Para obtener mejores resultados, lo recomendable es que se trabaje en tanques completamente sellados que tengan un sistema automático de muestreo lo cual evitaría que aire entre al sistema o que vapor escape del sistema.

- También se sugiere que se realicen más experimentos con la muestra de Oyu Tolgoi porque solo se le hicieron pruebas a la temperatura de 40°C debido a la falta de tiempo y muestra. Para el diseño de pilas de lixiviación es beneficioso tener información de temperaturas alrededor de los 20 y 40°C, aunque en algunos casos particulares es posible trabajar a mayores temperaturas.

- Si se trabaja con muestras de covelita que tengan cobre soluble en solución, como la muestra de Butte, Montana, la recomendación es que se haga un previo lavado en ácido con el objetivo de retirar el cobre soluble y con ello se obtendrían resultados más precisos.

7 Bibliografía

Acar, S., Brierley, J. A., & Wan, R. Y. (2005). Conditions for bioleaching a covellite-bearing ore. *Hydrometallurgy*, *77*(3–4), 239–246.

Bevilaqua, D., Garcia, O., Jr, & Tuovinen, O. H. (2010). Oxidative dissolution of bornite by Acidithiobacillus ferrooxidans. *Process Biochemistry (Barking, London, England)*, *45*(1), 101–106.

Borgheresi, M., Bernardini, G. P., Cipriani, C., Di Benedetto, F., & Romanelli, M. (2005). Electron paramagnetic resonance and electron spin echo spectroscopy study of natural bornite. *Mineralogy and Petrology*, *85*(1–2), 3–18.

Burkin, A. R. (Ed.). (2001). Experimental Methods for Studying Leaching Kinetics. En *Chemical hydrometallurgy: Theory and principles* (pp. 174–198). Imperial College Press.

Cerro Verde Production Unit Expansion. (s/f). Fluor.com. Recuperado el 14 de marzo de 2021, de https://www.fluor.com/projects/cerro-verde-production-unit-expansion

Conic, V., Cvetkovska, M., Cvetkovski, V., Stankovic, S., & Vukovi, M. (2008). Investigation into the ferric leaching of covellite sludge at high ferric ferrous ratio. *Haz Waste Management*.

Crowson, P. (2012). Some observations on copper yields and ore grades. *Resources Policy*, *37*(1), 59–72.

Davenport, W. G. (2001). Copper Production. En *Encyclopedia of materials: Science and technology*. Elsevier.

Dutrizac, J. (1992). The leaching of sulfide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, *29*(1–3), 1–45.

Dutrizac, J., & MacDonald, R. (1974). Kinetic of dissolution of covellite in acidified Ferric sulfate solutions. *Canadian metallurgical quarterly*, *13*(3), 423–433.

Dutrizac, J., Macdonald, R., & Ingraham, T. (1970). The kinetics of dissolution of bornite in acidified ferric sulfate solutions. *Metallurgical transactions*, *1*(1), 225–231.

Dutrizac, J., MacDonald, R., & Ingraham, T. (1971). Effect of pyrite, chalcopyrite and digenite on rate of bornite dissolution in acidic ferric sulfate solutions. *Canadian metallurgical quarterly*, *10*(1), 3–7.

Edgar, T. F., & Himmelblau, D. M. (2001). Basic Concepts of Optimization. En *Optimization of chemical processes* (2a ed., pp. 113–142). McGraw-Hill Publishing.

Etienne, A. (1970). *Electrochemical aspects of the aqueous oxidation of copper sulfides*. University of British Columbia.

F. Letowski, B. Kolodziej, M. Czernecki, A. Jedrczak, & Adamski, Z. (1979). A new hydrometallurgical method for the processing of copper concentrates using ferric sulfate. *Hydrometallurgy*, *4*(2), 169–184.

Gaskell, D. R. (1996). Metallurgical Thermodynamics. En R. W. Cahn & P. Haasen (Eds.), *Physical Metallurgy* (4a ed., pp. 413–531). North-Holland.

Grewal, I. (1971). *Oxidative pressure leaching of chalcocite in sulfuric acid*. University of British Columbia.

Habashi, F. (Ed.). (1999a). Leaching Process. En *Textbook of Hydrometallurgy* (2a ed., pp. 201–378). Metallurgie Extractive.

Habashi, F. (1999b). Leaching-General. En *Textbook of Hydrometallurgy* (2a ed., pp. 65–200). Metallurgie Extractive.

Habashi, Fathi. (1997). Copper. En *Handbook of Extractive Metallurgy* (pp. 492–572). Wiley-VCH Verlag.

King, J., Burkin, A., & Ferreira, R. (1975). Leaching of chalcocite by acidic ferric chloride solutions. *Institution of Mining & Metallurgy*, 36–45.

Kopylov, G. A., & Orlov, A. I. (1963). Kinetics of dissolving of bornite. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*, *6*(6), 68–74.

Kordosky, G. A. (2002). Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually. *Journal-South African Institute of Mining and Metallurgy, 102*, 445–450.

Krebs, R. E. (2006). Copper. En *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (2a ed., pp. 111–114). Greenwood Press.

Lowe, D. (1970). *The kinetics of the dissolution reactions of copper and copper-iron sulfide minerals using ferric sulfate solutions*. University of Arizona.

Majima, H., Awakura, Y., Yazaki, T., & Chikamori, Y. (1980). Acid dissolution of cupric oxide. *American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME*, *11*(2), 209–214.

Maley, M., van Bronswijk, W., & Watling, H. R. (2009). Leaching of a low-grade, copper–nickel sulfide ore. *Hydrometallurgy*, *98*(1–2), 66–72.

Mellen, G. (s/f). *About Copper - Copper Alliance*. Recuperado el 14 de marzo de 2021, de http://copperalliance.org/history-of-copper

Miki, H., Nicol, M., & Velásquez, L. (2011). The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. *Hydrometallurgy*, *105*, 321–327.

Mulak, W., & Niemic, J. (1969). Kinetics of Cu2S dissolution in acidic solution of ferric sulfate. *Roczniki Chemii*, *43*, 1387–1394.

Nazari, B., Jorjani, E., Hani, H., Manafi, Z., & Riahi, A. (2014). Formation of jarosite and its effect on important ions for acidithiobaciluss ferrooxidans bacteria. *Trans. nonferrous met. soc. china*, 1152–1160.

Paul, E. L., Kresta, S. M., & Etchells, A. W. (2006). Mixing and chemical reactions. En S. Lee (Ed.), *Encyclopedia of chemical processing* (pp. 1699–1709). CRC Press.

Pelton, A. D. (1996). Phase Diagrams. En R. W. Cahn & P. Haasen (Eds.), *Physical Metallurgy* (4a ed., pp. 471–533). North-Holland.

Pesic, B., & Olson, F. A. (1984). Dissolution of bornite in sulfuric acid using oxygen as oxidant. *Hydrometallurgy*, *12*(2), 195–215.

Petersen, J., & Dixon, D. G. (2007). Modeling and optimization of heap bioleach processes. En D. E. Rawlings & D. Barrie Johnson (Eds.), *Biomining* (pp. 153–176). Springer Berlin Heidelberg.

Price, D. C., & Chilton, J. P. (1980). The electroleaching of bornite and chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, *5*(4), 381–394.

Ruhmer, W. (Ed.). (1991). *Handbook of the estimation of metallurgical process cost*. Mintek.

Schlesinger, M., Sole, K., & Davenport, W. (2011). Overview. En *Extractive Metallurgy of Copper* (pp. 1–49). Elsevier.

Schoonen, M., Elsetinow, A., Borda, M., & Strongin, D. (2000). Effect of temperature and illumination on pyrite oxidation between pH 2 and 6. *The Royal Society of Chemistry and the Division of Geochemistry of the American Chemical Society*, *1*, 23–33.

Sullivan, J. (1930). Chemistry of leaching covellite. *US bureau of mines*, 487.

Sullivan, J. (1931). Chemistry of leaching bornite. *US bureau of mines*, *486*.

Thomas, G., & Ingraham, T. (1967). Kinetics of dissolution of synthetic covellite in aqueous acidic ferric sulfate solutions. *Canadian metallurgical*, *6*(2), 153–165.

Walsh, C., & Rimstidt, J. (1986). Rate of reaction of covellite and blaubleibender covellite with ferric iron at pH 2.0. *Canadian mineralogist*, *24*, 35–44.

Watling, H. R. (2006). The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy*, *84*(1–2), 81–108.

Wikipedia contributors. (2021, enero 5). *Copper extraction*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Copper_extraction&oldid=998361102

Wills, B. A. (2015). Introduction. En *Wills' mineral processing technology* (8a ed., pp. 1–27). Elsevier.

Anexos

Análisis Químico muestra de Butte, Montana

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00284

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T: (604)272-8110 F: (604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

Distribution List

Attention: Carlos Angeles
Company: Metals & Materials Eng UBC
#6 - 6350 Stores Road
Vancouver
BC
Canada
V6T 1Z4
Phone: 604-822-2716
EMail: carlos.angeles@alumni.ubc.ca

Submitted By: **Carlos Angeles**
Company: **Metals & Materials Eng UBC**

Project: **None Given**
Reference:
PO#: **0602INSLEGM1**
Samples: **1**

Date Received: 06/04/15
Date Completed: 06/19/15

Preparation:	Code	Type	Samples	Description
	B31100	Pulp	1	Pulp received as it is, no sample prep.

Analysis:	Code	Description
	A0113CU	Cu Conc Assay in %
	ICPM40_R	ICPMA - ICP/ES/ICP-MS

Additional Information: RBC15000148

The results of this assay were based solely upon the content of the sample submitted. Any decision to invest should be made only after the potential investment value of the claim or deposit has been determined based on the results of assays of multiple samlpes of geologic materials collected by the prospective investor or by a qualified person selected by him and based on an evaluation of all engineering data which is available concerning any proposed project. For our complete terms and conditions please see our website at www.inspectorate.com.

For and on behalf of *Inspectorate Exploration and Mining Services Ltd*

Donglan Liu - Chief Assayer

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00284

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 1 In: 2015/06/04 Print: 2015/06/19 File: 028412:05:36:51061915:000 Page 1 of 1
Project: None Given Ref: 1=Pulp 1=Blk 1=Repeat Section 1 of 3

Method	Type	AsyWet	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element		Cu	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V
Unit		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Minimum Detection		10.01	0.5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	1.0	5	0.01	5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	10
Maximum Detection		100.00	10000.0	10000.0	10000.0	10000	100.0	10000.0	10000.	100000	25.00	10000	10000.0	10000.0	10000	1000.0	10000.0	10000.0	10000
Butte	Pulp	58.72	5.6	56.95%	678.3	1666	37.0	4.5	2.0	17	2.45	1696	<0.5	<0.5	<5	10.5	32.5	2.5	<10
RE Butte	Repeat	59.18	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Blank	Blk	---	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<1.0	<5	<0.01	<5	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<10
CDN ME-8	STD	---	5.2	1018.4	2.00%	2.04%	62.7	32.4	16.0	2926	3.88	2477	1.8	4.3	415	148.8	53.0	4.2	61
CDN ME-8 REF	STD	---	---	1030.0	1.94%	1.92%	61.7	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d	STD	23.92	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d REF	STD	23.99	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00284

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 1 In: 2015/06/04 Print: 2015/06/19 File: 028412:05:36:51061915:000 Page 1 of 1
Project: None Given Ref: 1=Pulp 1=Blk 1=Repeat Section 2 of 3

Method	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Ce	Sn	Y	Nb	Ta	Be	Sc	Li
Unit	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Minimum Detection	0.01	0.01	0.5	1.0	0.01	5	0.001	0.01	0.01	0.01	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	1.0	0.5
Maximum Detection	25.00	5.00	10000.0	10000.	25.00	10000	10.000	25.00	10.00	10.00	10000.0	1000.0	1000	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	10000	10000.	10000.0
Butte	0.02	<0.01	<0.5	10.0	0.01	30	0.00	0.07	<0.01	0.02	2.6	0.7	<5	11.8	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	<0.5
RE Butte	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Blank	<0.01	<0.01	<0.5	<1.0	<0.01	<5	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	<0.5
CDN ME-8	6.99	0.06	14.6	33.0	0.70	618	0.19	4.88	1.30	1.38	9.3	39.5	31	2.7	12.2	4.0	<0.5	<5	8.0	16.9
CDN ME-8 REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00284

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 1 | In: 2015/06/04 | Print: 2015/06/19 | File: 028412:05:36:51061915:000 |
Project: None Given | Ref: | 1=Pulp 1=Blk 1=Repeat |

Method	ICPMS	ICPMS	ICPMS
Element	S	Rb	Hf
Unit	%	ppm	ppm
Minimum Detection	0.5	0.5	0.5
Maximum Detection	10.0	10000.0	1000.0
Butte	15.50	0.9	<0.5
RE Butte	---	---	---
Blank	<0.5	<0.5	<0.5
CDN ME-8	2.60	65.8	1.3
CDN ME-8 REF	---	---	---
CCRMP CCU-1d	---	---	---
CCRMP CCU-1d REF	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Análisis Químico muestra de Oyu, Tolgoi

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00950

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T: (604)272-8110 F: (604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

Distribution List

Attention: Carlos Angeles
Company: Metals & Materials Eng UBC
#6 - 6350 Stores Road
Vancouver
BC
Canada
V6T 1Z4
Phone: 604-822-2716
EMail: carlos.angeles@alumni.ubc.ca

Submitted By: **Carlos Angeles**
Company: **Metals & Materials Eng UBC**

Date Received: 12/22/14
Date Completed: 01/05/15

Project: **1219INSLEGM1**
Reference: **Rio1-4**
PO#:
Samples: **6**

Preparation:	**Code**	**Type**	**Samples**	**Description**
	B31100	Pulp	6	Pulp received as it is, no sample prep.

Analysis:	**Code**	**Description**
	ICPM40_R	ICPMA - ICP/ES/ICP-MS

Additional Information: RBC14000362
Send Invoice to mtrl.store@ubc.ca only

The results of this assay were based solely upon the content of the sample submitted. Any decision to invest should be made only after the potential investment value of the claim or deposit has been determined based on the results of assays of multiple samlpes of geologic materials collected by the prospective investor or by a qualified person selected by him and based on an evaluation of all engineering data which is available concerning any proposed project. For our complete terms and conditions please see our website at www.inspectorate.com.

For and on behalf of ***Inspectorate Exploration and Mining Services Ltd***

Donglan Liu - Chief Assayer

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00950

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 6 In: 2014/12/22 Print: 2015/01/05 File: 095011:05:37:51010515:001 Page 1 of 1
Project: 1219INSLEGMI Ref: Rio1-4 4=Pulp 2=Repeat 1=Blk 1=Repea Section 1 of 3

Method	Type	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element		Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
Unit		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Minimum Detection		0.5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	1.0	5	0.01	5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	10	0.01
Maximum Detection		10000.0	10000.0	10000.0	10000	100.0	10000.0	10000.	100000	25.00	10000	10000.0	10000.0	10000	1000.0	10000.0	10000.0	10000	25.00
Rio1	Pulp	77.5	4178.1	83.1	37	2.3	142.1	20.0	56	5.84	243	0.9	1.9	447	0.5	2.1	2.7	104	0.09
Rio2	Pulp	72.3	3968.8	88.1	36	2.0	148.5	24.0	52	5.95	254	0.9	2.3	431	<0.5	2.2	1.5	106	0.06
Rio3	Pulp	91.6	4084.5	89.0	43	1.8	176.0	28.0	51	5.53	256	0.9	2.2	430	<0.5	2.3	0.8	107	0.08
Rio4	Pulp	81.2	4202.4	101.0	47	5.4	140.7	29.0	50	5.78	256	1.2	2.6	457	0.5	2.6	0.6	110	0.05
RE Rio2	Repeat	71.5	3928.7	86.5	44	1.7	143.3	20.0	48	5.82	234	0.9	2.4	429	<0.5	1.9	1.5	109	0.08
RE Rio4	Repeat	82.4	4128.1	99.9	54	5.4	148.1	25.0	49	5.71	234	1.0	2.3	452	0.7	2.2	0.7	110	0.05
Blank	Blk	<0.5	1.6	1.0	<5	<0.5	<0.5	<1.0	<5	<0.01	<5	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<10	<0.01
CDN ME-8	STD	5.2	1049.0	2.00%	2.02%	61.7	31.2	16.0	3005	3.99	2569	1.9	4.2	421	158.5	59.4	5.3	65	6.93
CDN ME-8 REF	STD	---	1030.0	1.94%	1.92%	61.7	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00950

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 6 In: 2014/12/22 Print: 2015/01/05 File: 095011:05:37:51010515:001 Page 1 of 1
Project: 1219INSLEGMI Ref: Rio1-4 4=Pulp 2=Repeat 1=Blk 1=Repea Section 2 of 3

Method	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Ce	Sn	Y	Nb	Ta	Be	Sc	Li	S
Unit	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Minimum Detection	0.01	0.5	1.0	0.01	5	0.001	0.01	0.01	0.01	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	1.0	0.5	0.5
Maximum Detection	5.00	10000.0	10000.	25.00	10000	10.000	25.00	10.00	10.00	10000.0	1000.0	1000	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	10000	10000.	10000.0	10.0
Rio1	0.08	11.6	163.0	0.19	625	0.06	10.55	0.16	2.67	3.2	34.4	23	3.0	5.9	1.2	<0.5	<5	8.0	9.5	5.90
Rio2	0.09	13.9	148.0	0.17	670	0.06	9.21	0.17	2.62	3.2	37.4	24	3.1	6.5	1.4	<0.5	<5	8.0	9.8	6.00
Rio3	0.08	15.0	178.0	0.18	600	0.07	9.10	0.16	2.46	3.1	38.1	26	5.9	7.4	1.6	<0.5	<5	8.0	11.5	6.20
Rio4	0.09	13.2	151.0	0.19	741	0.07	10.00	0.19	2.54	3.5	39.7	25	4.4	7.1	1.7	<0.5	<5	3.0	10.4	6.40
RE Rio2	0.08	15.9	139.0	0.20	624	0.07	9.18	0.15	2.75	3.2	36.1	29	3.0	7.4	1.5	<0.5	<5	9.0	10.5	5.90
RE Rio4	0.08	13.2	150.0	0.18	683	0.07	9.81	0.17	2.47	4.0	40.3	23	5.8	7.2	1.5	<0.5	<5	5.0	10.8	6.30
Blank	<0.01	<0.5	<1.0	<0.01	<5	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	<0.5	<0.5
CDN ME-8	0.06	16.7	33.0	0.73	683	0.20	4.96	1.32	1.41	10.1	32.4	29	3.3	12.0	4.5	<0.5	<5	5.0	20.4	2.70
CDN ME-8 REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.70

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00950

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 6 | In: 2014/12/22 | Print: 2015/01/05 | File: 095011:05:37:51010515:001 |
Project: 1219INSLEGMI | Ref: Rio1-4 | 4=Pulp 2=Repeat 1=Blk 1=Repea |

Method	ICPM	ICPM
Element	Rb	Hf
Unit	ppm	ppm
Minimum Detection	0.5	0.5
Maximum Detection	10000.0	1000.0
Rio1	61.9	1.4
Rio2	59.0	1.3
Rio3	60.6	1.3
Rio4	64.7	1.2
RE Rio2	59.6	1.3
RE Rio4	66.3	1.4
Blank	<0.5	<0.5
CDN ME-8	65.0	0.7
CDN ME-8 REF	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00039

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T: (604)272-8110 F: (604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

Distribution List

Attention: Carlos Angeles
Company: Metals & Materials Eng UBC
#6 - 6350 Stores Road
Vancouver
BC
Canada
V6T 1Z4
Phone: 604-822-2716
EMail: carlos.angeles@alumni.ubc.ca

Submitted By: **Carlos Angeles**
Company: **Metals & Materials Eng UBC**

Project: **0114INSLEGM1**
Reference:
PO#:
Samples: **7**

Date Received:01/16/15
Date Completed:01/22/15

Preparation:	**Code**	**Type**	**Samples**	**Description**
	B31100	Pulp	7	Pulp received as it is, no sample prep.

Analysis:	**Code**	**Description**
	ICPM40_R	ICPMA - ICP/ES/ICP-MS

Additional Information: RBC15000015
Send Invoice to mtrl.store@ubc.ca only

The results of this assay were based solely upon the content of the sample submitted. Any decision to invest should be made only after the potential investment value of the claim or deposit has been determined based on the results of assays of multiple samlpes of geologic materials collected by the prospective investor or by a qualified person selected by him and based on an evaluation of all engineering data which is available concerning any proposed project. For our complete terms and conditions please see our website at www.inspectorate.com.

For and on behalf of *Inspectorate Exploration and Mining Services Ltd*

Donglan Liu - Chief Assayer

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00039

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 7 | In: 2015/01/16 | Print: 2015/01/22 | File: 003913:33:39:51012215:000 | Page 1 of 1
Project: 0114INSLEGMI | Ref: | 7=Pulp 1=Blk 1=Repeat | Section 1 of 3

Method	Type	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element		Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
Unit		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Minimum Detection		0.5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	1.0	5	0.01	5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	10	0.01
Maximum Detection		10000.0	10000.0	10000.0	10000	100.0	10000.0	10000.	100000	25.00	10000	10000.0	10000.0	10000	1000.0	10000.0	10000.0	10000	25.00
Rio 0	Pulp	79.2	6211.0	81.4	82	1.6	148.1	30.0	47	4.65	256	1.0	0.6	163	1.2	2.5	1.3	107	0.02
Rio 6	Pulp	75.3	4588.8	61.3	57	1.2	180.4	27.0	46	6.68	212	0.6	0.6	163	<0.5	2.6	1.1	85	0.01
Rougher Conc	Pulp	14.6	4.08%	3.24%	6.43%	64.2	43.7	722.0	323	34.68	4729	2.0	<0.5	5	128.6	1142.4	776.9	13	0.97
Rougher Tailings	Pulp	10.2	3981.7	3291.2	3113	16.5	25.7	349.0	320	42.23	3109	1.4	<0.5	7	8.6	272.0	220.2	<10	0.28
Cleaner Conc	Pulp	17.6	5.54%	3.98%	8.33%	81.2	44.7	586.0	299	32.72	6184	1.3	<0.5	11	177.9	1531.7	1027.8	12	0.40
Cleaner Tailings	Pulp	18.2	9016.4	1.18%	8951	25.5	61.8	760.0	398	36.34	3496	2.4	1.1	34	24.9	478.9	473.8	13	2.17
Tailings Plant	Pulp	12.3	6526.8	9670.8	1611	38.8	19.3	268.0	130	32.90	2555	2.2	1.8	27	3.3	394.6	473.2	19	2.10
Blank	Blk	<0.5	2.3	1.8	7	<0.5	<0.5	<1.0	<5	0.03	<5	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<10	<0.01
CDN ME-8	STD	4.3	995.2	1.90%	1.96%	61.0	26.9	13.0	2921	3.76	2347	1.2	2.6	409	115.6	44.3	3.1	64	6.77
CDN ME-8 REF	STD	---	1030.0	1.94%	1.92%	61.7	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00039

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 7 | In: 2015/01/16 | Print: 2015/01/22 | File: 003913:33:39:51012215:000 |
Project: 0114INSLEGMI | Ref: | 7=Pulp 1=Blk 1=Repeat |

Method	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Ce	Sn	Y	Nb	Ta	Be	Sc	Li	S
Unit	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Minimum Detection	0.01	0.5	1.0	0.01	5	0.001	0.01	0.01	0.01	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	1.0	0.5	0.5
Maximum Detection	5.00	10000.0	10000.	25.00	10000	10.000	25.00	10.00	10.00	10000.0	1000.0	1000	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	10000	10000.	10000.0	10.0
Rio 0	0.06	2.9	173.0	0.05	539	0.06	0.50	0.13	2.33	2.1	24.0	<5	1.6	2.0	1.0	<0.5	<5	<1.0	7.8	5.30
Rio 6	0.04	3.9	241.0	0.05	425	0.04	0.80	0.09	1.77	1.7	21.1	6	2.0	1.7	1.1	<0.5	<5	<1.0	4.7	7.20
Rougher Conc	<0.01	1.5	11.0	<0.01	329	0.01	0.04	<0.01	<0.01	4.8	4.4	<5	115.8	1.7	<0.5	<0.5	<5	5.0	<0.5	39.90
Rougher Tailings	<0.01	1.1	11.0	0.02	52	0.01	0.05	0.01	<0.01	4.0	2.3	<5	19.2	0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	0.8	47.30
Cleaner Conc	<0.01	1.4	3.0	0.01	302	0.01	0.11	<0.01	<0.01	4.0	4.5	<5	159.8	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	1.1	39.40
Cleaner Tailings	<0.01	4.4	44.0	0.08	76	0.03	0.26	0.03	0.05	7.4	8.6	7	47.2	1.2	0.8	<0.5	<5	<1.0	0.9	39.80
Tailings Plant	<0.01	6.5	10.0	0.03	422	0.10	0.33	0.03	0.03	11.8	42.4	12	59.9	3.7	2.3	<0.5	<5	<1.0	4.2	39.00
Blank	<0.01	<0.5	<1.0	<0.01	<5	<0.001	<0.01	<0.01	0.03	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	<0.5	<0.5
CDN ME-8	0.06	12.7	35.0	0.51	473	0.19	1.94	1.29	1.32	6.5	31.9	24	2.3	12.2	3.3	<0.5	<5	16.0	15.3	2.50
CDN ME-8 REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.70

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
15-390-00039

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 7 | In: 2015/01/16 | Print: 2015/01/22 | File: 003913:33:39:51012215:000 | Page 1 of 1
Project: 0114INSLEGMI | Ref: | 7=Pulp 1=Blk 1=Repeat | Section 3 of 3

Method	ICPM	ICPM
Element	Rb	Hf
Unit	ppm	ppm
Minimum Detection	0.5	0.5
Maximum Detection	10000.0	1000.0
Rio 0	52.8	1.0
Rio 6	35.8	0.7
Rougher Conc	0.6	<0.5
Rougher Tailings	1.1	<0.5
Cleaner Conc	1.0	<0.5
Cleaner Tailings	4.3	<0.5
Tailings Plant	3.3	1.0
Blank	<0.5	<0.5
CDN ME-8	53.0	1.1
CDN ME-8 REF	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Análisis de tamaño de partícula para la muestra de Butte, Montana

MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name:
3 - Average

SOP Name:

Measured:
Monday, July 08, 2013 10:34:49 AM

Sample Source & type:

Measured by:
contract

Analysed:
Monday, July 08, 2013 10:34:50 AM

Sample bulk lot ref:

Result Source:
Averaged

Particle Name:
CuS

Accessory Name:
Hydro 2000S (A)

Analysis model:
General purpose (spherical)

Sensitivity:
Normal

Particle RI:
1.450

Absorption:
1

Size range:
0.020 to 2000.000 um

Obscuration:
15.05 %

Dispersant Name:
Water

Dispersant RI:
1.330

Weighted Residual:
0.445 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0145 %Vol

Span :
3.646

Uniformity:
1.14

Result units:
Volume

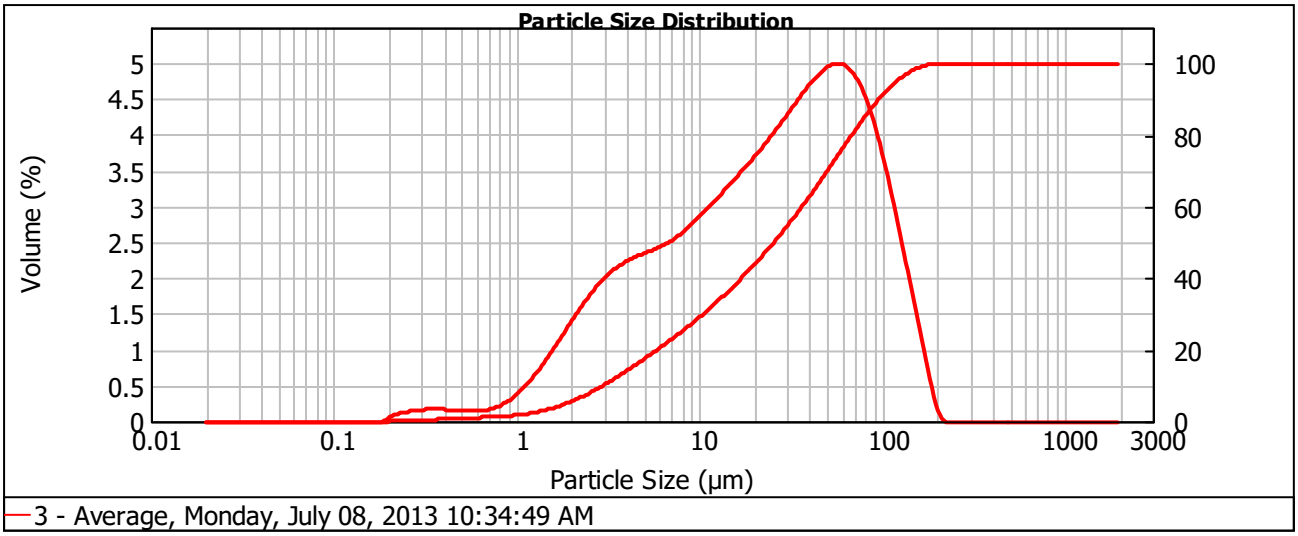
Specific Surface Area:
0.86 m²/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:
6.974 um

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
38.647 um

d(0.1): 2.943 um **d(0.5):** 25.387 um **d(0.8):** 67.962 um **d(0.9):** 95.509 um

---



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.80	7.096	23.17	50.238	70.18	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	2.13	7.962	25.10	56.368	73.93	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	2.57	8.934	27.12	63.246	77.68	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.01	1.416	3.14	10.024	29.22	70.963	81.37	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.08	1.589	3.84	11.247	31.42	79.621	84.91	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.17	1.783	4.68	12.619	33.73	89.337	88.22	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.28	2.000	5.67	14.159	36.13	100.237	91.21	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.40	2.244	6.81	15.887	38.64	112.468	93.81	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.53	2.518	8.08	17.825	41.26	126.191	95.96	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.66	2.825	9.47	20.000	43.99	141.589	97.66	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.78	3.170	10.98	22.440	46.83	158.866	98.90	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.89	3.557	12.57	25.179	49.78	178.250	99.67	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	1.00	3.991	14.22	28.251	52.87	200.000	99.98	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	1.10	4.477	15.93	31.698	56.08	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	1.22	5.024	17.68	35.566	59.43	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	1.36	5.637	19.46	39.905	62.90	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	1.55	6.325	21.29	44.774	66.50	316.979	100.00		

Operator notes:

Análisis de tamaño de partícula para la muestra de Oyu Tolgoi

NORMAN B. KEEVIL
INSTITUTE OF MINING ENGINEERING

tel: 604 822 2540 fax: 604 822 5599 517, 6350 Stores Road, Vancouver, BC V6T 1Z4 www.mining.ubc.ca

Report Date:	June 05, 2015
Company:	Materials Engineering - UBC
Attention:	Carlos Angeles (Supervisor - Dr. David Dreisinger)
Job# or PO#	
Date Received:	June 02, 2015
Analyst	Jophat Engwayu, jengwayu@mining.ubc.ca
Department Contact:	Sally Finora, smf@mining.ubc.ca, 604-822-4292

Analysis Requested:
Particle Size Analysis for one sample:

- UT

Instrument used: Malvern Mastersizer 2000

General Comments:

A suspension containing 5% solids was prepared by mixing a representative sample in deionized water. The suspension was mixed for 10 minutes before an aliquot was drawn for size analysis by laser diffraction. Ultrasonic treatment was applied for 1 minute and chemical dispersant (Triton X100) was also used to disperse the sample to minimize aggregation. Optical properties of chalcopyrite were used for the analysis.

Results – See attached reports.

MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name:
UT(TritonX100-1min ultrasonic) - Average

SOP Name:

Measured:
Friday, June 05, 2015 12:53:38 PM

Sample Source & type:
Manufacture

Measured by:
Jophat

Analysed:
Friday, June 05, 2015 12:53:40 PM

Sample bulk lot ref:

Result Source:
Averaged

Particle Name:
Chalcopyrite

Accessory Name:
Hydro 2000S (A)

Analysis model:
General purpose

Sensitivity:
Normal

Particle RI:
1.800

Absorption:
1

Size range:
0.020 to 2000.000 um

Obscuration:
12.79 %

Dispersant Name:
Water

Dispersant RI:
1.330

Weighted Residual:
0.305 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0082 %Vol

Span :
6.041

Uniformity:
1.82

Result units:
Volume

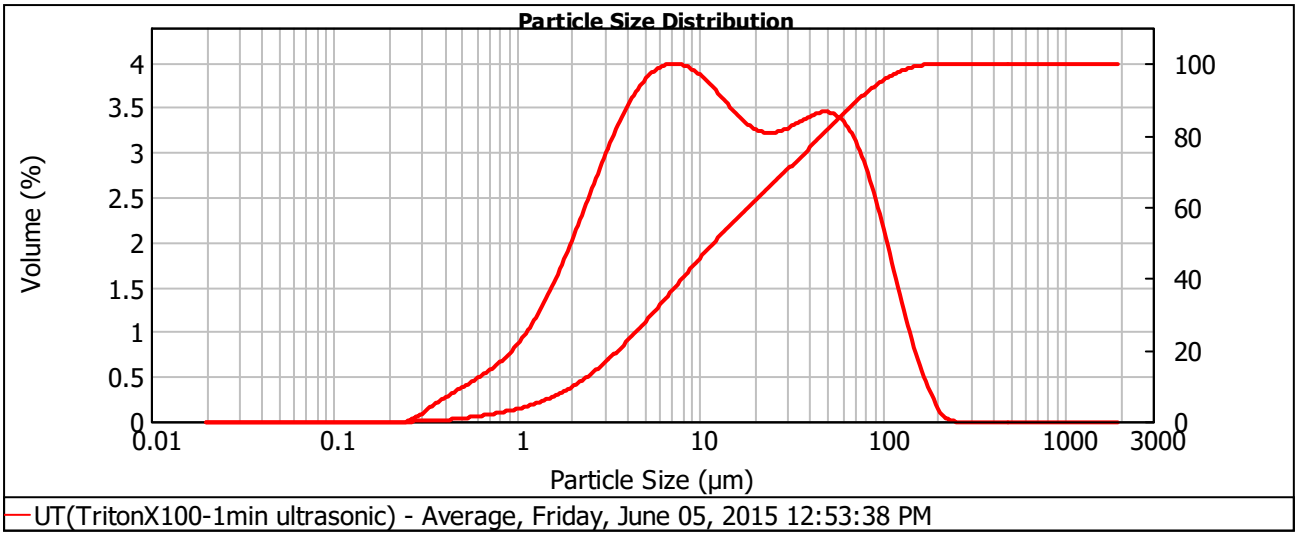
Specific Surface Area:
1.22 m²/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:
4.912 um

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
26.779 um

d(0.1): 2.041 um **d(0.5):** 11.958 um **d(0.8):** 46.923 um **d(0.9):** 74.279 um

---



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	3.52	7.096	36.73	50.238	81.54	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	4.22	7.962	39.73	56.368	84.12	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	5.03	8.934	42.70	63.246	86.65	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	5.96	10.024	45.63	70.963	89.08	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	7.05	11.247	48.50	79.621	91.35	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	8.30	12.619	51.29	89.337	93.40	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.02	2.000	9.73	14.159	54.00	100.237	95.19	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.08	2.244	11.35	15.887	56.61	112.468	96.69	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.21	2.518	13.17	17.825	59.15	126.191	97.87	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.38	2.825	15.18	20.000	61.62	141.589	98.75	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.60	3.170	17.39	22.440	64.05	158.866	99.35	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.86	3.557	19.79	25.179	66.47	178.250	99.73	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	1.17	3.991	22.35	28.251	68.90	200.000	99.94	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	1.53	4.477	25.05	31.698	71.35	224.404	99.99	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	1.94	5.024	27.87	35.566	73.84	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	2.40	5.637	30.77	39.905	76.37	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	2.92	6.325	33.74	44.774	78.95	316.979	100.00		

Operator notes:

Análisis XRF para las muestras de Butte, Montana y Oyu Tolgoi

QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF TWO POWDER SAMPLES USING THE RIETVELD METHOD AND X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA.

Carlos Angeles Bardellini – David Dreisinger
Metals and Materials Engineering - UBC
Frank Forward Building
6350 Stores Road
Vancouver, BC V6T 1Z4

Mati Raudsepp, Ph.D.
Elisabetta Pani, Ph.D.
Edith Czech, M.Sc.
Jenny Lai, B.Sc.
Lan Kato, B.A.

Dept. of Earth, Ocean & Atmospheric Sciences
The University of British Columbia
6339 Stores Road
Vancouver, BC V6T 1Z4

April 7, 2015

EXPERIMENTAL METHOD

The samples were reduced to the optimum grain-size range for quantitative X-ray analysis (<10 μm) by grinding under ethanol in a vibratory McCrone Micronizing Mill for 10 minutes. Step-scan X-ray powder-diffraction data were collected over a range 3-80°2θ with CoKα radiation on a Bruker D8 Advance Bragg-Brentano diffractometer equipped with an Fe monochromator foil, 0.6 mm (0.3°) divergence slit, incident- and diffracted-beam Soller slits and a LynxEye-XE detector. The long fine-focus Co X-ray tube was operated at 35 kV and 40 mA, using a take-off angle of 6°.

RESULTS

The X-ray diffractograms were analyzed using the International Centre for Diffraction Database PDF-4 and Search-Match software by Bruker. X-ray powder-diffraction data of the samples were refined with Rietveld program Topas 4.2 (Bruker AXS). The results of quantitative phase analysis by Rietveld refinements are given in Table 1. These amounts represent the relative amounts of crystalline phases normalized to 100%. The Rietveld refinement plots are shown in Figures 1 – 2.

In the sample **Covellite Pure**, there is significant amorphous material fitted with peaks (vertical blue lines in Figure 2). The covellite shows extreme anisotropic peak width disorder which was taken into account using spherical harmonics during peak fitting.

Table 1. Results of quantitative phase analysis (wt.%)

Mineral	**Ideal Formula**	**Covellite Mine**	**Covellite Pure**
Alunite	$K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	4.0	
Antlerite	$Cu^{2+}{}_3(SO_4)(OH)_4$		16.4
Chalcanthite	$CuSO_4{\cdot}5H_2O$		11.4
Covellite	CuS	0.4	62.6
Illite-Muscovite 2M1	$K_{0.65}Al_{2.0}Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}(OH)_2$-$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	26.6	
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	6.7	
Pyrite	FeS_2	9.8	7.7
Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	3.2	
Quartz	SiO_2	48.3	1.9
Rutile	TiO_2	1.0	
Total		100.0	100.0

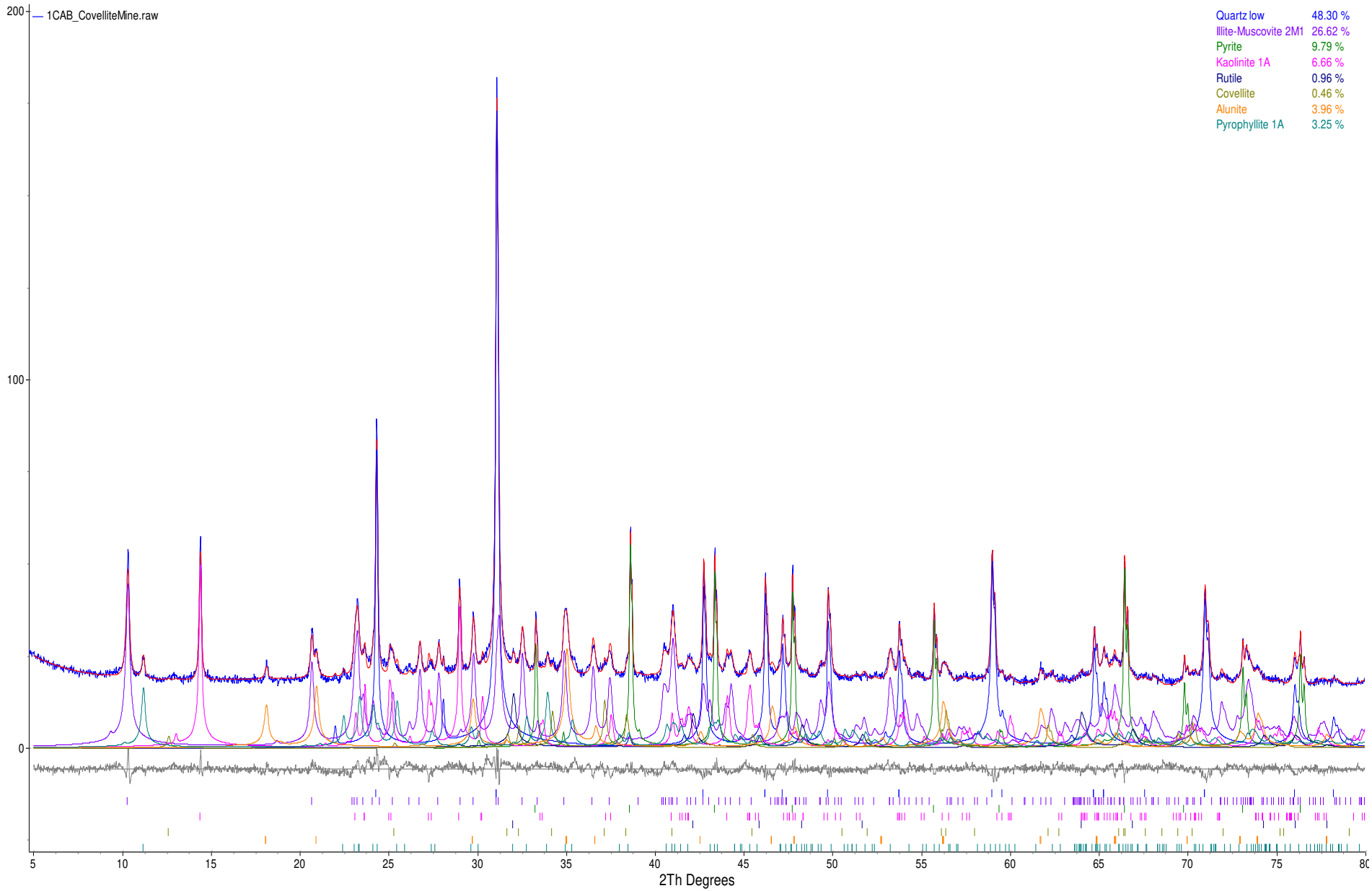


Figure 1. Rietveld refinement plot (y in sqrt) of sample **"Covellite Mine"** (blue line - observed intensity at each step; red line - calculated pattern; solid grey line below - difference between observed and calculated intensities; vertical bars - positions of all Bragg reflections). Coloured lines are individual diffraction patterns of all phases.

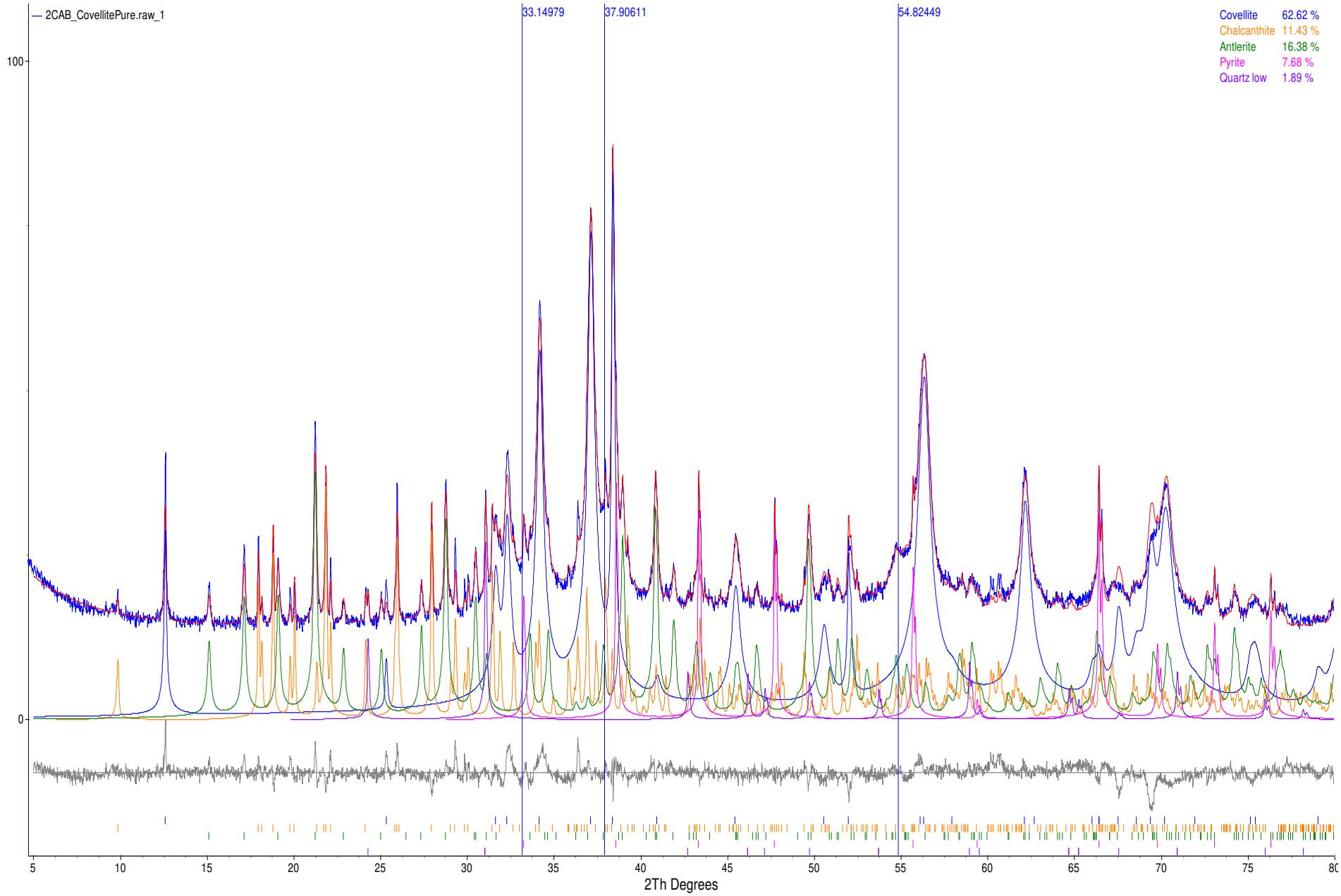


Figure 2. Rietveld refinement plot (y in sqrt) of sample **"Covellite Pure"** (blue line - observed intensity at each step; red line - calculated pattern; solid grey line below - difference between observed and calculated intensities; vertical bars - positions of all Bragg reflections). Coloured lines are individual diffraction patterns of all phases.

Análisis químico para las muestras de Oyu Tolgoi a 40 y 50°C

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00266

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T: (604)272-8110 F: (604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

Distribution List

Attention: Carlos Angeles
Company: Metals & Materials Eng UBC
#6 - 6350 Stores Road
Vancouver
BC
Canada
V6T 1Z4
Phone: 604-822-2716
EMail: carlos.angeles@alumni.ubc.ca

Submitted By: **Carlos Angeles**
Company: **Metals & Materials Eng UBC**

Project: **0313INSLEGM1**
Reference:
PO#: **0313INSLEGM1**
Samples: **11**

Date Received: 03/14/14
Date Completed: 03/21/14

Preparation:	Code	Type	Samples	Description
	B31100	Pulp	11	Pulp received as it is, no sample prep.

Analysis:	Code	Description
	A_G820CU	Cu Conc Assay in %
	ICPM40_R	ICPMA - ICP/ES/ICP-MS

Additional Information:

Send Invoice to mtrl.store@ubc.ca only

The results of this assay were based solely upon the content of the sample submitted. Any decision to invest should be made only after the potential investment value of the claim or deposit has been determined based on the results of assays of multiple samlpes of geologic materials collected by the prospective investor or by a qualified person selected by him and based on an evaluation of all engineering data which is available concerning any proposed project. For our complete terms and conditions please see our website at www.inspectorate.com.

For and on behalf of ***Inspectorate Exploration and Mining Services Ltd***

Donglan Liu - Chief Assayer

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00266

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 11 | In: 2014/03/14 | Print: 2014/03/21 | File: 026617:44:55:41032114:003 | Page 1 of 1
Project: 0313INSLEGMI | Ref: | 11=Pulp 1=Blk 1=Repeat | Section 1 of 3

Method	Type	AsyWet	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element		Cu	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V
Unit		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Minimum Detection		0.01	0.5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	1	5	0.01	5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	10
Maximum Detection		100.00	10000.0	10000.0	10000.0	10000	100.0	10000.0	10000	100000	25.00	10000	10000.0	10000.0	10000	1000.0	10000.0	10000.0	10000
Exp 26	Pulp	39.16	21.9	41.12%	92.4	2945	0.3m	27.1	1	49	7.65	1821	<0.5	2.3	34	10.3	27.3	165.1	10
Exp 27	Pulp	39.82	14.8	40.86%	82.8	2901	0.3m	23.6	2	46	6.35	1849	<0.5	0.6	31	10.8	28.0	64.8	12
Exp28	Pulp	21.52	11.6	22.06%	185.2	1324	0.1m	10.6	<1	23	19.78	829	<0.5	<0.5	19	5.1	17.6	524.8	10
Exp 29	Pulp	32.91	9.7	34.85%	200.1	2513	0.2m	5.9	2	31	11.20	1525	<0.5	0.5	27	9.4	28.3	568.4	13
Exp 30	Pulp	40.51	16.5	42.76%	136.2	3031	0.3m	8.3	<1	38	7.73	1990	0.5	0.7	33	11.4	34.2	378.6	11
Exp 286	Pulp	26.41	8.2	30.11%	216.7	1710	0.2m	9.7	<1	34	13.67	1188	<0.5	<0.5	21	7.1	24.7	592.6	10
Cove 31	Pulp	---	4.2	11.49%	122.2	1337	94.5	2.5	<1	29	22.33	579	<0.5	<0.5	15	5.3	12.2	378.9	13
Cove 32	Pulp	21.82	5.8	21.39%	187.1	2578	0.2m	5.0	<1	29	15.75	512	<0.5	<0.5	24	10.3	21.4	476.8	14
Cove 33	Pulp	---	4.3	10.03%	115.0	491	96.2	2.3	<1	16	23.76	314	<0.5	<0.5	13	1.6	10.7	352.3	<10
Cove 34	Pulp	---	6.2	8.89%	140.3	965	0.1m	2.8	<1	16	23.15	649	<0.5	<0.5	16	3.1	14.1	466.2	<10
Cove 35	Pulp	19.80	10.6	20.75%	198.7	1409	0.2m	4.1	1	25	16.50	1403	<0.5	0.7	22	5.1	22.4	653.3	<10
Blank	Blk	---	<0.5	52.4	4.6	24	<0.5	<0.5	<1	<5	<0.01	<5	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<10
CDN ME-8	STD	---	---	1076.0	1.98%	1.97%	64.4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CDN ME-8 REF	STD	---	---	1030.0	1.94%	1.92%	61.7	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d	STD	23.52	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d REF	STD	23.99	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00266

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 11 In: 2014/03/14 Print: 2014/03/21 File: 026617:44:55:41032114:003 Page 1 of 1
Project: 0313INSLEGMI Ref: 11=Pulp 1=Blk 1=Repeat Section 2 of 3

Method	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Ce	Sn	Y	Nb	Ta	Be	Sc	Li	S
Unit	%	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Minimum Detection	0.01	0.01	0.5	1	0.01	5	0.001	0.01	0.01	0.01	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	1	0.5	0.5
Maximum Detection	25.00	5.00	10000.0	10000	25.00	10000	10.000	25.00	10.00	10.00	10000.0	1000.0	1000	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	10000	10000	10000.0	10.0
Exp 26	0.02	<0.01	1.9	129	0.01	120	0.01	0.36	0.01	0.61	75.4	2.0	<5	6.5	0.5	0.8	<0.5	<5	<1	1.2	18.70
Exp 27	0.02	<0.01	1.5	128	0.01	90	0.01	0.36	0.01	0.23	70.4	1.4	<5	6.4	<0.5	0.6	<0.5	<5	<1	1.6	22.20
Exp28	<0.01	<0.01	0.6	45	<0.01	74	0.00	0.18	<0.01	3.34	45.1	<0.5	<5	30.4	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.9	17.60
Exp 29	<0.01	<0.01	0.9	51	0.02	94	0.01	0.26	<0.01	1.27	66.8	5.4	<5	26.2	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	1.2	20.50
Exp 30	<0.01	<0.01	1.0	59	<0.01	109	0.00	0.31	<0.01	0.52	81.1	1.1	<5	12.1	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	1.4	18.50
Exp 286	0.02	<0.01	0.7	52	<0.01	99	0.01	0.25	<0.01	1.76	64.9	7.0	<5	11.1	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.8	20.10
Cove 31	<0.01	<0.01	<0.5	21	<0.01	95	0.00	0.13	<0.01	4.02	34.8	2.5	<5	9.4	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.9	19.90
Cove 32	<0.01	<0.01	0.7	38	<0.01	261	0.01	0.27	<0.01	2.42	60.2	17.3	<5	15.6	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	1.2	21.00
Cove 33	<0.01	<0.01	<0.5	23	<0.01	61	0.00	0.12	<0.01	4.42	31.1	1.7	<5	6.8	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.7	18.90
Cove 34	<0.01	<0.01	0.5	25	<0.01	86	0.00	0.13	<0.01	4.24	35.6	1.9	<5	6.8	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.5	21.10
Cove 35	<0.01	<0.01	0.8	43	<0.01	100	0.00	0.21	<0.01	2.60	58.9	1.0	<5	7.7	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.8	22.20
Blank	<0.01	<0.01	<0.5	3	<0.01	<5	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1	0.8	<0.5
CDN ME-8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CDN ME-8 REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CCRMP CCU-1d REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00266

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 11 | In: 2014/03/14 | Print: 2014/03/21 | File: 026617:44:55:41032114:003 |
Project: 0313INSLEGMI | Ref: | 11=Pulp 1=Blk 1=Repeat |

Method	ICPM	ICPM
Element	Rb	Hf
Unit	ppm	ppm
Minimum Detection	0.5	0.5
Maximum Detection	10000.0	1000.0
Exp 26	4.3	<0.5
Exp 27	4.0	<0.5
Exp28	7.5	<0.5
Exp 29	3.4	<0.5
Exp 30	3.9	<0.5
Exp 286	3.2	<0.5
Cove 31	3.1	<0.5
Cove 32	3.6	<0.5
Cove 33	11.7	<0.5
Cove 34	14.6	<0.5
Cove 35	7.5	<0.5
Blank	<0.5	<0.5
CDN ME-8	---	---
CDN ME-8 REF	---	---
CCRMP CCU-1d	---	---
CCRMP CCU-1d REF	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Análisis químico para las muestras de Oyu Tolgoi a 60°C

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00443

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T: (604)272-8110 F: (604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

Distribution List

Attention: Carlos Angeles
Company: Metals & Materials Eng UBC
#6 - 6350 Stores Road
Vancouver
BC
Canada
V6T 1Z4
Phone: 604-822-2716
EMail: carlos.angeles@alumni.ubc.ca

Submitted By: **Carlos Angeles**
Company: **Metals & Materials Eng UBC**

Date Received: 05/14/14
Date Completed: 05/20/14

Project: **0512INSLEGM1**
Reference: **Covellite 36 - 40**
PO#:
Samples: **5**

Preparation:	Code	Type	Samples	Description
	B31100	Pulp	5	Pulp received as it is, no sample prep.

Analysis:	Code	Description
	ICPM40_R	ICPMA - ICP/ES/ICP-MS

Additional Information: RBC14000104
Send Invoice to mtrl.store@ubc.ca only

The results of this assay were based solely upon the content of the sample submitted. Any decision to invest should be made only after the potential investment value of the claim or deposit has been determined based on the results of assays of multiple samlpes of geologic materials collected by the prospective investor or by a qualified person selected by him and based on an evaluation of all engineering data which is available concerning any proposed project. For our complete terms and conditions please see our website at www.inspectorate.com.

For and on behalf of *Inspectorate Exploration and Mining Services Ltd*

Donglan Liu - Chief Assayer

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00443

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 5 In: 2014/05/14 Print: 2014/05/20 File: 044309:43:24:41052014:000 Page 1 of 1
Project: 0512INSLEGMI Ref: Covellite 36 - 40 5=Pulp 1=Blk 1=Repeat Section 1 of 3

Method	Type	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM
Element		Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
Unit		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Minimum Detection		0.5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	1.0	5	0.01	5	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	10	0.01
Maximum Detection		10000.0	10000.0	10000.0	10000	100.0	10000.0	10000.	100000	25.00	10000	10000.0	10000.0	10000	1000.0	10000.0	10000.0	10000	25.00
Covellite 36	Pulp	3.3	4.76%	82.0	218	67.7	2.4	<1.0	20	26.43	367	<0.5	<0.5	8	0.8	7.6	267.7	11	<0.01
Covellite 37	Pulp	3.1	3.86%	69.9	50	55.5	4.4	<1.0	21	27.40	214	<0.5	<0.5	7	<0.5	6.4	231.2	<10	<0.01
Covellite 38	Pulp	3.8	5.16%	92.2	164	80.0	1.4	<1.0	19	25.92	389	<0.5	<0.5	10	0.6	8.3	296.8	12	<0.01
Covellite 39	Pulp	3.5	1.01%	20.9	26	21.6	10.1	<1.0	74	29.05	90	<0.5	<0.5	<5	<0.5	2.2	67.9	11	<0.01
Covellite 40	Pulp	5.2	3.23%	79.3	197	63.0	3.8	<1.0	11	30.89	191	<0.5	<0.5	9	0.7	4.8	262.2	10	<0.01
Blank	Blk	<0.5	<0.5	1.5	<5	<0.5	0.7	<1.0	<5	<0.01	<5	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<10	<0.01
CDN ME-8	STD	---	1025.6	1.92%	1.96%	61.8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CDN ME-8 REF	STD	---	1030.0	1.94%	1.92%	61.7	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00443

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC Samples : 5 In: 2014/05/14 Print: 2014/05/20 File: 044309:43:24:41052014:000 Page 1 of 1
Project: 0512INSLEGMI Ref: Covellite 36 - 40 5=Pulp 1=Blk 1=Repeat Section 2 of 3

Method	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	ICPM	I
Element	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Ce	Sn	Y	Nb	Ta	Be	Sc	Li	S	
Unit	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	
Minimum Detection	0.01	0.5	1.0	0.01	5	0.001	0.01	0.01	0.01	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	1.0	0.5	0.5	
Maximum Detection	5.00	10000.0	10000.	25.00	10000	10.000	25.00	10.00	10.00	10000.0	1000.0	1000	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	10000	10000.	10000.0	10.0	1000
Covellite 36	<0.01	<0.5	17.0	<0.01	44	0.01	0.08	<0.01	5.11	23.3	<0.5	<5	6.5	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	<0.5	20.60	
Covellite 37	<0.01	<0.5	18.0	<0.01	36	0.00	0.06	<0.01	5.09	18.8	<0.5	<5	4.8	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	<0.5	<0.5	1
Covellite 38	<0.01	<0.5	15.0	<0.01	55	0.00	0.09	0.01	4.75	25.2	1.7	<5	5.1	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	2.2	<0.5	1
Covellite 39	<0.01	<0.5	21.0	<0.01	13	<0.001	0.02	<0.01	5.66	5.6	0.6	<5	1.1	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	2.4	<0.5	1
Covellite 40	<0.01	<0.5	22.0	<0.01	45	0.00	0.05	<0.01	2.04	19.8	1.1	<5	1.9	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	4.3	17.10	
Blank	<0.01	<0.5	4.0	<0.01	<5	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.5	<0.5	<5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<5	<1.0	5.3	<0.5	<
CDN ME-8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.60	
CDN ME-8 REF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.70	

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.

Metallurgical Division
Certificate of Analysis
14-390-00443

Inspectorate Exploration & Mining Services Ltd.
11620 Horseshoe Way, Richmond, BC Canada V7A 4V5
T:(604)272-8110 F:(604)272-0851
E: met.assays@inspectorate.com www.inspectorate.com
ISO 9001:2008 Certified

INSPECTORATE

Client : Metals & Materials Eng UBC | Samples : 5 | In: 2014/05/14 | Print: 2014/05/20 | File: 044309:43:24:41052014:000 |
Project: 0512INSLEGMI | Ref: Covellite 36 - 40 | 5=Pulp 1=Blk 1=Repeat |

Method	ICPM
Element	Hf
Unit	ppm
Minimum Detection	0.5
Maximum Detection	1000.0
Covellite 36	<0.5
Covellite 37	<0.5
Covellite 38	<0.5
Covellite 39	<0.5
Covellite 40	<0.5
Blank	<0.5
CDN ME-8	---
CDN ME-8 REF	---

---=No Test NS=No Sample Ins=Insufficient Sample m=x1000
Note: For samples with values exceeded the maximum detection limit, alternative method of analysis is recommended.