Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Identificación de oro "invisible" en piritas auríferas mediante la caracterización de zonaciones asociadas a arsénico en solución sólida

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en ingeniería de minerales

Presenta:
Ing. Juan Carlos Puente Macías

Asesor:

Dr. Antonio Aragón Piña

Coasesor:

M.I.M. Francisco Galindo Murillo.

San Luis Potosí, S. L. P. Febrero de 2018

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Identificación de oro "invisible" en piritas auríferas mediante la caracterización de zonaciones asociadas a arsénico en solución sólida

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en ingeniería de minerales

Presenta:
Ing. Juan Carlos Puente Macías

Sinodales

Dr. Antonio Aragón Piña _____

M.I.M. Francisco Galindo Murillo _____

M.C. María del Carmen Ojeda Escamilla. _____

Dr. Israel Rodríguez Torres. _____

Dr. Miguel Morales Gámez. _____

San Luis Potosí, S. L. P. Febrero de 2018

UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí

18 de enero de 2018

ING. JUAN CARLOS PUENTE MACÍAS
P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Antonio Aragón Piña y M.I.M. Francisco Galindo Murillo,** Asesora y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 21 de septiembre del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Identificación de oro invisible en piritas auríferas mediante la caracterización de zonaciones asociadas a arsénico en solución sólida"

Introducción.

1. Aspectos geológicos de yacimientos, texturales, de mecanismos de transporte y del beneficio relacionados a la pirita aurífera
2. Metodología para la caracterización de pirita arsenical y determinar su relación con el "Au invisible"
3. Discusión y resultados de la recuperación de valores de hierro, arsénico y oro.

Conclusiones
Referencias

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

RGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
M. I. JO DIRECTO
R.

UNIVERSIDAD AUTONOMA
DE SAN LUIS POTOSI
FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION

Copia. Archivo
*etn.

FACULTAD DE
INGENIERIA

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336
www.uaslp.mx

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL
Zona Universitaria s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 826-23-06
San Luis Potosí, S.L.P. México

El que suscribe Juan Carlos Puente Macías con domicilio en Privada reforma #2, Colonia Centro. C.P. 99000 Tel.4931103907. Cuidad Fresnillo, Zacatecas y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre "Identificación de oro "invisible" en piritas auríferas mediante la caracterización de zonaciones asociadas a arsénico en solución sólida", en lo sucesivo "LA OBRA" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 26 de Febrero de 2018

Atentamente,

_____

Juan Carlos Puente Macías

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, especialmente mis padres que siempre han estado apoyándome en cada decisión tomada y sobre todo en la que refiere a realizar mis estudios de maestría, a ellos que siempre creyeron en mi sin importar la dificultad de la situación.

A mi asesor el Dr. Antonio Aragón Piña por compartir sus conocimientos y tiempo, los cuales fueron fundamentales para la obtención de este grado de maestría. También agradecer a mi coasesor Francisco Galindo por su apoyo durante la experimentación de este proyecto. A mis sinodales por su tiempo y disposición para el mejoramiento de este proyecto.

A mis amigos y compañeros de maestría que siempre tuvieron el tiempo y disposición para ayudarme en cada dificultad que pudiese haber tenido durante este proceso. Especialmente a Víctor M. Escot, Rubicela Garnica, Gerardo Aragón y Sandra Orona por su importante contribución en diferentes aspectos.

A mis amigos Isaac Vargas, Evert Anaya y sus respectivas familias por sus valiosos consejos y su apoyo durante mi estadía en la ciudad de San Luis Potosí

A Técnicos Académicos del Instituto de Metalurgia: Izanami López Acosta por Análisis Químicos, Claudia Hernández Galván y Rosa Lina Tovar Tovar por los análisis de Difracción de Rayos X, Claudia Guadalupe Elías Alfaro por el análisis de microscopía de electrones por transmisión, José Manuel Martínez Gutiérrez por la asesoría técnica y la administración y disposición de material del laboratorio, y Víctor Manuel Escot Espinoza por los análisis de Fluorescencia de Rayos X.

CONTENIDO

Resumen. 8

Introducción. 10

Hipótesis 13

Justificación. 14

Objetivo general. 15

Metas. 16

1.- Aspectos geológicos de yacimientos, texturales, mecanismos de transporte y beneficio relacionados a la pirita aurífera 17

1.1 **Yacimientos epitermales de *Au*** 17

1.1.1 Yacimiento tipo Carlin 18

1.2 Mina la Guitarra (Temascaltepec Estado De México) 20

1.3 Clasificación de pirita según su textura y composición química 21

1.4 Mecanismos de sustitución y solubilidad de *Au* en pirita. 24

1.4.1. Mecanismos de sustitución de Au en solución solida de pirita. 24

1.4.2 Limite de solubilidad Au 28

1.5. Métodos de caracterización y de beneficio usados en pirita aurífera.1.5.1. Métodos de caracterización empleados en la identificación de Au invisible 29

1.5.2. Métodos de Beneficio de pirita aurífera y extracción de Au invisible 36

1.5.2.1. Flotación 36

1.5.2.2 Lixiviación. 37

2. Metodología para la caracterización de pirita aurífera y determinar su relación con el "*Au invisible*" 42

2.1. Selección de muestra 44

2.1.1. Homogeneización 44

2.1.2. Reducción de tamaño 45

2.1.3. Análisis químicos. 46

2.1.4. Caracterización por MEB. 47

2.2. Pruebas metalúrgicas de concentración. 49

2.2.1. Molienda y clasificación de tamaño. 49

2.2.2 Concentración por flotación en espuma. 51

2.3. Caracterización de zonaciones. 56

2.3.1. Configuración de MEB para la identificación de zonaciones. 56

2.4. Lixiviación selectiva 58

2.4.1. Secuencia de lixiviación selectiva. 60

3. Discusión y resultados de la recuperación de valores de hierro arsénico y oro. 67

3.1. Selección de muestra 67
3.1.1. Muestra G-01 67
3.2. Concentración por flotación en espuma. 70
3.2.1. Flotación muestra G-01 70
3.3. Caracterización de zonaciones y textura 74
3.3.1. Caracterización muestra G01 74
3.4 Lixiviación selectiva 79
3.4.1. Pruebas de diagnóstico Lixiviación selectiva 79
3.4.2. Secuencia de lixiviación selectiva del G-Conc. 82
Conclusiones. 93
Anexos. ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Anexo 1. Discusión y resultados de la recuperación de valores de hierro arsénico y oro sobre la muestra P-01. 95
Anexo1.1 de Selección de Muestra P-01 ..... **¡Error! Marcador no definido.**
Anexo 1.2. Caracterización de zonaciones y textura muestra P-Concentrado. 97
Anexo 1.3 de secuencia de lixiviación selectiva para la muestra P-01 100
Referencias. 111

Resumen.

El presente trabajo se centró en la caracterización de manera indirecta de Au invisible mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido y microanálisis de Energía Dispersa (MEB-EDS), la cual por sus límites de detección no permite identificar y mucho menos cuantificar la presencia de Au en las partículas de pirita, pero sí la cuantificación de As en solución sólida que proporciona características texturales peculiares, en donde este elemento es referenciado por distintos investigadores como un elemento relacionado a la presencia de Au invisible en pirita.

La muestra estudiada provino de la mina La Guitarra, que fue extraída de un yacimiento epitermal de oro carlin de baja sulfuración, con contenido de 30ppm de Au. En una primera etapa de caracterización por MEB-EDS se realizó una búsqueda por especies de oro, para establecer si el oro se presentaba como especie nativa, electrum o algún otro mineral con presencia mayoritaria de oro; la búsqueda se realizó utilizando el detector de electrones retrodispersados y microanálisis EDS sobre partículas con alto número atómico promedio; y al no encontrar partículas de minerales de oro, esto conduce a la posibilidad de que el oro se presente mayormente como oro invisible asociado a pirita. Para analizar especialmente las partículas de pirita, se implementó un proceso de separación metalúrgica por espuma en el cual se recuperó el 35% del hierro en la muestra, generando un concentrado en donde el 58% correspondía a pirita, lo cual facilitó la caracterización de zonaciones internas, en donde estas características texturales son debidas a la presencia de As dispuesto en bandas concéntricas, patrón típico y asociado al contenido de oro invisible en pirita, estas zonaciones son una evidencia de la formación de cristales ehuedrales de pirita que fueron producto de recristalización por procesos metamórficos.

Con el fin de comprobar o descartar de la presencia de Au en las diferentes especies, se diseñó una secuencia de lixiviaciones selectivas para liberar y recuperar el Au que permanecía refractario en las especies de la muestra. En la cianuración inicial se recuperó sólo el 27% de Au. En la etapa de lixiviación férrica para la disolución de galena, esfalerita y calcopirita, sólo se recuperó el 7 % del Au; y finalmente en etapa de lixiviación nítrica, se recuperó el 67% restante del Au asociado a la matriz de pirita, obteniendo 44ppm de Au, en donde este contenido no rebasó el límite de solubilidad del Au definido por la ecuación

establecida por Reich et al. (2005), el cual indicó que el límite de solubilidad de Au para esta pirita fue de 258 ppm.

Introducción.

El oro es un mineral de color amarillo, con símbolo químico *Au*, número atómico 79 y peso atómico 196.97. Es un metal perteneciente al grupo de los metales de transición por incluir en su configuración electrónica el orbital "d" parcialmente completo de electrones, lo cual le atribuye propiedades de conducción, eléctrica y térmica. Aparte de las propiedades comunes de los metales, como son la dureza y la maleabilidad, destaca por su alta ductilidad, y tomando en cuenta la poca reserva en la Tierra se le considera como un metal de gran importancia económica, siendo sus principales usos en la joyería, uso monetario y como conductor electrónico.

Por esas propiedades, la extracción mundial de este mineral alcanzó 3,000 ton en 2015, quedando una reserva mundial de 56,000 ton de oro identificado y por identificar. Tan sólo en México se produjeron 118 ton, posicionándose en el octavo lugar de producción de oro en el mundo, dejando una reserva de 1,400 ton Melorose, et. al. (2015). Esta producción generó el 34.1% de ingresos aportados por la industria minero metalúrgica en 2015, posicionándose como el metal de más participación en la producción minero metalúrgica en México (INEGI, 2015).

Este metal se encuentra en la naturaleza en dos tipos de depósitos, como oro nativo en solución sólida con plata (*electrum*), y en teluros; estos se encuentran en la naturaleza como oro primario en la roca *in situ*. Estos minerales son extraídos de vetas mediante perforaciones profundas en la corteza terrestre; en el caso de minas pequeñas o de difícil explotación se logra una rentabilidad de 10 g/ton, y en el caso de yacimientos mayores pueden aceptarse contenidos de 6 a 7 g/ton debido a que no siempre la extracción principal está relacionada con el oro. El mineral de oro por lo general es extraído por molienda sólo cuando el tamaño de partícula lo permite; para tamaños pequeños de partículas asociadas a algún mineral se extrae por medio de lixiviación.

El Au, al ser un mineral siderófilo (elemento afín a hierro), podría ser recuperado mediante la separación del mineral al que está asociado, como pueden ser a los sulfuros de hierro, o sulfuros de cobre como calcopirita.

Desde hace años se ha percibido y estudiado la existencia de una forma de *Au* dentro de minerales sulfurosos, la cual no es observada con los métodos analíticos convencionales, lo que conlleva a establecer que el *Au* se encuentra dentro de la estructura cristalina como solución sólida en estos

sulfuros (Boyle, 1979). Actualmente se ha confirmado que el *Au* también se encuentra de manera coloidal con un tamaño menor a 200 Å de diámetro dentro de las porosidades de las partículas (Bakken et al. 1989), y como sustitución de los átomos de la red cristalina de pirita (FeS_2) y arsenopirita (*FeAsS*). A este tipo de oro se le ha denominado "*oro invisible*", por el hecho de no ser perceptible por los métodos convencionales ópticos e inclusive por métodos más completos como son las microscopías electrónicas de barrido y transmisión (MEB y MET). Cuando el *Au* se encuentra como nanopartículas en la porosidad de las partículas, ya sea de pirita o arsenopirita, este puede ser extraído mediante la complejación con cianuro, pero en el caso del *Au* en sustitución dentro de la red cristalina de la pirita, esta técnica no es posible puesto que se necesitaría la oxidación de los elementos que conforman esta solución sólida para romper los enlaces ya que el agente oxidante es el oxigeno disuelto en la solución y este no es suficiente para oxidar los enlaces covalentes que los unen, por lo cual a este tipo de *Au* se le ha denominado "*oro refractario*" (Benzaazoua, et al. 2007).

Este tipo de pirita denominada "*pirita aurífera*" se caracteriza por su contenido bajo de arsénico y otros elementos como *Cu*, *Ag*, *Se*, *Sb*, aunque estos últimos en menor proporción, pero ninguno de estos elementos puede ser identificado de forma óptica. Particularmente el *As* como elemento traza en la solución sólida, es el elemento en mayor proporción, y puede alcanzar cantidades mayores del 8 %wt (Fleet, 1998). Esta cantidad de *As* en la solución sólida está dada por el crecimiento de una pirita cristalizada por procesos secundarios en diferentes etapas a partir de una partícula de pirita primaria, donde el fluido mineral tiene contenidos de arsénico y después de la cristalización, dicho crecimiento en capas genera bandas concéntricas donde existen mayores contenidos de arsénico bien localizados, lo cual se conoce como zonación. Aunque con dificultad, esto puede ser identificado a través de MEB en modo de electrones retrodispersados (BSE) basados en el trabajo de (Arehart, et.al., 1993) en el que a través de las pequeñísimas variaciones del Número Atómico Promedio (NAP), pueden ser apreciadas mediante mínimas variaciones de tonos de gris en las zonaciones, considerando también que para observarlas, se requieren condiciones muy especiales de preparación .

Estas pequeñísimas variaciones de los tonos de gris no se consiguen observar bajo condiciones normales de operación, por lo cual se requieren ciertos ajustes para acentuar un alto contraste en el modo de BSE, en donde el arsénico es el que modifica ligeramente las tonalidades de gris en una zonación debido a los pequeñísimos cambios en el NAP. Posteriormente a través del microanálisis por energía dispersa (EDS), podrían cuantificarse esas pequeñas variaciones de su

contenido en las bandas concéntricas de las zonaciones; de esta manera, el arsénico es el elemento traza que puede revelar cuándo una pirita es aurífera, en donde el *Au* se encuentra en solución sólida. Otra posibilidad de "*oro invisible*", es que el oro se encuentre bajo la forma de nanoinclusiones, para lo cual podría utilizarse la técnica de MET con EDS en donde este "*oro invisible*" no da lugar a zonaciones, sino que son áreas distribuidas de manera aleatoria dentro de la pirita Yang, Blum, et al. (1998). Existe otra herramienta analítica para confirmar de manera directa la presencia de "*oro invisible*" en las partículas de pirita aurífera, como lo es la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), que utiliza un cañón de iones pesados de cesio, que por su masa atómica elevada, al incidir sobre la superficie de la partícula desprenden iones del área analizada, en donde es posible obtener un mapeo de los elementos de interés contenidos en la pirita; sin embargo, esta técnica es poco accesible y sumamente costosa.

Hipótesis

Aunque aún no son claros los mecanismos por los cuales el *Au* es incorporado a la pirita, no hay evidencia que demuestre que la distribución alternada de elementos, revelados en la zonación a través de bandas concéntricas generadas principalmente por diferencias en los contenidos de *As*, posea relación con los contenidos de oro de manera local; pero existe evidencia que respalda que a nivel partícula, sí existe una relación positiva entre *Au*/*As*.

Basados en lo anterior, sería posible observar mediante la caracterización por MEB de un concentrado bulk, las zonaciones internas debido al ligero incremento del NAP y que éste sea un medio por el cual se pueda identificar a estas piritas ricas en arsénico como piritas auríferas, diferenciándolo de pirita pura (pobre en zonaciones de arsénico) y así clasificarlo como pirita aurífera con contenido de oro en solución sólida y como nano inclusión, y que esto pueda ser comprobado a través de una lixiviación selectiva en el cual una etapa de lixiviación diseñada para la oxidación del mineral pirita comprobaría así la presencia del metal Au en solución sólida dentro de esta fase .

Justificación.

La pirita en minería es considerada mayormente como ganga mineral, siendo uno de los sulfuros metálicos más abundantes en una cabeza de mineral, la cual es normalmente enviada junto con el resto de la ganga a los depósitos de jales; sin embargo, podría haber pérdidas importantes de oro, si antes no se determina su composición mineralógica por caracterización y análisis químico. En ocasiones resulta difícil determinar el estado mineralógico del oro, lo cual podría estar asociado a que éste se trata de "*oro invisible*" asociado a las llamadas piritas auríferas, por lo que al desechar estas piritas junto con los valores de *Au* estaría desaprovechándose metal.

Aunque no es reciente la investigación de este fenómeno, la evidencia y literatura acerca de este tema es limitada debido a que se requieren técnicas de caracterizaciones especializadas y costosas, pero que tienen como característica una sensibilidad y límites de detección altos, lo que permite identificar minerales con "*oro invisible*". Aunado a lo anterior, y ante la carencia de especialistas en el tema que atiendan estas necesidades en la industria, prácticamente no hay acceso a este tipo de estudios. Para el caso de la técnica de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), se pueden obtener mapeos de alta sensibilidad por oro en partículas de pirita; sin embargo, esta técnica es poco disponible y costosa, por lo que no es atractiva a nivel industrial.

La justificación de este proyecto de investigación estriba en establecer una metodología de identificación de piritas con contenido de *Au* en solución sólida o nanopartículas, usando métodos analíticos convencionales rentables a nivel laboratorio, los cuales deberán complementarse mediante estudios comprobatorios de lixiviación selectiva, así como contribuir a establecer bases para futuras investigaciones y proyectos que conlleven a un mayor entendimiento para abordar los casos en donde se presente "*oro invisible*" en piritas.

Objetivo general.

Caracterizar, evaluar y analizar mediante el uso de MEB-BSE-EDS las propiedades texturales presentes en partículas de pirita y a través de las variaciones en los contenidos de *As* en solución sólida para poder identificar piritas auríferas con contenidos de *Au* invisible y determinar si el metal se encuentra como solución sólida y/o nano inclusión con ayuda de la ecuación del límite de solubilidad establecida por Reich et al. (2005), con el fin de confirmar si existe una relación positiva entre estos dos elementos a nivel partícula.

Metas.

I. Evaluar dos yacimientos diferentes para identificar pirita con dos diferentes grados de contenido de arsénico (pirita arsenical de grado alto (8% wt), y pirita arsenical baja en As como muestra complementaria. (8% wt)).

II. Identificar contenidos de *Au* en las muestras obtenidas y descartar la presencia *de Au* visible en piritas mediante estudios de caracterización global.

III. Obtener concentrados de pirita que permitan un estudio complementario centrado a este sulfuro en específico mediante el diseño ejecución de un esquema de flotación a nivel laboratorio.

IV. Caracterizar mediante MEB partículas de pirita para identificar zonaciones ricas en *As* en modo BSE y microanálisis cuantitativos para determinar sus contenidos de arsénico.

V. Cuantificar el contenido de *Au* total en las partículas mediante la destrucción de sulfuros de muestras de pirita.

1.- Aspectos geológicos de yacimientos, texturales, mecanismos de transporte y beneficio relacionados a la pirita aurífera

1.1 Yacimientos epitermales de *Au*

Los yacimientos epitermales de *Au* están definidos por su formación de baja a moderada temperatura y presión, los cuales son originados a partir de disoluciones hidrotermales de baja salinidad y aunque mayoritariamente se encuentran en rocas volcánicas y claramente relacionadas con actividad vulcanoplutónica, algunos ocurren también en rocas sedimentarias. Estos yacimientos pueden formarse a profundidades que van desde la superficie "*hot springs*" hasta 1.5 km, aproximadamente, presentándose en filones, "*stokworks*" y diseminados.

Esto debido a la perdida de H_2S durante la ebullición, el cual origina un incremento de la actividad de S^{2-} y HS^- en la solución residual que conduce a una mayor disolución del *Au* y su transporte por el ion complejo sulfuro.

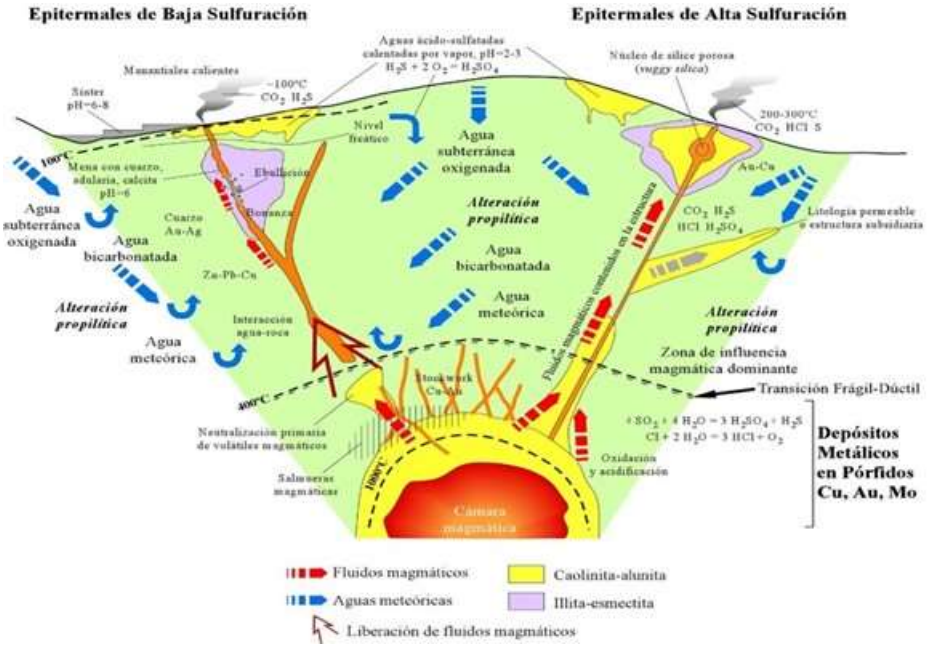

Figura 1. Formación de yacimientos epitermales de baja y alta sulfuración. En los cuales se encuentra el yacimiento tipo Carlin.

Las características para la formación de minerales preciosos en yacimientos epitermales propuestas por Berger y Eimon (1982) son las siguientes:

- Profundidad de emplazamiento hasta 1000 m de profundidad.

- La temperatura de formación entre 50 - 300°C.
- Morfología en filones, *stokworks*, diseminaciones y reemplazos.
- Texturas de relleno de espacios huecos, crustificaciones, bandeados coloformes, peines y brechificaciones.
- Asociación mineral *Au, Ag(Sb, As), (Pb, Cu, Zn).*
- Alteraciones posibles: silificación, argilización, sericitación, adularización, propilización.

Igualmente Gumiel (1988) propuso la siguiente tipología para los minerales formados próximos a la superficie:

- Los yacimientos de *Au*, *Ag* y metales base (*Cu*, *Pb*, *Zn*) están conectados con el desarrollo de calderas.
- Yacimientos fumarolicos de *Au*, *Ag*, *Sb*, *Hg* y *As*.
- Los yacimientos de transición entre sistemas de alteración de alta alúmina-oro y pórfidos auríferos.
- Yacimientos de "*oro invisible*" diseminado en rocas carbonatadas tipo "*Carlin*".
- Yacimientos de pórfidos de *Cu, Mo±Au*.

1.1.1 Yacimiento tipo Carlin

Estos yacimientos llamados de "*oro invisible*" son un subtipo de los yacimientos epitermales, en donde los valores son de grano fino que sólo aparecen en ensaye químico. Estos valores se encuentran diseminados en rocas calcáreas y carbonáceas, en capas delgadas de carácter arcilloso a limoso y en relación con estructuras falladas regionales y actividad intrusiva de rocas de finales del Mesozoico al Terciario, y puede haber cabalgaduras y abundante fracturamiento, además de combamiento a manera de domo.

La mineralización se aloja en porciones silificadas como jasperoide. Aunque el jasperoide ocurre dentro, arriba o por debajo de la porción mineralizada como se muestra en la Figura 2, ese material es anómalo en contenidos de oro, antimonio, arsénico, mercurio y bario. Las rocas calcáreas encajonantes pueden contener hasta 0.5% de carbón en peso, la cual es

materia orgánica a veces considerada como hidrocarburo. En estos depósitos se puede encontrar rejalgar, oropimente y pirita.

Se cree que los fluidos mineralizadores fueron ricos en CO_2 y H_2S, los cuales se mezclaron con las aguas subterráneas frías, sulfidizantes y oxidantes.

En el proceso mineralizador la temperatura se elevó hasta los 300°C hacia el final del proceso, se suscitó la ebullición que volatilizó H_2O, CO_2 y H_2S, aumentando la salinidad hasta 15% generando H_2SO_4, esto trajo otra etapa de lixiviación ácida y oxidación (Vázquez Guzman, 2012).

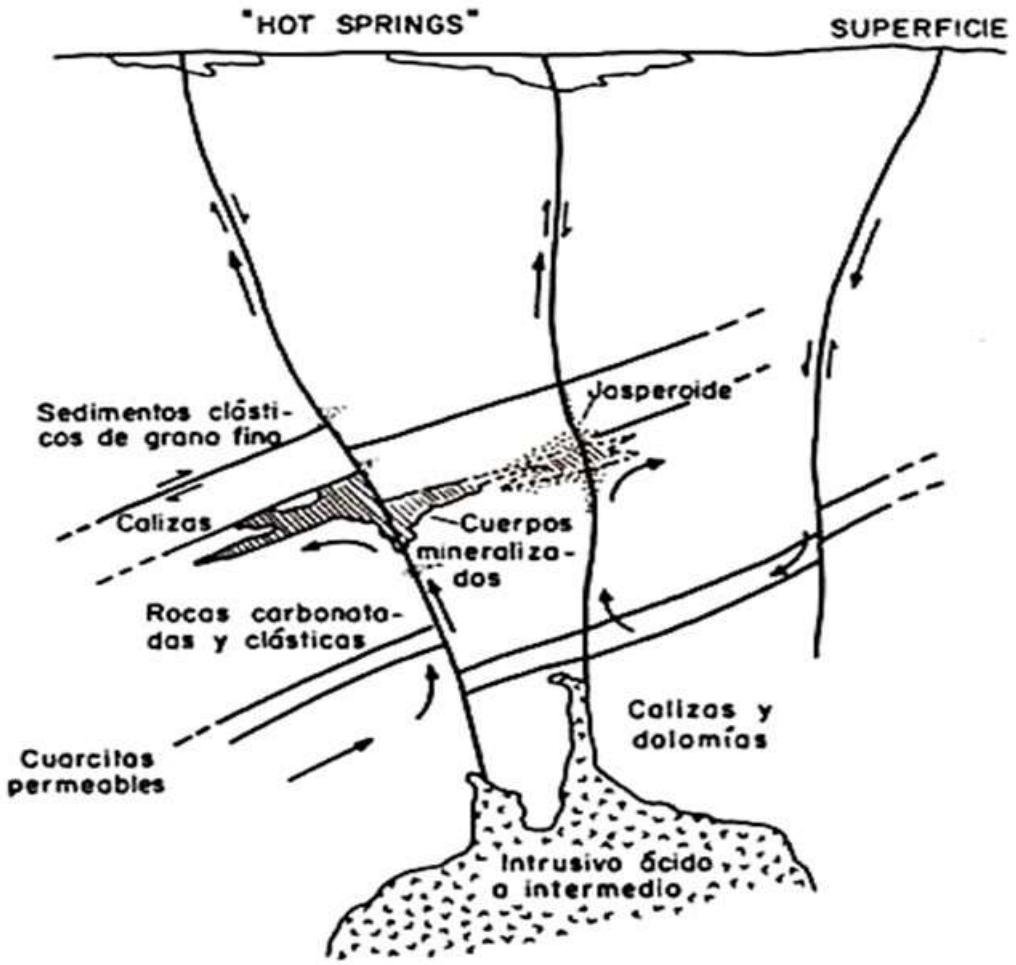

Figura 2. Formación de yacimiento epitelial de Au (Carling) Gutiérrez y Orozco Villaseñor (2002)

1.2 Mina la Guitarra (Temascaltepec Estado De México)

La Guitarra es una zona ubicada en la parte norte de la Sierra Madre del Sur aproximadamente a 50 km en línea recta al OSO de la ciudad de Toluca (figura 5). La región se compone de rocas de composición andesítica y basalto-andesítica pertenecientes al Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (figura 3) sobrepuesto a las rocas félsicas intermediarias del Eoceno Gomez-Tuena,(2005). Las rocas de mayor antigüedad provienentes del Mesozoico están compuestas de esquistos, pizarras y rocas volcánicas intrusionadas por rocas de edad terciaria Elías-herrera et al., (2005) El área fue mineralizada debido a las perturbaciones volcánicas del Mioceno tardío (figura 4).

El núcleo del distrito es un cinturón mineralizado de 15 km de largo y al menos 4 km de ancho, los cuales contienen cientos de vetas epitermales documentadas. La mineralización está alojada en estas vetas en cuerpos minerales de composición de cuarzo-monzonita. La mineralización de la plata y el oro es producto de un largo sistema hidrotermal de baja sulfuración. El grado de mineralización es controlado estructuralmente, y varía en tamaño de venas estrechas de alto grado de mineralización a zonas de mayor tonelaje que van hasta los 70 m de ancho.

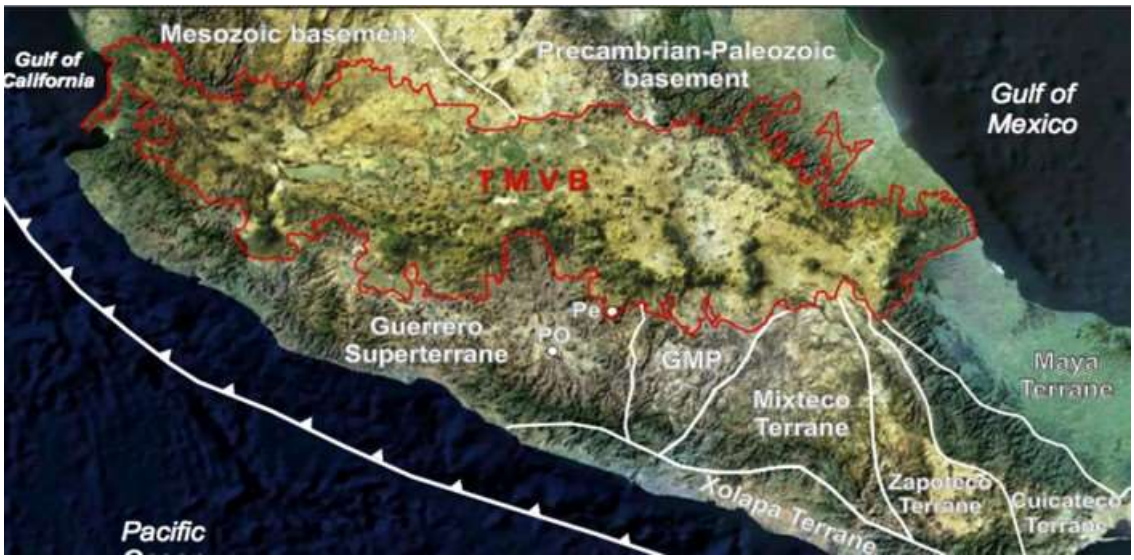

Figura 3. Imagen de satélite mostrando el CVTM (línea en rojo) y los terrenos que conforman su basamento. GMP = Plataforma Guerrero-Morelos. Tomado de Ferrari et al. (2011)

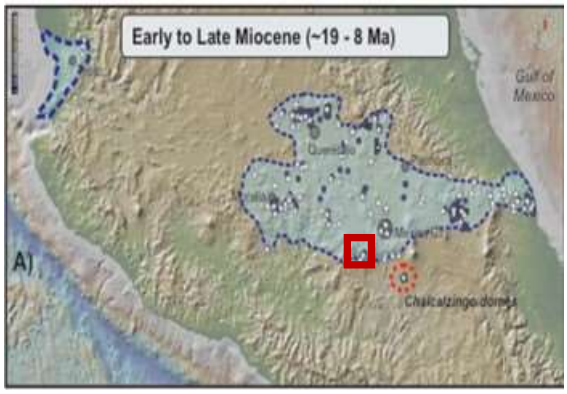

Figura 4. Imagen de satélite mostrando el CVTM (línea en rojo) y los terrenos que conforman su basamento. GMP = Plataforma Guerrero-Morelos. Tomado de Ferrari et al. (2011)

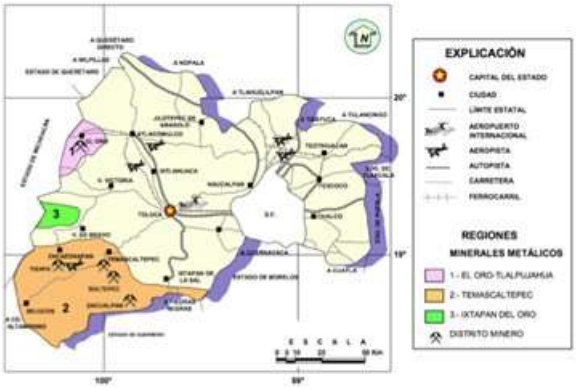

Figura 5. Localización de Temascaltepec, lugar donde se encuentra la mina La Guitarra.

1.3 Clasificación de pirita según su textura y composición química

Una de las formas en las que se clasifica la pirita está basada en su textura, de las cuales se han identificado tres Hazarika, et. al., (2013):

La primera de ellas es la clasificación de pirita como agregado de grano fino, la cual probablemente se trata de pirita de forma framboidal recristalizada.

La segunda corresponde a piritas euhedrales, las cuales presentan como característica una superficie lisa y sus límites de grano bien definidos, que pueden estar formados por recristalización durante la diagénesis en procesos metamórficos tempranos.

La tercera es aquella pirita con ocurrencia como agregados policristalinos. Estos pueden ser interpretados durante un proceso de cizallamiento, y que puede haberse formado por la disolución o re-precipitación durante procesos metamórfico.

También existe una clasificación en la cual se identifican química y texturalmente cuatro tipos:

Pirita I: Es la primera generación de piritas de diagénesis temprana que constan de agregados muy finos, los cuales posiblemente corresponden a pirita framboidal de recristalizado sedimentario. Este tipo presenta contenidos bajos de *Co,* entre 240-480 ppm de *As,* y alta concentración de oro (figura 6. 180-270 ppm).

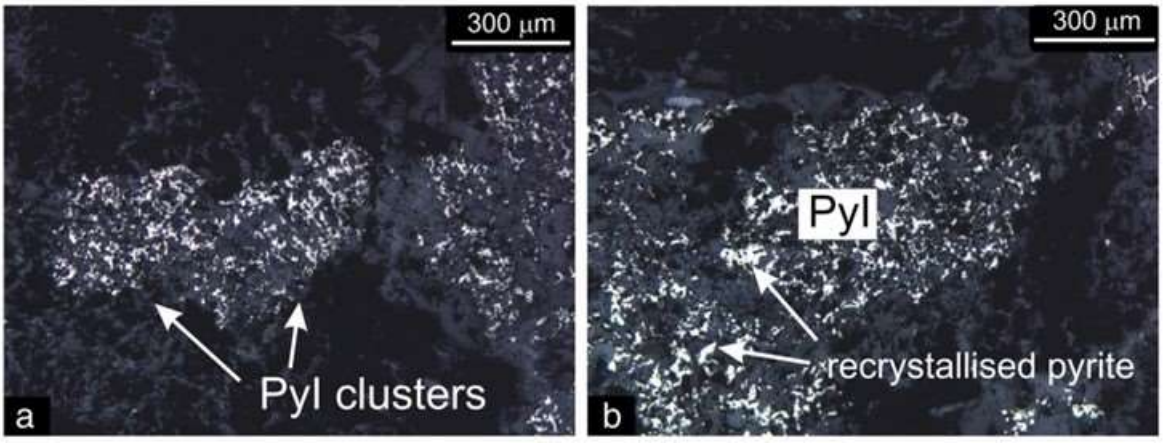

Figura 6. Micrografías electrónicas de pirita I de textura framboidal(Hazarika et al., 2013).

Pirita II: Este es el tipo más común de pirita, la cual se caracteriza por los relativamente contenidos bajos de *Co* (350-2020ppm), *Ni* (140-2650ppm), moderado de *As* (1041-6300ppm), y puede presentar inclusiones de varios sulfuros como esfalerita y galena. Las concentraciones de oro son mayores a los 450 ppm. Este tipo de pirita es la que contiene elementos traza en cantidades mayores; según los estudios de Deditius et al. (2011), la mayor parte de estos elementos traza se encuentran como nanopartículas en las zonas porosas de la superficie de la pirita (figura 7.).

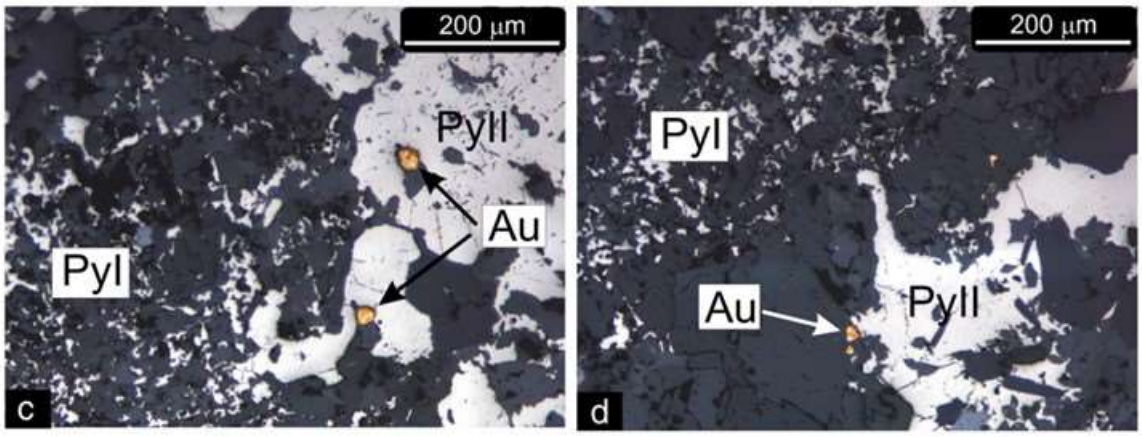

Figura 7. Micrografías de pirita I y II donde se denota la diferencia entre tamaños y textura(Hazarika et al., 2013).

Pirita III: Este es el tipo de pirita menos común; se llega a observar como sobrecrecimiento en piritas II con contenidos moderados de *Co* (363 a 3410 ppm), y concentraciones altas de *Ni* (400-13670 ppm), así como contenidos de *Au* por debajo de los 330 ppm.

Pirita IV: Esta es la última generación de piritas y ocurre como agregados policristalinos que sobrecrecen y reemplazan a la pirita II y III. Este tipo de piritas por lo general son ricas en *Co* (350-22620 ppm) y *As* (1020-22120 ppm), reportando hasta 500 ppm de *Au*, pero presentándose en este tipo de pirita el oro como *Au* visible.

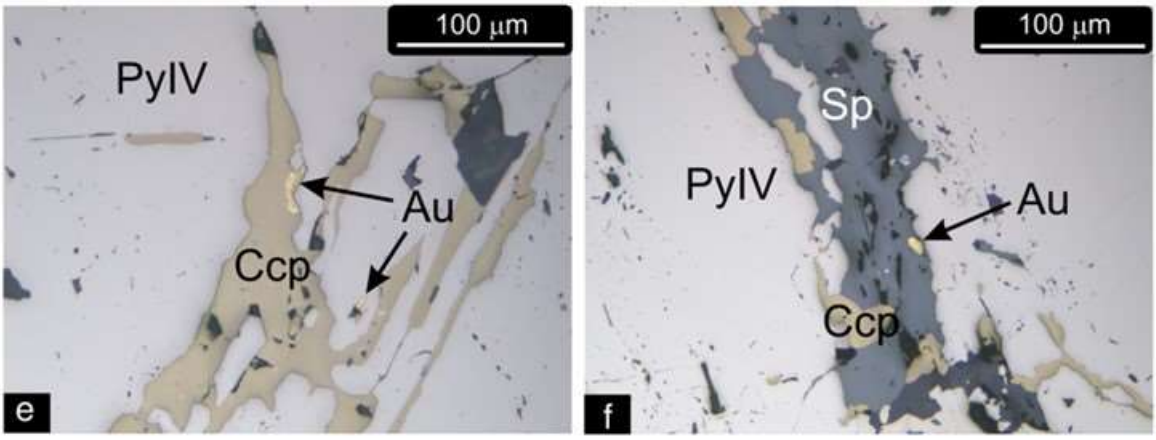

Figura 8. Micrografías de pirita IV, exhibiendo la superficie lisa debido a su textura ehuedral (Hazarika et al., 2013).

1.4 Mecanismos de sustitución y solubilidad de *Au* en pirita.

El Au comúnmente se encuentra asociado a sulfuros, especialmente en sulfuros de hierro como la pirita (FeS_2), siendo ésta la fase mineral en la que se centra esta investigación, y en la que se ha encontrado presencia de "*Au* invisible", ya sea como solución sólida en puntos de la red cristalina o como nanopartículas en la pirita (Boyle, 1979). Existe evidencia sobre pirita no arsenical o pirita pura, que demuestra que la solubilidad de oro corresponde a tan sólo a algunas partes por millón. Investigadores como Tauson (1999) lograron obtener una solubilidad de 1~3 ppm de *Au* en pirita a 500°C y 1 kbar. Por otro lado, la pirita que contiene *As* como elemento traza, puede contener valores por encima de los 100 ppm de *Au* (Cook y Chryssoulis, 1990). En el caso de la arsenopirita (*FeAsS*) se ha encontrado un mayor contenido de oro que en la pirita arsenical (Maddox, et. al., 1998), por lo que se tiene evidencia de una correlación relativa entre el arsénico y el oro, en caso de sustitución de oro en la red cristalina de la pirita arsenical (Iiaoa & Fleet, 1993).

1.4.1. Mecanismos de sustitución de Au en solución solida de pirita.

Varios mecanismos para la incorporación de *Au* en solución sólida con la pirita, qué lugares ocupa dentro de la red cristalina y el estado de oxidación en el que se encuentra, han sido propuestos.

Boyle (1979) menciona la posibilidad de que átomos de *Au* sustituyan a átomos de *Fe* en la red cristalina basándose en que elradio del Fe(II) en el enlace covalente dentro del octaedro de la pirita es de 1.23 Å, y el del *Au* en austibita (Au_2Sb_3), que es un mineral isoestructural con la pirita, es de 1.4 Å; también tiene un radio covalente similar al del arsénico (1.23 Å) lo cual apoya la hipótesis de que tanto *As* como *Au* sustituyen el *Fe* dentro de la red cristalina. Por otra parte, el *Au* forma tres sulfuros artificiales inestables como *AuS*, Au_2S y Au_2S_3, lo que indica que puede estar enlazado con el *S* que, aunque débil, es posible.

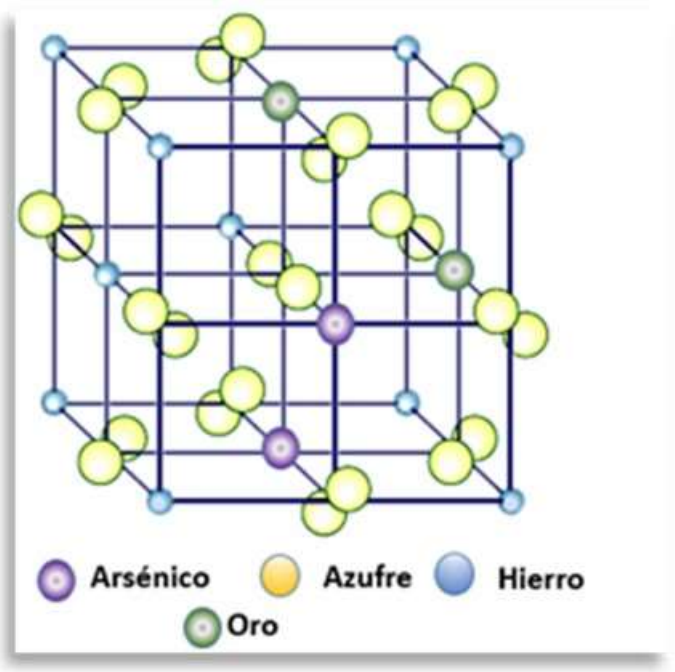

Figura 9. Representación de arreglo cristalino de pirita aurífera según Boyle, (1979)

Arehart, et. al., en 1993 propusieron que, debido a la correlación entre *Au* y *As*, ocurre una sustitución acoplada de ambos elementos dentro de la estructura cristalina de la pirita. Dicha sustitución es que por cada dos átomos de *Fe* existen un átomo de *Au* y un átomo de *As*, la cual es expresada como $(Au^{+3}_{0.5}, As^{+}_{0.5})S_2$. El otro mecanismo considerado es la sustitución acoplada de sólo *Au* por *Fe* y otra igual de *As* por *S*, expresada como $(Au^{+3}_{x},Fe^{2+}_{1-x})([AsS^{-3}]_x,[S^{2-}_2]_{1-x})$.

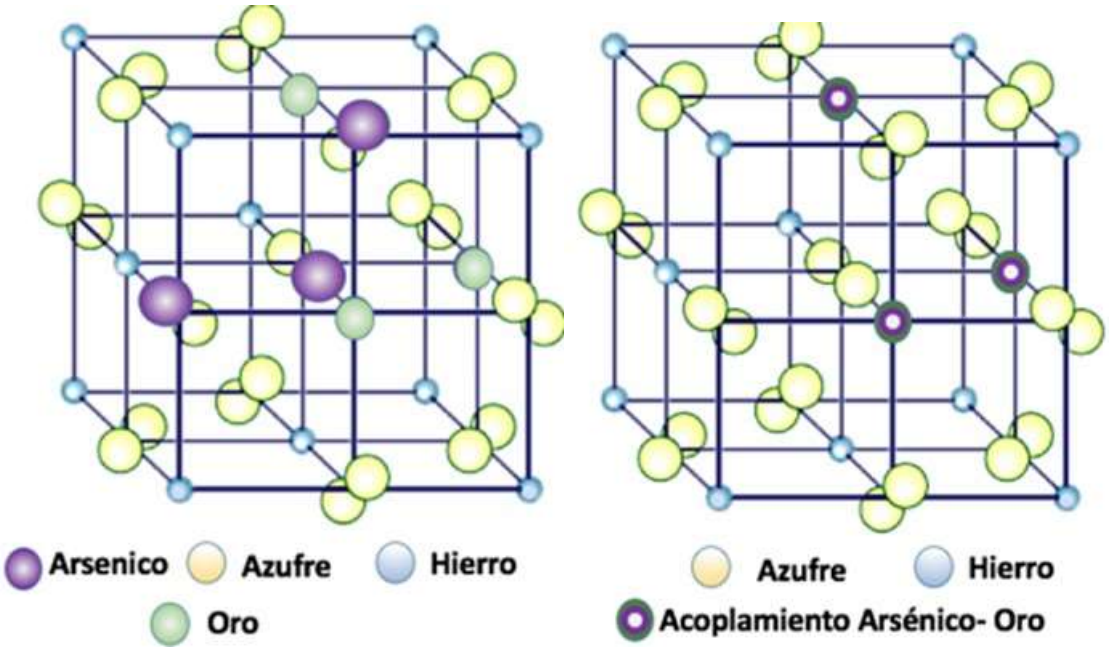

Figura 10. Representación de arreglo cristalino de pirita aurífera según Arehart et al. (1993)

Chouinard, et. al. (2005) han detectado *Ag*, *As*, *Se*, *Te*, *Au*, y *Cu* en solución sólida dentro de pirita, a través de imágenes de electrones retrodispersados, de SIMS y análisis cuantitativos. Realizaron mapeos por diferentes elementos sobre las micrografías de partículas de pirita como se observa en la Figura 11 donde se muestra que la distribución de los elementos traza se daban en zonas específicas en la cual el *Au* sólo tenía correlación local con *As*, puesto que el mapeo superficial de partículas (figura10) reveló la presencia de *Au* solo en algunas zonas de las áreas ricas en *As*, por otro lado el *Au* mostraba mayormente asociado a las zonas ricas en *Cu*, y en el caso del *S* una correlación más fuerte con *Se*. Por otra parte las zonas ricas en *As* mostraron mayor coincidencia con contenidos de *Ag*, y con *Te* en menor medida. En el caso de la asociación de *Au* con *Cu*, los autores comentan que es probable que haya entrado a la estructura de la pirita como una sustitución en par en la forma de $(Au^{3+}_{0.5}Cu^{+}_{0.5})S_2$, y cuya estructura remplaza al átomo de Fe^{2+}, tomando en cuenta que Au^{3+} y Cu^{+} tienen un radio iónico de 99 y 91 pm respectivamente, remplazando a dos átomos de Fe^{2+} acorde con la siguiente reacción: Au^{3+}(99 pm) + Cu^{+}(91 pm)$\Leftrightarrow 2Fe^{2+}$ (150pm).

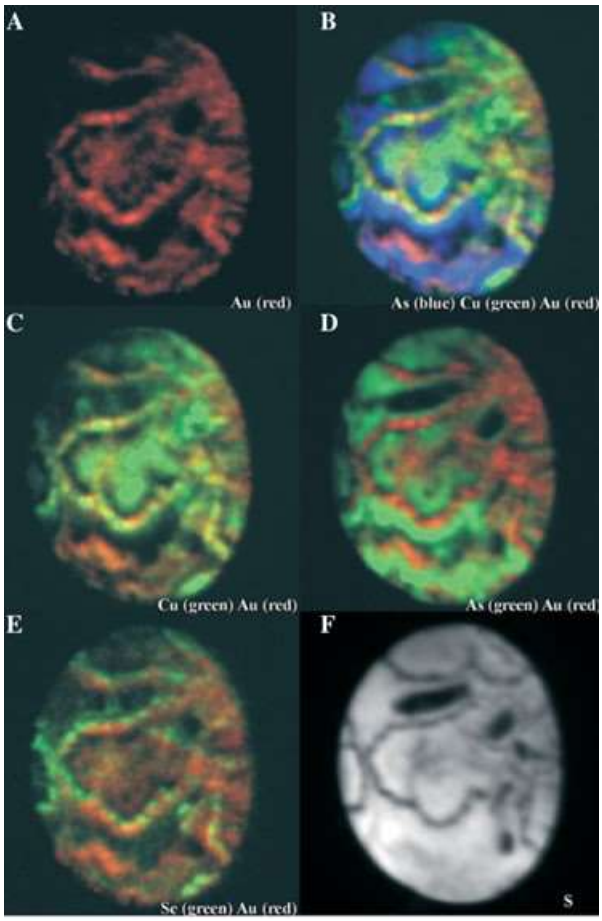

Figura 11. Mapeos por elementos de una partícula de pirita mediante microscopia SIMS. A) mapeo de elemento Au. B) Mapeo por elementos As, Au y Cu. C) Mapeo por elementos Cu y Au. D) Mapeo por elementos As y Au. E) Mapeo por elementos Se y Au. F) Mapeos por elemento S. (Chouinard et al., 2005).

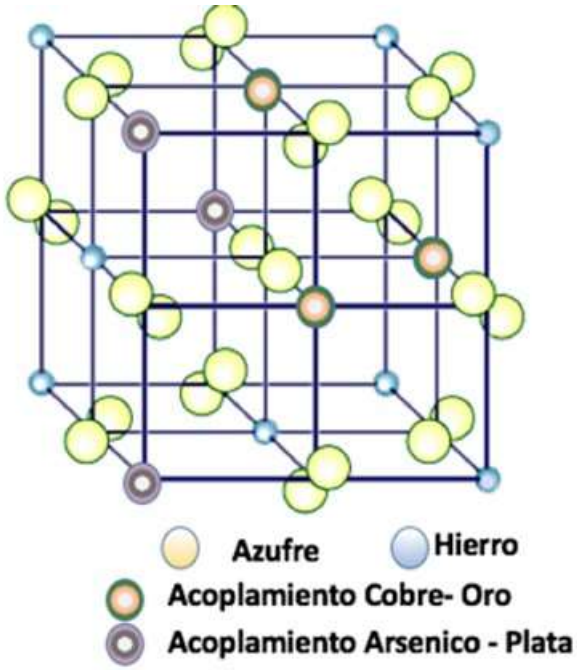

Figura 12. Representación de arreglo cristalino de pirita aurífera según Chouinard et al. (2005)

1.4.2 Limite de solubilidad Au

Reich et al. (2005) determinaron mediante SIMS y EMPA el límite de solubilidad de *Au* en pirita arsenical, definido por el contenido de *As*. Dicho límite identificaría la presencia de *Au*; si se encuentra sustituyendo a un átomo dentro de la red cristalina o como nanoinclusiones de *Au* en las porosidades de la pirita arsenical, esto apoyándose en el trabajo de Alenik et al. (2004) donde se propuso que la formación de *Au* como nanopartícula es por haber excedido el límite de solubilidad del *Au* con respecto a la cantidad de arsénico dentro de la partícula como solución sólida. Reich et al., (2005) Basados en la evidencia analítica obtenida de sus propios estudios, y con el soporte de trabajos anteriores, proponen que el límite de solubilidad puede expresarse y aproximarse de acuerdo con la siguiente ecuación lineal:

$$C_{Au} = .02 \cdot C_{As} + 4 \times 10^{-5}.$$

Donde C_{Au} y C_{As} son las concentraciones en % de *Au* y *As* respectivamente; la pendiente de 0.02 está dada por la limitante del radio molar *Au/As*, dónde 1 átomo de *Au* es relacionado con 50 átomos de *As*. La constante 4×10^{-5} hace referencia a los 1.5 ppm de *Au* registrados por V. L. Tauson, 1998, como el máximo contenido admisible de *Au* en solución sólida dentro de la pirita libre de arsénico ($C_{As} = 0$).

Como conclusión de su trabajo, Reich et al., (2005) reportaron la posibilidad de que todo contenido de oro que esté por debajo de la línea del límite de solubilidad, está en solución sólida dentro de la red cristalina de la pirita, en cambio si el contenido de *Au* supera la concentración determinada por el límite de solubilidad, está como nanopartículas de Au^0 .

En la figura 13 se muestra una gráfica dividida por una línea que representa el límite de solubilidad, los puntos son los contenidos de *Au* y *As* de partículas analizadas por diferentes técnicas de caracterización, donde todos los puntos ubicados por encima del límite son nanoinclusiones de Au metálico, y las partículas por debajo del límite representan Au^{+1} en solución sólida .

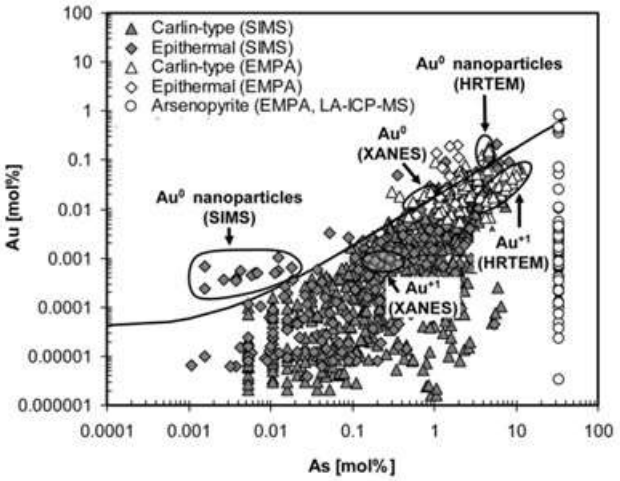

Figura 13. Recopilación de datos de Piritas aurífera sometidos a el límite de solubilidad por Reich et al. (2005)

1.5. Métodos de caracterización y de beneficio usados en pirita aurífera.1.5.1. Métodos de caracterización empleados en la identificación de Au invisible

MOP- Microscopía óptica de luz polarizada

L.J. Cabri, Chryssoulis, & et. al., (1989) determinaron que no es posible detectar por microscopía óptica patrones texturales en partículas de pirita o arsenopirita que permitan relacionarlos con la presencia de "*oro invisible*".

MEB- Microscopía Electrónica de Barrido

L.J. Cabri et al. (1989) encontraron características texturales en arsenopirita por MEB con un detector de BSE, las cuales fueron identificadas como zonaciones y que son debidas a variaciones en la relación As:S; para determinar esto sometieron siete partículas previamente analizadas por SIMS y escogidas por sus valores altos de *Au*. Las partículas fueron nuevamente pulidas y colocadas en superficies no afectadas por los daños ocasionados por SIMS.

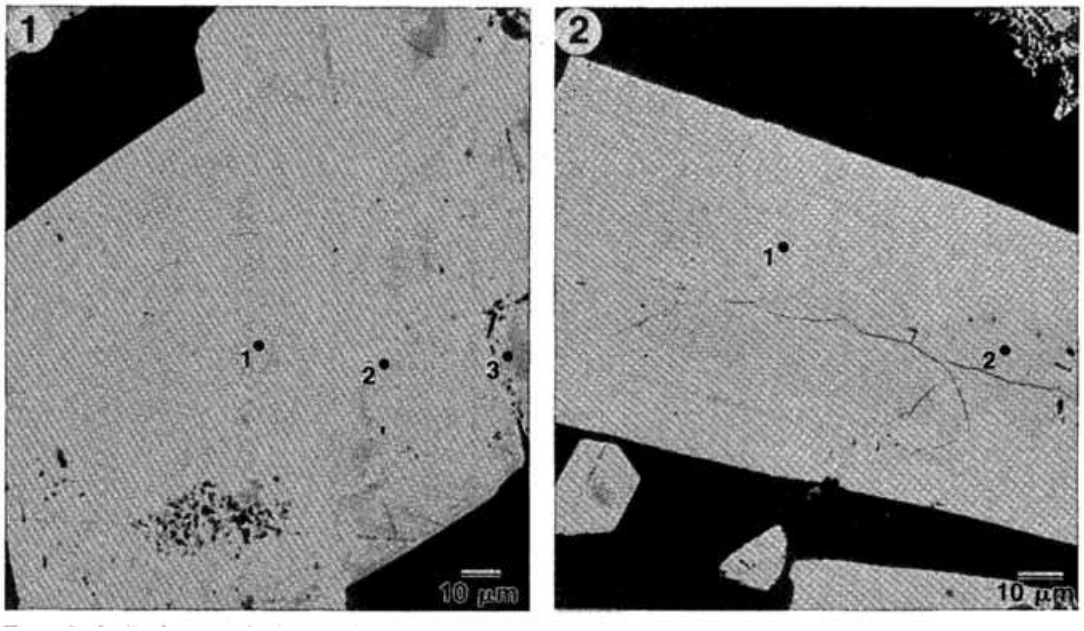

Figura 14. Microscopia que muestra zonaciones en partículas de arsenopirita, las zonas más brillantes son las zonas más ricas en As. (Cabri et al., 1989)

EDS- Espectrometría de energía dispersa

Cook & Chryssoulis (1990) utilizando un EMPA acoplado con EDS a condiciones de 15 kV y una corriente de 25 μA, determinaron las concentraciones de *As* en partículas de pirita. Posteriormente las mismas partículas fueron analizadas por SIMS para determinar los contenidos de *Au* y encontraron que las partículas con mayores contenidos de *As* mostraban más contenido de *Au*.

BSE- Electrones retrodispersados

Arehart et al. (1993) emplearon MEB ajustado para maximizar las diferencias composicionales entre varias fases de sulfuros de acuerdo a su número atómico promedio (NAP), con la finalidad de identificar aquellas zonas de pirita ricas en *As* y zonas pobres en *As*; se encontró que las áreas oscuras correspondían a mineral de silicatos o a la misma resina epóxica usada para colocar la muestra, y que las áreas de tonalidad gris oscuro representaban áreas pobres en *As* o pirita pura; mientras más clara era la zona se observó que el contenido de *As* se incrementaba.

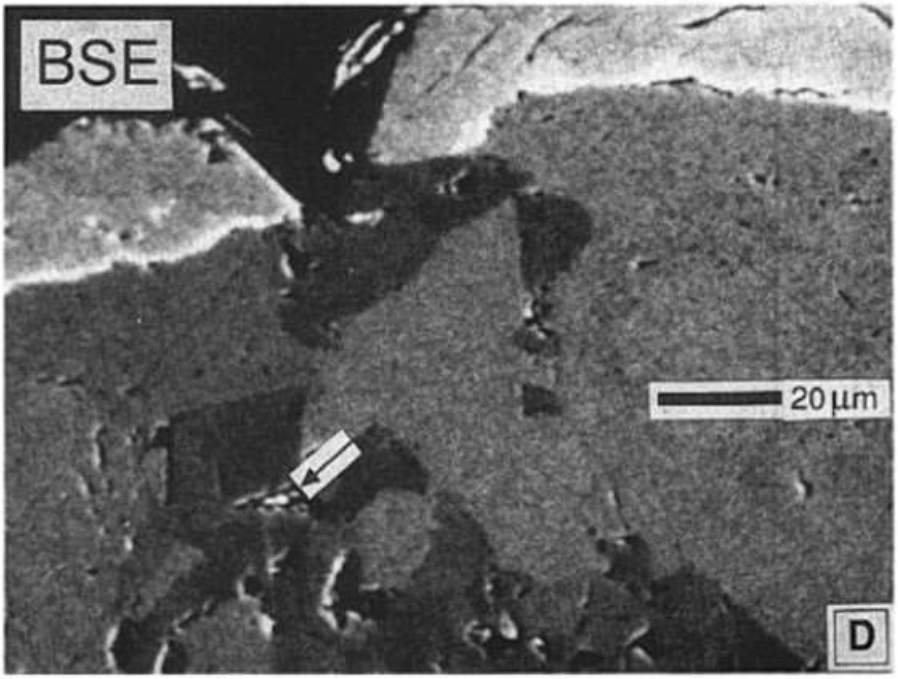

Figura 15. Microscopia por BSE donde las zonas oscuras corresponden a silicatos, las grises a pirita pura y las claras a pirita rica en arsénico.(Arehart et al., 1993)

EMPA- Microsonda de electrones

L.J. Cabri et al. (1989) de la misma manera que prepararon partículas de pirita para ser analizadas por BSE, analizaron también varias partículas de arsenopirita por EMPA, obteniendo contenidos de *As* y *Au* en los que no se observó una relación aparente entre *Au*/*A*s, no obstante, detectaron que se requiere un mínimo de 43 % wt de As para contener 0.035 % wt de Au.

Reich et al. (2005) utilizaron también esta técnica para determinar contenidos de *Au* en partículas de pirita aurífera; puesto que el tamaño del haz de electrones tiene un límite de detección de 2 µm, lo utilizaron para establecer los contenidos de *Au* en los sobrecrecimientos. A partir de 250 análisis, sólo se tomaron en cuenta 78 (los más representativos), para los cuales fue posible analizar 97 % wt del sobrecrecimiento identificado en las partículas de pirita, en el cual se determinaron contenidos de oro de un máximo de 9,250 ppm y un mínimo de 240 ppm. Mismos sobrecrecimientos fueron analizados para la cuantificación de As en el cual se determinó el valor máximo de 19.76 %wt y un mínimo de 1.09 %wt. También se contabilizaron los contenidos de otros elementos traza, así como el contenido de *Fe* y *S* (elementos principales), en los cuales se encontró una relación negativa entre los elementos de *S* y *As*; en el caso del *Fe* y *Au* no se encontró una relación.

XANES- Espectroscopía de rayos X

Simon et al. (1999) utilizaron esta técnica para analizar partículas de pirita con el fin de identificar el Au^{+1} dentro de la red cristalina y en su forma metálica como nanoinclusión. Compararon las espectrometrías estándar de oro metálico para encontrar la presencia de Au^0 y otros estándares para identificación de su forma en la red, $Au^{1+}{}_2S$, $Na_3[Au^{1+}(S_2O_3)_2]$, $[Au^{1+}(PPh_2Me)_4]PF_6$, y $NaAu^{3+}Cl_4$. Después de realizar las espectrometrías y compararlas con los estándares, sugieren que un pico identificado cerca de 11,922 eV en una de sus muestras de pirita arsenical, representaba Au^{1+}. En otro análisis identificaron dos picos pequeños localizados a 11,946 y 11,969 eV, los cuales son característicos de Au^0 metálico de magnitudes de 10 Å (Elder y Eidisen , 1999). Mediante esta técnica no fue posible detectar Au^{3+} por el hecho de que el Au(III) tiene energía más baja debido a la transición 2d-5d dado que el Au^0 y Au^{1+} tienen lleno el orbital 5d (Elder y Eidisen, 1987).

HRTEM- Microscopía Electrónica de Transmisión

Alenik et al. (2004) caracterizaron exitosamente nanoinclusiones de "*oro invisible*" de magnitudes de 1-10 nm con morfologías de subhedral a anhedral y rodeadas de una matriz de pirita arsenical. Al indexar la franja de coordenadas bidimensionales en las microscopias del HRTEM de las partículas de piritas, se confirmó que las nanopartículas contaban con la estructura elemental de *Au*.

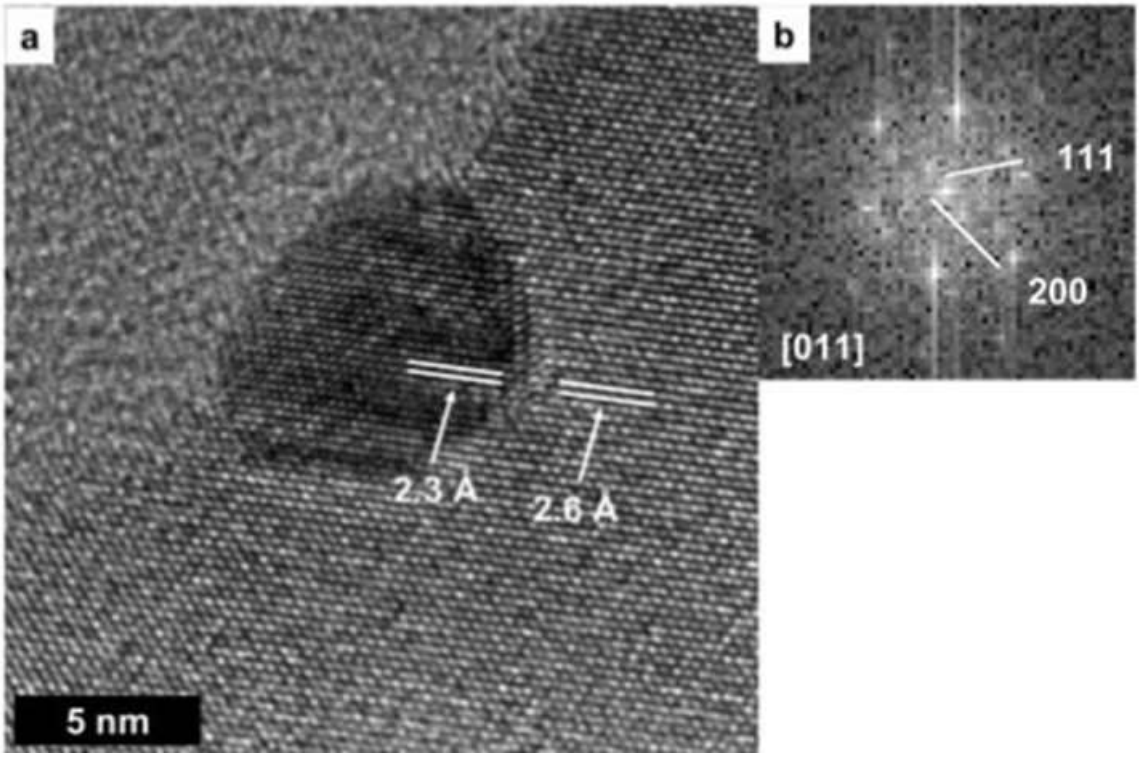

Figura 16. Microscopia HRTEM de una nanopartícula de Au rodeada de una matriz parcialmente de un sulfuro de hierro rico en As.(Alenik et al., 2004)

SIMS- Espectrometría de masas de iones secundarios

Cabri, et. al., (1989)analizaron 44 partículas de arsenopirita con rangos de 0.4 a 912 ppm de contenido de Au, denominándola la especie mineral con mayor contenido de "*oro invisible*". Por otro lado, (Chryssoulis, 1989) denominó a la pirita arsenical como la segunda especie mineral portadora de "*oro invisible*" con un promedio de 26.2 ppm.

Cook y Chryssoulis (1990) analizaron partículas de sulfuros comunes, y en el caso de la pirita las concentraciones de "*oro invisible*" fueron alrededor de 100 ppm, lo cual está en contradicción con lo esperado dado que las concentraciones en pirita son generalmente menores. Los altos contenidos de "*oro invisible*", que sobrepasaban el límite de solubilidad establecido por(Reich et al. (2005), fueron detectados en casos aislados de pirita provenientes de Canadian Shield; no obstante, en la mayoría de las partículas donde se identificaron dos tipos de pirita (ehuedral y de grano fino con porosidades), se encontró una relación con el contenido de *Au*, en el cual las partículas porosas de grano fino contenían una mayor cantidad de "*oro invisible*".

Arehart et al. (1993) utilizaron SIMS para obtener micrografías de mapeos de las partículas, observando diferencias entre contrastes de tonos. Determinaron la cantidad de masa del elemento de interés, el cual fue prioritariamente *Au, As, S* y *Fe*(figura 17) donde las zonas más claras presentan la mayor masa del elemento, y conforme la imagen se oscurece, corresponde a la carencia de masa del elemento analizado.

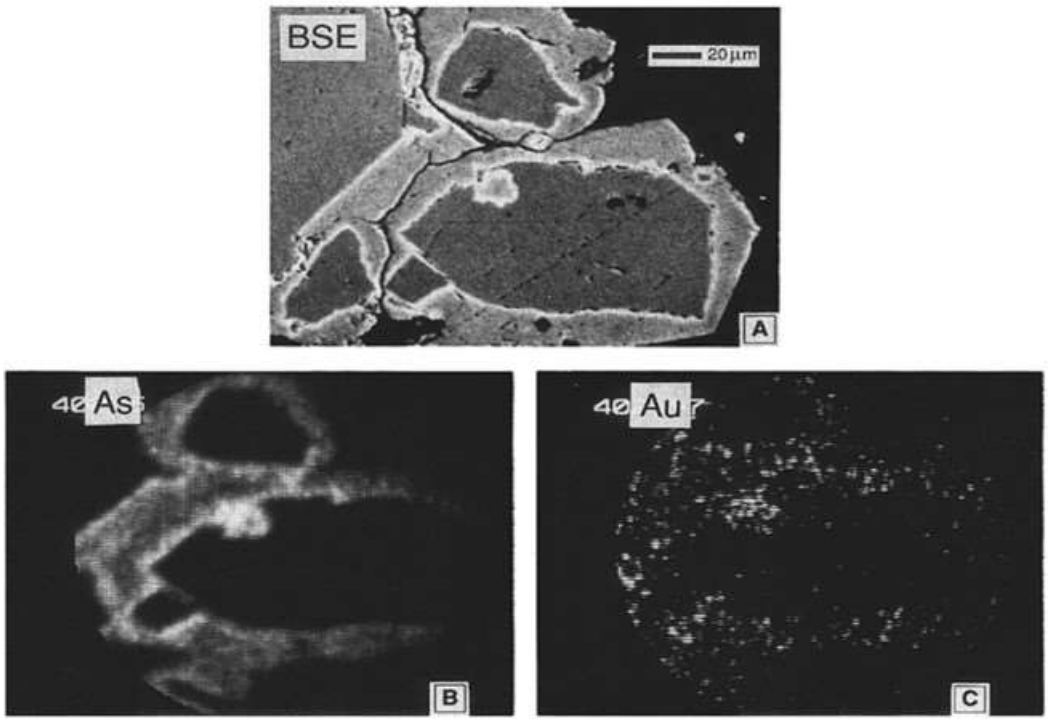

Figura 17. Microscopia por SIMS en el cual se mapea los elementos As y Au en sobrecrecimientos de pirita aurífera sobre pirita pura, donde las áreas grises corresponden a pirita pura, las más brillantes a pirita arsenical y las áreas oscuras corresponden a los silicatos (Arehart et al., 1993)

Simon, et. al.(1999) utilizaron SIMS, para medir las concentraciones de Au en partículas de pirita que presentaban sobrecrecimientos de pirita rica en arsénico, como se muestra en la Figura 17 en la cual el mapeo por elementos muestra presencia de Au en la zona de pirita rica en arsénico. Mediante las herramientas de cuantificación que posee el SIMS se obtuvieron concentraciones de *Au* en el rango de 2,392 ppm hasta un mínimo de 0.015 ppm, y contenido de *As* en rangos de 13.43 a 0.003 wt%.

1.5.2. Métodos de Beneficio de pirita aurífera y extracción de Au invisible

1.5.2.1. Flotación

La pirita es el sulfuro más común y generalmente es separado puesto que contiene varios elementos que son considerados como elementos "penados o castigados", tales como el arsénico. No obstante, la pirita puede contener concentraciones significativas de metales de valor como el "*oro invisible*", y además, de la presencia de otros metales de valor como *Cu*, *Pb* y *Zn* (Abraitis, Pattrick, & Vaughan, 2004).

La pirita es flotable naturalmente a pH ácido debido a la formación de superficies hidrofóbicas con déficit en hierro y azufre. A pH alcalino la flotabilidad decrece debido a la formación de hidróxidos

La flotación de pirita depende de variables tales como estructura, textura, elementos de traza y déficits en su estequiometria.

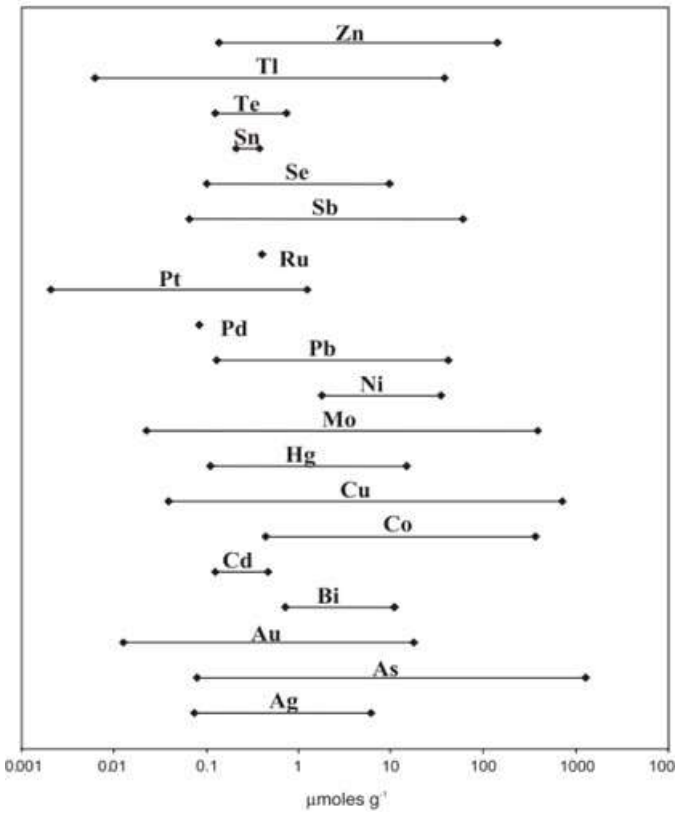

Figura 18. Concentraciones máximas y mínimas detectadas en partículas de pirita.(Abraitis et al., 2004)

La afectación de los elementos en solución sólida en la flotación de la pirita es debida a que al ser un mineral semiconductor tipo-n, facilita la reacción con el colector, sin embargo la presencia del elemento *As* como la impureza con mayor presencia Figura 18, convierte a la pirita en un semiconductor tipo-p debido a su capacidad receptora de electrones, generando así problemas con la oxidación de la superficie y por lo tanto en la recuperación de este mineral debido a su baja reacción con el colector.

Asimismo, la flotabilidad de la pirita depende tanto del origen de ésta, como de los procesos de extracción - molienda. La pirita puede estar asociada con carbón constituyendo complejos de carbón-sulfuro, por lo que es necesario eliminar esta pirita para evitar la posible generación de drenaje ácido en etapas posteriores.

1.5.2.2 Lixiviación.

Cianuración.

La cianuración es el método más utilizado para la obtención de valores de *Au*, donde mediante soluciones de cianuro el oro se acompleja una vez que es oxidado por el oxígeno contenido, y entonces es posible separarlo del mineral al que está asociado.

Cianuración de pirita

Marshden y Iain House (2009) mencionan que la mayoría de los sulfuros metálicos suelen descomponerse con facilidad en soluciones de cianuración alcalina, formando iones, óxidos de metales o complejos metálicos con los iones cianuro de la solución y muchas otras especies con contenido de azufre incluyendo los iones tiocianatos, sulfuros y tiosulfatos. Los sulfuros de hierro suelen ser más reactivos a la descomposición generada por el medio alcalino de una solución de cianuro que los óxidos y silicatos promoviendo la generación de iones complejos de hierro y cianuro y la formación de y diferentes especies formadas con azufre.

Ortiz en el 2008 identificó el 80 % de *Au* en el relave de una flotación *Cu-Ag*, cuya composición era principalmente sulfuros de hierro, planteando así una hipótesis de que el oro se encontraba asociado a las partículas de pirita y arsenopirita puesto que no identificaba oro libre. Por lo anterior, aplicó la cianuración a una muestra del relave que contenía según ensayes químicos una ley de *Au* de 3.4 g/ton, pero sólo se recuperó el 11%, por lo cual concluyó que esa cantidad de *Au* se encontraba como inclusiones en los sulfuros de hierro o como nanoinclusiones de Au^0, y el resto se encontraba como "*oro invisible*" dentro de la estructura cristalina de la pirita.

El oro se denomina como refractario cuando la recuperación de este metal por simple cianuración está por debajo de los niveles aceptados, de forma arbitraria se ha considerado que esto ocurre cuando el beneficio está por debajo de 80%.

Para esta investigación en minerales refractarios, se están considerando dos métodos de separación, los cuales se describen a continuación.

Lixiviación selectiva.

Esta lixiviación permite determinar a qué mineral está asociado el *Au*. Esta técnica propone una alternativa económica, simple y parcial. El proceso consiste en el lavado del mineral por cianuración para separar el posible oro que pudiera estar contenido, claro que esto excluirá el oro presente como inclusiones o nanoinclusiones encapsulado en partículas donde pudiera estar asociado. Posteriormente se somete a una lixiviación con un agente de mayor poder oxidativo, que el oxígeno, con algún ácido selectivo, para después en una segunda etapa de cianuración, extraer el *Au* liberado por la destrucción de la especie mineral en cuestión; ahora, el oro extraído puede ser analizado en la solución para determinar la cantidad de *Au* que estaba asociada al mineral de donde fue liberado.

Para adaptar y diseñar este método propuesto por Celep et al (2009), se presenta la siguiente tabla de reactivos para la lixiviación oxidativa selectiva (Tabla 1):

Tabla 1 reactivos propuestos para la lixiviación de diagnóstico (Celep et al., 2009)

Tratamiento	**Minerales para ser lixiviados**
NaCN	Oro
Na_2CO_3	Yeso y arsenatos
HCl	Calcita, Dolomita, Galena, Pirrotita
$HCl/SnCl_2$	Hematita, Calcita, Ferrita
H_2SO_4	Sulfuros Cu-Zn
$FeCl_3$	Esfalerita, Tetrahedrita
HNO_3	Pirita, Marcasita, Arsenopirita
Acido Oxálico	Silicatos
HF	Silicatos
Acetonitrilo	Oro adsorbido en carbón

Lorenzen (1995) diseño la siguiente secuencia de lixiviación para la separación selectiva de *Au*.

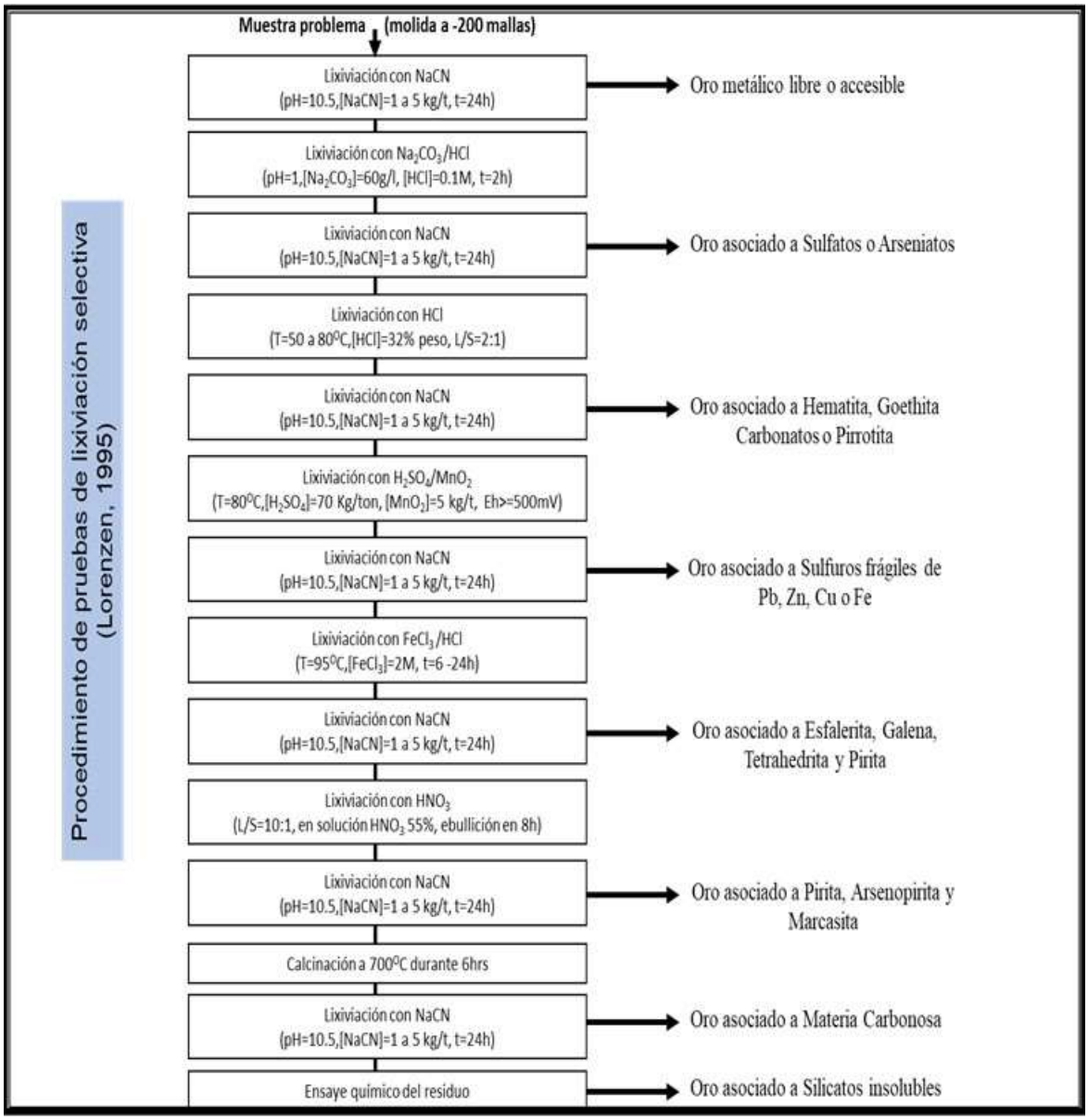

Figura 19 Diagrama de flujo de reactivos propuesto por (Lorenzen, 1995)

Pre tratamiento no oxidativo

UFG Molienda ultra fina

Ellis (2003) propuso la molienda ultra fina como una alternativa sustentable a los métodos convencionales oxidativos. Este método consiste en reducir las partículas de pirita a tamaños de 11-13 μm en un circuito cerrado después de una flotación de la pirita, para la cual precedentemente se somete a una molienda convencional la cabeza del mineral donde la reducción de tamaños debe ser sólo la necesaria para separar de los minerales la ganga de pirita, puesto que realizar una molienda ultra fina a todo el material de cabeza significaría un enorme gasto energético por los minerales de ganga no metálicos (por ejemplo el cuarzo caracterizado por su alta dureza). El propósito sería sólo la reducción de tamaño del sulfuro que contenga *Au* refractario, lo cual tendría efectos notables en la recuperación aumentándola por arriba de 90%, esto debido al aumento de área de la partícula que contiene el *Au* refractario encapsulado previamente en la matriz de pirita, con lo cual se logra así la posibilidad de contacto con la solución rica en cianuro para la lixiviación de este *Au* asociado.

2. Metodología para la caracterización de pirita aurífera y determinar su relación con el "*Au invisible*"

Para el desarrollo de este trabajo de tesis se estableció una metodología con el fin de obtener partículas lo más liberadas de minerales de pirita arsenical y poder analizar las zonaciones de arsénico-hierro utilizando la técnica de MEB, y mediante modo BSE, poder conocer en forma puntual los contenidos de Au y su relación con As-Fe.

El estudio contempla en una primera etapa pruebas de flotación para obtener productos con alto contenido de pirita los cuales podrán ser analizados por las técnicas de microscopía señaladas.

Otra parte del estudio consiste en realizar una lixiviación secuencial en donde a partir de reactivos específicos, se remuevan los diferentes tipos de minerales presentes, y que una vez disueltos se lleve a cabo la una disolución del Au. Esta técnica indirecta permite conocer en qué especies se asocia este metal.

El diagrama de flujo mostrado en la Figura 20 explica el orden y la lógica de la metodología llevada a cabo para lograr los objetivos previamente mencionados.

Figura 20. Diagrama de flujo de Metodología

2.1. Selección de muestra

Para la selección de muestra se recibieron dos muestras minerales provenientes de diferentes localidades la muestra principal proviene de la mina la guitarra de un yacimiento carlin y una segunda muestra proveniente del CIDT de peñoles que fue utilizada para el complemento de los resultados de este estudio por la falta de información necesaria para su completo análisis. Ambas muestras reportadas como muestras problema para la recuperación de *Au*. En esta fase se caracterizaron las muestras minerales con el fin de confirmar o descartar la presencia de Au visible.

2.1.1. Homogeneización

Para llevar a cabo los análisis que comprenden la etapa de caracterización, es necesario obtener pequeñas porciones representativas de la muestra madre por lo que se homogenizó y muestro el material recibido.

La primera parte de la homogenización consiste en introducir la muestra a un cuarteador Jhons, donde la muestra de cabeza se divide por gravedad en diferentes porciones representativas con las mismas características. Esta manera es sugerida cuando se trata de muestras mayores a 5 kg y dividirlas en muestras de 1 kg, logrando así muestras homogéneas para las diferentes etapas posteriores.

Homogenizada la muestra y dividida en cantidades de 1 kg, se procedió a realizar una segunda homogenización de 1 kg de muestra usando el método llamado tapeteo, el cual consiste en la colocación de muestras menores a 1 kg sobre una base de papel o plástico, y mediante movimientos aleatorios de las esquinas o bordes de la base formar un cono para después distribuir las partículas de las muestras homogéneamente con una espátula en sentido de las manecillas del reloj hasta formar un círculo. Finalmente se tomaron pequeñas muestras representativas para ser caracterizadas.

2.1.2. Reducción de tamaño

Para ello se comenzó colocando la muestra mineral en una secuencia conveniente de mallas apiladas. Una vez seleccionada la secuencia de mallas se vertió no más de 500 g de muestra mineral en la malla superior, se tapó y se colocó el conjunto en un agitador de tamices Ro-Tap marca Tyler, modelo RX29, el cual es una herramienta que genera el movimiento necesario para obtener la distribución de las partículas en la secuencia de mallas según su tamaño.

Lo requerido para caracterización por MEB y análisis químico son 10 g con tamaño de partícula < 150 μm. Tratándose de muestras de poco peso, lo indicado fue reducir el tamaño con mortero, dado que se tiene un mayor control del tamaño de partícula para lograr así un mineral que cumpla con dichas características. En el caso del análisis DRX el tamaño de partícula requerido es de 45μm y el método de reducción de tamaño puede ser mortero o pulverizador.

2.1.3. Análisis químicos.

La solución usada para la disolución de las muestras solidas constó de agua regia preparada como 3:1 de HCl/HNO_3. La cantidad de mineral disuelta varió dependiendo del elemento cuantificado.

En caso de elementos como *Cu, Fe, Pb* y *Zn* fue necesario pesar 0.2 g de mineral, el cual fue puesto en contacto con 15 ml de solución de agua regia y expuesto a temperatura de 40°C hasta secado completo. Después se añadieron 20 ml de HCl concentrado y 20 ml de agua destilada en calentamiento por dos minutos una vez alcanzado el punto de ebullición. La mezcla fue filtrada con papel filtro de poro abierto, se tomaron 10 mL de solución y se aforaron en un matraz de 100 mL.

Para analizar *Ag, As* y *Sb* se mezcló 1 g de mineral con 20 ml de agua regia, se secó en contacto con calor para agregar después una solución de 20 ml de *HCl* concentrado y 30 mL de agua destilada. La mezcla se calentó hasta ebullición para después filtrarla con papel filtro de poro abierto en un matraz volumétrico de 100 ml se lavó el filtro tres veces con agua destilada caliente, al enfriarse la solución, se aforó, se agitó y se envió a análisis químico.

En caso de la detección y análisis de *Au* fueron necesarios de 3.5 g de mineral para realizar el método de extracción o 5 g al optar por el método directo. En ambos casos la muestra fue sometida a ataque con 30 ml de agua regia recién preparada más 3 o 4 gotas de ácido fluorhídrico y se sometió a ebullición hasta sequedad. Después se añadió 30 ml de ácido clorhídrico concentrado en 30 ml de agua destilada y se volvió a calentar hasta dos minutos después de ebullición. Se filtró utilizando filtro de poro abierto y se lavó el filtro tres veces con agua destilada caliente y se dejó enfriar la solución.

En el caso del análisis de oro directo se filtró en un matraz Erlenmeyer y se aforó hasta los 100 ml. Para el procedimiento de análisis de Au por extracción se llevó a cabo con MIBK se colocó en un matraz volumétrico de 100 ml y se aforó hasta la marca, para ser enfriado y enviado a su análisis químico.

2.1.4. Caracterización por MEB.

En esta etapa se buscó la presencia de partículas de *Au* ya sea en su estado metálico, en solución sólida como electrum o en algún telururo. Se necesitó una preparación más minuciosa de la muestra que la convencional, esto para evitar el desprendimiento y pérdida de Au en partículas a las que estuviese asociado.

La primera etapa consistió en la encapsulación de la muestra representativa, la cual se llevó a cabo en los pasos siguientes:

- La preparación de la resina epóxica consistió en mezclar 100 partes de resina y 46 partes de catalizador por cada muestra, mezclándolo hasta la homogenización.

- Aproximadamente 0.5 g de sólido se colocaron en un molde especial para probetas y se vertió la mezcla de resina epóxica hasta cubrir una etiqueta colocada para la identificación de dicha muestra.

- La probeta se dejó en reposo por 24 h para su solidificación, y posteriormente fue desmontada del molde.

La etapa siguiente constó del desbaste al excedente de resina epóxica y el pulido de las partículas de la muestra. Debido al posible contenido de Au visible se requirió una secuencia de papel lija de grano más fino al generalmente usado en muestras promedio. Comúnmente se comienza desde la lija 200 pero para este trabajo se empezó desde una lija 600, para evitar el desprendimiento de partículas *Au* metálico, ya sea libre en la resina o inclusión de alguna partícula a la que se encuentre asociada.

La secuencia de lijas utilizadas fue: 600, 1000, 1200, 1500 y 2000. Se colocó la primera lija sobre un plato giratorio y se abrió el flujo de agua para lubricación, después se procedió a poner en contacto la probeta con la superficie en movimiento del plato, hasta eliminar el excedente de resina epóxica y lograr los contornos deseados de las partículas expuestas. Al final de cada secuencia de pulido se verificó mediante microscopia óptica la obtención de las características deseadas.

Al terminar con la secuencia de lijado con papel se procedió a colocar un paño de nylon húmedo y sobre el se agregó una ligera capa de pasta de diamante de ¼ μm. Se puso en contacto la probeta pulida con el paño en movimiento. Al terminar el pulido con la pasta de diamante se pasó por otro paño totalmente seco retirando el excedente de pasta sobre la superficie de la probeta.

Recubrimiento

Se comenzó colocando papel aluminio en los contornos de la probeta para proporcionar la conductividad necesaria a los electrones desde la superficie de la probeta a la platina del MEB; para mejorar dicho flujo de electrones también se colocaron tramos de cinta de carbón entre la superficie de la probeta y la base.

Para recubrir la probeta se colocó un tramo de cuerda de carbón entre los electrodos de la parte superior de una recubridora SPI Module Carbón coater y Module Vacum vontrol; dicho hilo será la fuente de carbón utilizada para recubrir la superficie. Finalmente la cámara es cerrada.

El mecanismo de vacío se encendió, y se supervisó el proceso hasta que el indicador análogo de vacío llegó a 2×10^{-1} mbar, se activó la fuente de poder encargada de transmitir la corriente eléctrica a los electrodos de la recubridora y conducirla a través de la cuerda que contiene el grafito conductor.

Se seleccionó el modo continuo de corriente con el cual se controla gradualmente el amperaje mediante una perilla reguladora, con la cual se ajusta a 4 A durante 5 s para luego regresar a 0 A, permitiendo que el medidor de vacío regrese al valor anteriormente mencionado; y se repite el proceso por segunda vez para asegurar la eliminación total de materia orgánica antes de recubrir la muestra.

MEB

La probeta ya preparada se colocó sobre la platina de la cámara de un MEB Philips XL30 y se ajustó la distancia de trabajo la cual es necesaria para el análisis correcto en modo BSE y el microanálisis EDS. Se cerró la cámara y se encendió el mecanismo de vacío del microscopio hasta que este mismo indicara el valor de vacío necesario para el encendido del haz de electrones.

Al tratarse de una muestra mineral que no contiene materia orgánica, líquida ni volátil, se ajustó el voltaje del haz de electrones a 20 kV, el cual brinda una calidad de imagen de condiciones óptimas. El modo BSE se seleccionó, se ajustó el brillo y contraste para identificar sólo las fases de mayor NAP (número atómico promedio) y localizar minerales de interés como el *Au*, *electrum*, fases portadoras de oro, o fases como la galena cuyo NAP resulta semejante al del oro nativo, por lo que resulta necesario la distinción de estas fases pesadas que por su brillo pudieran confundirse con el *Au* localizado en estos rangos de NAP.

Todas las fases brillantes fueron identificadas mediante el microanálisis EDS siempre buscando alguna fase portadora de *Au*. En caso de no encontrar *Au* después del análisis de la mayor parte de la probeta, se asumió que la muestra correspondiente era portadora de *Au* invisible.

2.2. Pruebas metalúrgicas de concentración.

La etapa de flotación está incluida en este proyecto con el propósito de separar los sulfuros de hierro de los minerales de ganga que componen la mayor parte del mineral de cabeza, lo cual facilitó la caracterización de zonaciones que se presentan en las superficies de la pirita arsenical.

2.2.1. Molienda y clasificación de tamaño.

El proceso de flotación se estableció para 1 kg de muestra mineral con tamaño de partícula requerido de < 150μm. La metodología optada para la reducción fue mediante un molino de bolas en seco, para después clasificar el tamaño del producto por una secuencia de mallas. Lo que estuviera por arriba de 150μm, se sometió a una recirculación de molienda hasta alcanzar un P80 por debajo de la malla 100 que corresponde al tamaño anteriormente mencionado. Las etapas seguidas fueron:

- Se colocó 1 kg de muestra previamente homogeneizada dentro de la cámara del molino de bolas.
- A continuación, se colocó una carga de bolas de acero dentro la cámara del molino y fue cerrada.
- En la etapa inicial de reducción de tamaño se programó por un tiempo de 15 min de rotación de molino.
- Terminado el primer ciclo de rotación, se retiró el mineral y la carga de bolas de la cámara; se procedió a la recuperación del producto de molino separándolo de las bolas primero por gravedad y después más detalladamente con una brocha nueva para impedir la contaminación.

    El subproceso de clasificación de tamaño de partícula se realizó de la siguiente manera:

    - Se seleccionó la siguiente secuencia de mallas por tratarse de un mineral producto de molienda: 325 (45μm), 270 (54μm), 200 (75μm), 150 (90μm), 100 (150μm) y malla 80.
    - Se colocó el producto de la molienda dentro de la malla superior (malla 80) y se tapó dicha malla.
    - La secuencia completa de mallas se colocó en la base de agitación del Rotap, para proporcionar agitación uniforme por un determinado lapso.
    - Se programó para un ciclo de agitación de 5 min.
    - Al finalizar el lapso de 5 min, se retiró la secuencia de malla de la base de agitación.

- Se desmontaron las mallas y se retiró totalmente el mineral almacenado en cada una de las secciones de la secuencia y después fue pesado por separado para determinar la distribución de peso por tamaño de partícula.

Si con la primera molienda no se logró el tamaño de partícula deseado (< 150µm), todo aquel mineral encontrado en +100 mallas se volvió a introducir al molino como carga circulante y se repitió ambos procesos hasta que el mineral cumplía con el tamaño requerido.

2.2.2 Concentración por flotación en espuma.

El proceso de flotación se llevó a cabo en tres etapas: flotación primaria, flotación agotativa para aumentar el volumen del concentrado y flotación de limpia para aumentar la pureza del concentrado final, de las cuales dos se realizaron en una celda Metso Flotation machine D-12 con contenedor de 2 L y la tercera de menor volumen en una celda Denver Flotation Machine RM73 con contenedor de 1L .

Figura 21. A) Celda de flotación Metso D-12 utilizada para la flotación primaria y agotativo. B) Celda de flotación Denver RM73 utilizada para la flotación de limpia

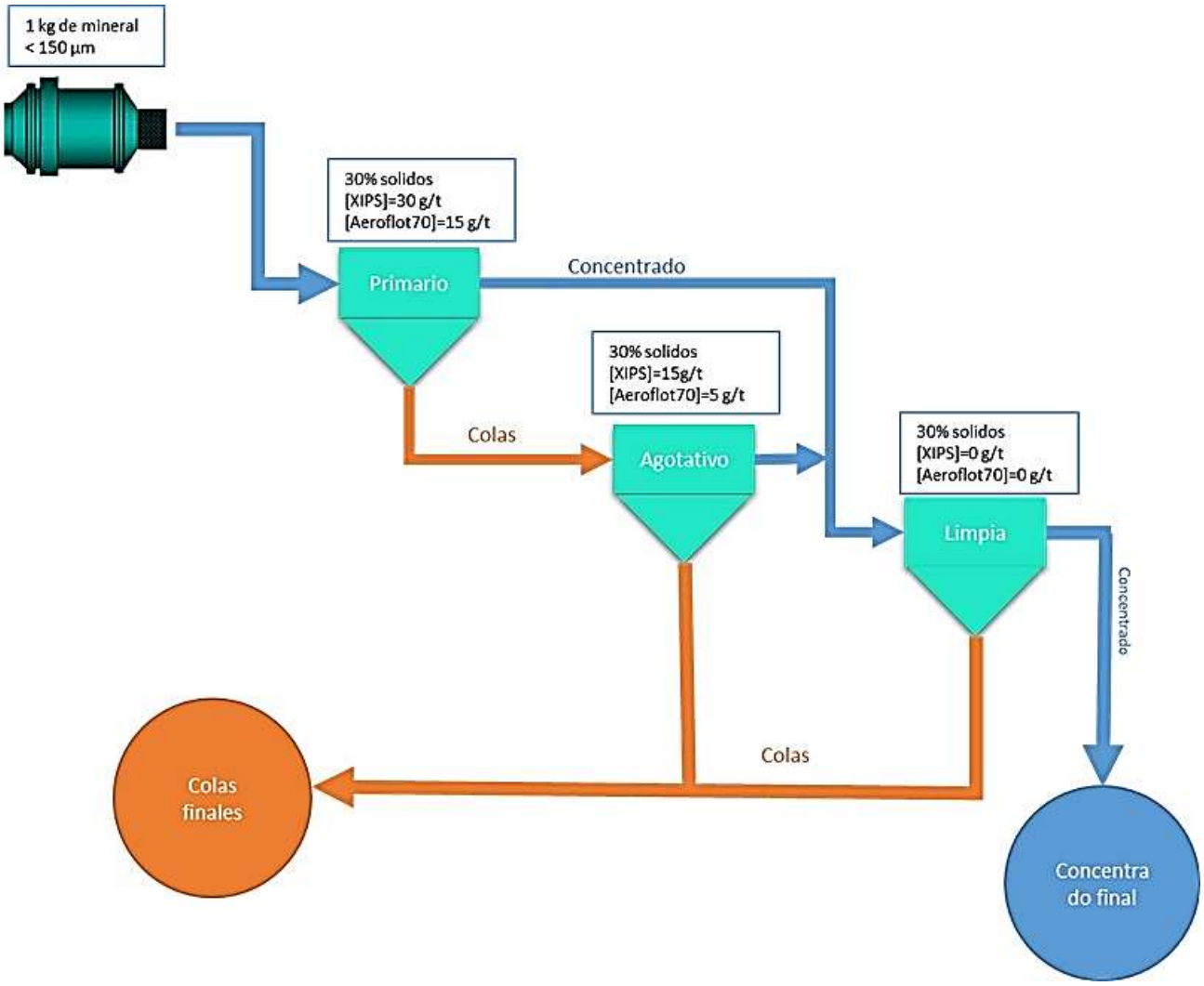

Figura 22.-Diagrama del esquema de flotación utilizado para la concentración de sulfuros.

Flotación primaria

En el proceso de flotación primaria se obtuvo un concentrado bulk con contenidos de sulfuros metálicos como esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS), pirita (FeS_2) y arsenopirita (FeAsS). Para esta etapa se siguió la siguiente metodología:

- Se depositó 1 kg de mineral con un tamaño de partícula menor a 150µm en una celda de flotación de 2 L.
- Se agregó el agua necesaria para generar una pulpa con 30% de sólidos.

- Se colocó el contenedor en la celda, y se activó el mecanismo de agitación a una velocidad de 900 rpm.
- La flotación se llevó a cabo a un pH natural de la mezcla de 7 por lo que no fue necesario agregar reactivo modificador de pH.
- El primer reactivo agregado fue el xantato isopropilico de sodio de marca flotec al 90% con una dosificación de 30 g/ton de sólido. Dicho colector fue seleccionado por su cualidad de escasa selectividad, que promueve una mayor recuperación de sulfuros de hierro.
- El segundo reactivo utilizado fue Aeroflot 70 marca Cytec como espumante, en una dosificación de 15 g/t. Ambos reactivos se mantuvieron en agitación en un tiempo de 5 min para el acondicionamiento de pulpa.
- Una vez transcurrido los 5 min de acondicionamiento se abrió el suministro de aire al contenedor de la celda.
- Cuando la espuma comenzó a generarse y que ésta recubrió toda la superficie del contenedor, se inició la secuencia de arrastres con una espátula de 10 cm a una velocidad de 20 arrastres por minuto, esto en un tiempo de 8 min.

Como resultado se obtuvieron dos productos, las colas que es todo el mineral que se quedó en la celda y que fue sometido a un proceso agotativo, y el concentrado que es el mineral recolectado en la espuma de flotación que se envió a una etapa de limpia.

Flotación agotativa.

Esta etapa fue implementada con el fin de obtener un mayor volumen de fases de sulfuros, que en su mayoría corresponde a la fase deseada (pirita):

- Se agregó xantato isopropilico de sodio con una concentración de 15 g/t de sólido.
- La cantidad de espumante añadida adicionalmente para esta etapa fue 5 g/ton de sólido, y se mantuvo la velocidad de agitación a 900 rpm.
- Después de 5 min de acondicionamiento se suministró aire para la generación de la espuma. La espuma de mineral fue arrastrada con una espátula de acrílico a una

velocidad de 25 arrastres por minuto, y el concentrado recolectado se vertió en el mismo contendor donde se encontraba el concentrado de la etapa primaria.

Flotación de limpia.

Esta etapa consistió en una flotación secundaria en la cual los concentrados del agotativo y de flotación primaria vuelven a ser flotados con el propósito de obtener un concentrado más puro con respecto a sulfuros, y disminuir los minerales de ganga que pudieron haber sido flotados, ya sea por arrastre o por asociación con algún sulfuro.

- Se comenzó por vaciar el producto concentrado del agotativo y de flotación primaria en un recipiente de 1 L en una celda tipo Denver.
- En caso de necesitar agua se agregó la necesaria para obtener una relación de 30% de sólidos, y se colocó en la celda con una agitación de 900 rpm.
- Para el proceso de limpia no se agregó ningún reactivo, se flotó usando los reactivos que la pulpa conservó de las etapas anteriores de flotación, y de esta manera mejorar la separación de minerales de ganga.
- El proceso de limpia duró 2 min de arrastre a una velocidad de 20 arrastres/min.

Los productos de esta etapa fueron etiquetados como “medios”, y que correspondieron a las colas que permanecieron en el contenedor de la celda; y como “concentrado final” a toda la espuma recuperada en esta etapa.

Al final del proceso de flotación los tres productos “colas, medios y concentrado final”, se enviaron a un filtro de presión para después ser secados en un horno a 50°C por 24 h. Las muestras secas se enviaron a análisis químico para analizar los contenidos de *Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Sb, As* y *Bi*.

Una vez obtenidos los resultados de los análisis químicos, se realizó un balance de masa de flotación con el propósito de evaluar la efectividad del proceso, y en caso de no obtener la pureza de concentrado requerido para las siguientes etapas, se realizó nuevamente la etapa de flotación pero modificando el tiempo de arrastre y la dosificación de colectores.

2.3. Caracterización de zonaciones.

La etapa de caracterización por MEB se hizo en dos etapas: la primera etapa fue la evaluación de la textura, forma y topología de las partículas de pirita. La segunda consiste en el análisis por electrones retrodispersados (BSE), donde se realizó la búsqueda de las zonaciones de arsénico en las partículas de pirita; las imágenes localizadas deben mostrar la formación concéntrica de bandas de zonación o de algún otro tipo de patrón, de acuerdo a la textura o morfología encontrada en la etapa anterior de caracterización.

La caracterización comienza por la preparación del concentrado de hierro obtenido del proceso de flotación, cuyas muestras se montan en probetas de resina epóxica.

Una vez accionado el haz de electrones y con la aparición de la micrografía en el monitor, se seleccionó la opción de electrones retrodispersados (EDS) para elegir las partículas de pirita con las características texturales deseadas. El microanálisis puntual EDS generó un espectro de cada partícula, seguido de una cuantificación del porcentaje atómico y del porcentaje en peso de las superficies analizadas. Dicha espectrometría debe coincidir con los elementos químicos que componen a la pirita y la cuantificación en porcentaje atómico debe estar en relación a la estequiometria de la pirita (FeS_2). Encontrada la partícula de pirita se procedió a configurar los parámetros de MEB para la visualización de las bandas de zonación en la pirita relacionadas al arsénico.

2.3.1. Configuración de MEB para la identificación de zonaciones.

El contraste y brillo representaron los parámetros clave para resaltar la tonalidad entre las zonaciones de pirita rica en arsénico en la superficie. El manejo consistió principalmente en la reducción del brillo al 25% hasta casi observar la superficie de las piritas de una tonalidad oscura, pero no lo suficiente para ser confundidas con el mineral de ganga (como los silicatos que se caracterizan por su bajo NAP). Lo siguiente a modificar fue el contraste al 80%, el cual proporcionó el efecto entre las bajas diferencias de las zonaciones de pirita arsenical, al contrario del brillo el cual se disminuye hasta que comienza a notarse la presencia de las bandas en la superficie.

Una vez reveladas las zonaciones, se realizaron los microanálisis puntuales por EDS en diferentes zonas con el fin de cuantificar la diferencia de As entre bandas claras y oscuras. Posteriormente se obtuvieron micrografías de las partículas analizadas con "velocidad lenta de barrido" para lograr captar con la mayor definición posible las partículas con sus zonaciones.

2.4. Lixiviación selectiva

Reconstrucción mineralógica.

La etapa de reconstrucción mineralógica consistió en analizar Mediante DRX la muestra para detectar las fases cristalinas presentes en la muestra. Se procedió con el análisis de micrografías obtenidas mediante MEB en modo EDS donde se identificaron las diferentes fases (por diferencia de NAP); basándose en las tonalidades observadas en la micrografía y verificando las diferentes fases mediante el microanálisis de EDS. Esto proporcionó los elementos químicos que componen una partícula y una cuantificación del espectro, para conocer el porcentaje atómico de cada elemento y asociarlo a la estequiometria de la fase a la que pertenezca. Cuando se tuvieron identificadas las fases contabilizaron las partículas de cada fase, obteniendo una relación de que fases se encuentran en la muestra y en qué cantidad, para después relacionarlas con el porcentaje de elementos que presentaron los análisis químicos.

Este proceso fue primordial puesto que a partir de la reconstrucción se definieron las etapas necesarias para la lixiviación oxidativa secuencial para cada una de las muestras, cuidando así la selectividad de este proceso.

Cinética de cianuración.

La cinética de cianuración fue llevada a cabo con la intención de conocer el comportamiento de la muestra a dicho proceso y determinar las dosificaciones de reactivo adecuadas y el tiempo óptimo para recuperación de Au de la muestra, ya que este proceso se llevó a cabo en cada una de las etapas de la lixiviación selectiva.

La cinética de cianuración consistió en la disolución del *Au* presente en forma metálica y expuesto por acción del oxígeno, para después ser acomplejado por el ion cianuro de acuerdo a la reacción $4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$. Por otro lado, la etapa de cianuración sirvió para comprobar que la fase caracterizada perteneciente a la selección de muestra fue correcta o incorrecta, al haber concluido que no existía Au en su forma visible.

Antes de comenzar este procedimiento se seleccionaron y homogenizaron muestras pequeñas para ser enviadas a análisis químico y DRX, para tener determinar los cambios observados en cada una de las etapas de lixiviación.

La generación de la solución de cianuro fue se produjo colocando 500 ml de agua en un matraz aforado de 1 l, al cual se le adicionó NaOH para obtener un pH de 11 o mayor debido que en el trabajo de Lorenzen (1995) puntualiza el ajuste de pH mayor a 10 para evitar el riesgo de formar HCN. Posteriormente al ajuste de pH se agregó NaCN necesario para obtener una concentración de 2 g/l (2000 ppm).

Se agregaron 200 g de mineral de cabeza de un tamaño de partícula menor a 45μm, y 400ml de solución de NaCN en una botella ámbar de 2 l. La botella fue colocada en una mesa de rotación para así ayudar al contacto de la solución con las partículas.

El proceso de cinética se llevó a cabo a tiempos de 3, 6, 12, y 24 h, donde el tiempo cero fue desde el momento en el cual se puso en contacto la solución con el mineral dentro de la botella. Para la toma de muestras de cada tiempo se retiró la botella de la mesa de rotación y se vertió todo el contenido dentro de un vaso de precipitado de 500 ml, el cual se dejó reposando por 30 min para que los sólidos sedimentaran en el fondo del vaso. Después se tomó una muestra de 40 ml, la cual fue filtrada usando papel filtro de poro cerrado; se tomaron 25 ml para la titulación y el restante (15 ml aproximadamente) se enviaron a análisis químico para ser ensayado por *Au*.

Para la determinación de cianuro libre en la solución se tomaron muestras de 25 ml de solución en un vaso de precipitado de 50 ml y se agregó $AgNO_3$ lenta y cuidadosamente con ayuda de una bureta, La técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble $Ag(CN)^{2-}$ según la reacción: $Ag^{+} + 2CN^{-} = Ag(CN)^{2-}$, Cuando no queda más cianuro en solución, el exceso de plata reacciona con el indicador KI para formar *AgI* observando un cambio de la solución a un color opaca/blancuzca. Por cada ml de $AgNO_3$ añadido corresponde 100 ppm de CN^{-} acomplejado, por lo 20 ml de $AgNO_3$ para valorar la solución de 2000 ppm (Pérez Garibay, et.al. (2007).

El proceso de titulación fue exactamente el mismo que el anterior; la cantidad de $AgNO_3$ consumido fue menor al consumido en la solución madre puesto que parte del Au, Ag y Fe ya fueron acomplejados desde el inicio de la cinetica.

Una vez definida la diferencia entre la concentración de cianuro libre en la solución de cada muestreo y la obtenida de la solución inicial, se obtiene la cantidad de cianuro consumido hasta el momento de la toma de muestra, se repuso a la solución tanto el cianuro consumido así el volumen de agua desionizada a pH mayor a 11 tomado para la titulación y análisis químico.

Ya reabastecido el NaCN y el agua desionizada, la solución con cianuro libre vuelve a su concentración inicial para ser devuelta a la misma botella ámbar y colocada nuevamente en la mesa de rotación hasta el siguiente tiempo de toma de muestra.

La pulpa residual filtrada fue pasada por tres procesos de lavados con agua destilada, nuevamente filtrada en filtros de presión, para después secar el sólido en un horno a 50°C por 12 h. Una vez hecho esto el residuo fue pesado y analizado químicamente por los elementos requeridos en la caracterización, dando prioridad al *Au*.

2.4.1. Secuencia de lixiviación selectiva.

Ya una vez conocidos los minerales a disolver y los parámetros para la cianuración se diseñó una secuencia de lixiviación adecuada para la muestra.

Cianuración.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de cianuración para la recuperación de Au disponible, se tomó nuevamente una botella ámbar de 2 L, se colocaron 200 g de mineral de cabeza y se agregó la solución madre con la cantidad apropiada de cianuro, el cual fue establecido después de precisar el consumo de dicho reactivo en el estudio previo de cianuración. La botella ambar se puso sobre la mesa de rotación al tiempo establecido para la recuperación de *Au*, teniendo como resultado un licor con la recuperacion del *Au* disponible, y los residuos de cianuración en los que permanece el *Au* refractario. Posteriormente los residuos fueron caracterizados por MEB para detectar todos los cambios que pudieron suceder en la muestra durante este proceso.

Lixiviación con ácido acético.

Las muestras analizadas que revelaron contenidos de carbonatos como calcita o dolomita fueron sometidas a la segunda etapa de lixiviación, la cual consistió en la oxidación de dichos

carbonatos mediante una solución de ácido acético y una cianuración posterior para recuperar el *Au* que estuviera asociado a dichos minerales disueltos.

En un vaso de precipitado se colocó el mineral a lixiviar y agua desionizada hasta alcanzar una relación de 10:1 L/S. Después la pulpa fue sometida a agitación a de 200rpm y a temperatura de 35°C para lixiviar la mezcla. Una vez en agitación la pulpa se agregó esporádicamente 5 ml de ácido acético para provocar efervescencia. La dosificación de ácido acético fue en lapsos 1 h y repetido hasta que la efervescencia producto de la adición de ácido acético dejo de presentarse. La agitación fue mantenida hasta cumplir 24 h, esto para asegurar la disolución de los carbonatos en la muestra.

Figura 23. Lixiviación acética de minerales de cabeza

Al término de las 24 h el sistema fue retirado de la parrilla de agitación y se dejó sedimentar por 30 min hasta la clarificación de la solución para después tomar una muestra del licor y ser analizada por los elementos químicos requeridos en el ensaye de la cabeza de lixiviación. El resto de la pulpa fue filtrada y lavada con baños de agua desionizada por 3 veces, para después ser filtrada, y secada en un horno a 50°C por 24 h hasta sequedad total.

Figura 24. Dosificación de ácido acético en pulpa.

La subsecuente cianuración se llevó a cabo sobre los residuos de la lixiviación acética con el mismo procedimiento que la etapa de cianuración anterior, siendo el licor resultante ensayado por análisis químico para recuperar el oro refractario contenido en los carbonatos disueltos. Los residuos fueron filtrados, secados, pesados, y caracterizados por análisis químico, DRX y MEB para establecer los cambios ocurridos en la muestra, por sobre todo asegurar la disolución de los carbonatos en esta etapa.

Lixiviación férrica.

La lixiviación con $FeCl_3$ se realizó con el propósito de oxidar todos los sulfuros de metales base como esfalerita, covelita, calcopirita y galena. De esta manera se obtuvo una relación del *Au* que permanecería refractario dentro de estos minerales.

Figura 25. Medición de potencial en pulpa de lixiviación férrica

Para el proceso de lixiviación férrica se preparó una solución madre de 2 L de HCl 2 M en agua desionizada a la cual se agregó 100 g/l de $FeCl_3$. En un vaso de precipitado de 500 ml, se adicionaron los residuos sólidos de la etapa anterior y la solución de HCl/$FeCl_3$ para obtener una relación 2:1 L/S. El sistema se colocó en una parrilla de agitación a una velocidad a 200 rpm. La temperatura se fijó 95°C y el potencial de la solución se midió en lapsos de 30 min, el cual debe estar alrededor de 500 - 700 mV; en caso de observar una lectura por debajo de ese rango se adiciona H_2O_2 para regenerar el Fe(III).

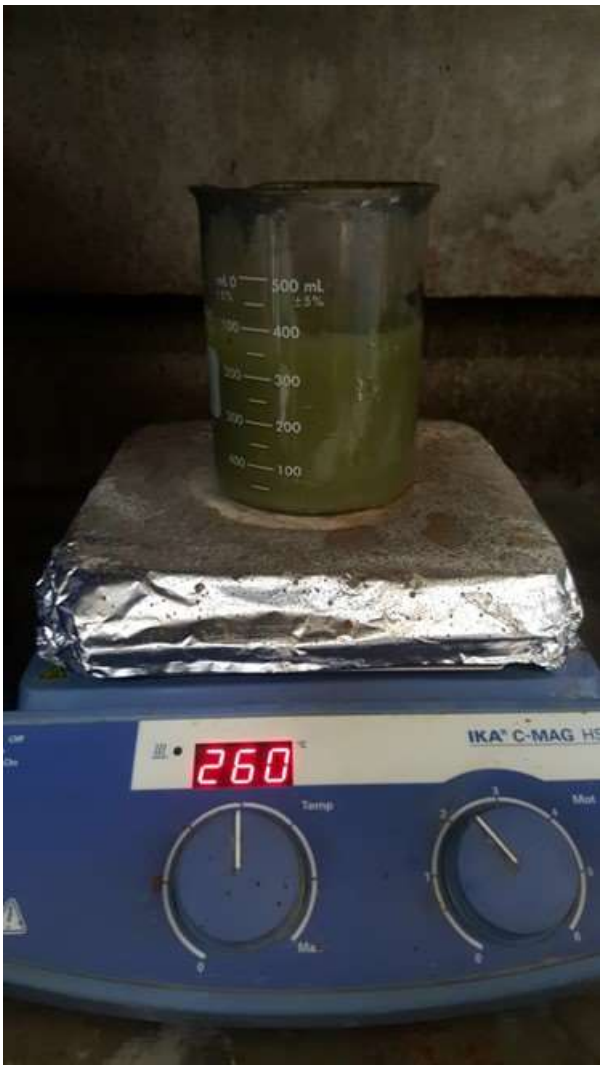

Figura 26. Lixiviación férrica de mineral de cabeza.

El proceso de lixiviación se mantuvo a dicha temperatura y potencial por 24 h. Al cumplirse este lapso de lixiviación el sistema se retiró de la parrilla hasta la sedimentación de los residuos para tomar la muestra del licor, la cual fue analizada por *Au* y los elementos requeridos en las etapas anteriores.

Los residuos se filtraron y lavaron con agua destilada para después ser lixiviados con la solución de CN^- y así recuperar el *Au* refractario que permanecía en los sulfuros que fueron disueltos en esta etapa. El licor de cianuro resultante se envió a análisis químico y los residuos fueron lavados y secados en un horno a 50°C para después ser muestreados para su caracterización por análisis químico, DRX y MEB con el fin de identificar los cambios en la muestra durante esta etapa.

Lixiviación nítrica

La lixiviación nítrica es incluida para oxidar los sulfuros de hierro tales como pirita y arsenopirita, los cuales son los sulfuros presentes en mayor cantidad y en los cuales este proyecto de tesis se enfoca, siendo para esta fase donde se busca liberar el *Au* que permanece refractario en esta muestra y así establecer su relación con la cantidad de arsénico recuperado en las etapas anteriores.

El procedimiento comenzó con la generación de una solución madre de HNO_3 (con pureza del 64-66%) con una relación 1:1 de agua desionizada/HNO_3 concentrado. El mineral se colocó en un vaso de precipitado, se agregó la solución de HNO_3 hasta obtener una pulpa con relación 10:1 L/S y posteriormente se elevó la temperatura a 95°C. Dicha dosificación de solución se realizo cuidadosamente puesto que el contacto entre ambos genera una reacción exotérmica intensa caracterizada por la emisión de gases color café. El agua (desionizada) evaporada como consecuencia de la temperatura alta fue repuesta en lapsos de una 1 h.

Cuando el sistema dejó de emitir los gases color café se agregó 1% de ácido nítrico concentrado, y si la emisión de gases reanudaba, se adicionaba más HNO_3; esto para compensar el perdido en las emisiones de gas. En caso contrario se dejó la mezcla en agitación a la misma temperatura hasta cumplir 24 h.

Figura 27. Emisiones de gases cafés al entrar en contacto el ácido nítrico con el mineral.

Cumplido el lapso de lixiviación el sistema se retiró de la parrilla, se dejó enfriar hasta que los sólidos sedimentaron, posteriormente se filtró el licor y se lavaron los sólidos obtenidos. El proceso de lavado se llevó a cabo con desionizada y enseguida secados en un horno por 24 h. hasta sequedad y siendo enviado a análisis químicos por absorción atómica; en caso de que el volumen de residuos fuese menor al requerido por absorción atómico, éste se analizó por fluorescencia de rayos X.

El resto de los residuos fue colocado en una solución de cianuro para recuperar todo el *Au* liberado de la pirita y arsenopirita. El licor obtenido fue analizado por absorción atómica y los residuos fueron filtrados, lavados y secados para ser caracterizados por análisis químico, DRX, y MEB.

3. Discusión y resultados de la recuperación de valores de hierro arsénico y oro.

3.1. Selección de muestra

3.1.1. Muestra G-01

El mineral recibido de La Guitarra constaba una sola muestra de 5 kg por lo que fue necesario muestrearlo mediante la técnica de tapeteo para obtener 5 muestras representativas de 1 kg. Por ser un mineral producto de molienda, no fue necesario la reducción de tamaño para la preparación de probetas requeridas para el análisis de MEB, ni para el procedimiento de ensaye químico; sólo 2 g fueron reducidos con mortero a un tamaño menor de 75 μm para la identificación de fases por DRX.

Análisis químicos

Una porción representativa de 10 g de la muestra G-01 fueron enviados a análisis químico para cuantificar: Au, Ag, Pb, Cu, Zn, Fe, As, Sb y Bi, obteniendo como resultado (tabla 2) la presencia de 30g/ton de *Au* con 0.4% de As; siendo éste último elemento con el que se busca una relación directa. El metal con mayor presencia en la muestra fue Fe con 12%, siendo el elemento que compone la fase del sulfuro mayoritario en la que este proyecto se basó, teniendo como hipótesis que el *Au* y *As* se encuentran en solución sólida dentro de la estructura cristalina de la pirita.

Tabla 2.- Análisis químicos de la muestra de cabeza G-01

Ensaye Quimico									
MUESTRA	Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%
CABEZA	30	4150	0.52	0.1	1.2	12.8	0.46	0.0860	0.0032

DRX

El espectro de difracción (figura 28) reveló mayormente la presencia de silicatos; esto por tratarse de una muestra de mineral de cabeza de flotación, la cual se destaca por la abundancia de cuarzo, moscovita, microclina y kaolinita. Con respecto a sulfuros se detectó la presencia de pirita (FeS_2) por lo cual se relacionó la mayoría del Fe obtenido en análisis químico a esta fase.

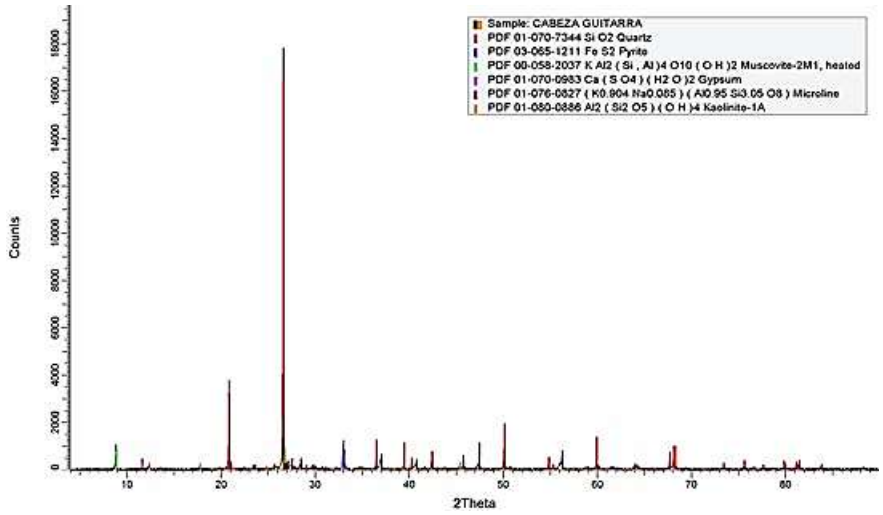

Figura 28.- Espectro de DRX de muestra G-01

MEB

La búsqueda de fases de *Au* por MEB mediante el modo de BSE, con el uso del microanálisis EDS, descartó la presencia de alguna fase mineral de Au detectable, en el cual todas las fases encontradas con el NAP cercano a las fases de *Au*, pertenecían a sulfuros como galena y argentita. En esta misma etapa de análisis por MEB también se detectaron otras fases de sulfuros como esfalerita y calcopirita como se muestran en figura 29, las cuales están relacionadas con los metales ensayados por análisis químico.

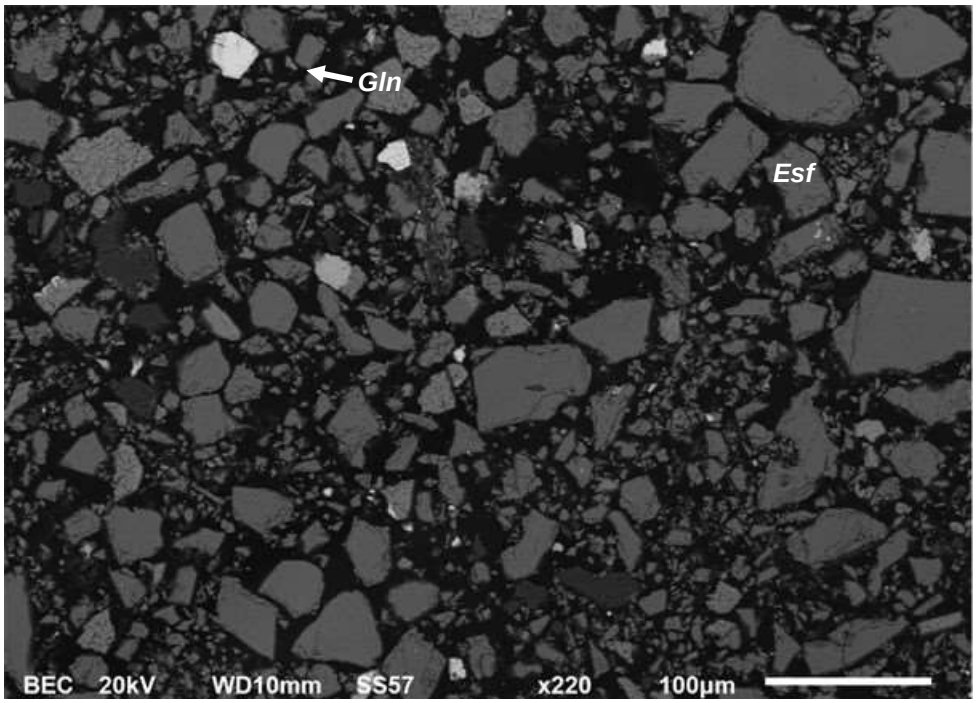

Figura 29.- Micrografía por MEB de muestra G-01.

Tanto la muestra G01 como la muestra P01(Mostrado en el anexo de "selección de muestra P01) cumplieron con los requerimientos necesarios para este proyecto de tesis, puesto que los análisis químicos indicaron la presencia de *Au*, y con la ayuda de la microscopia electrónica se descartó la presencia de *Au* visible. Los análisis por DRX mostraron la presencia de pirita, dicha fase es sobre la cual se centra este estudio y donde se establece que la mayor cantidad de *Au* se presenta como invisible.

Según los análisis químicos tabla 3, la muestra G-01 muestra una relación con mayor contenido de *Au* y *As*, con respecto a la muestra P01 (Mostrado en el anexo de "selección de muestra P01) que al presentar menor contenido de *Au* también exhibe menor presencia de *As*, apoyando la teoría que menciona al *As* que favorece la incorporación de *Au* en solución sólida con la pirita

Tabla 3.- Contenido de Au y As en las muestras G0-1 y P0-1 (Au/As)

G-01	
Au	As
g/t	%
30	**0.46**

P-01	
Au	As
g/t	%
1.94	**0.11**

3.2. Concentración por flotación en espuma.

Ambas muestras después de ser reducidas a malla –100 (< 150μm) fueron sometidas a un proceso de flotación bulk, donde los productos derivados de este proceso fueron enviados a análisis químico para así construir un balance de masa metalúrgico y tener una idea más clara de cómo se relaciona la recuperación de *Au* en la separación de *Fe*.

Los productos resultantes de esta etapa son las colas que representan en su mayoría mineral de ganga como los silicatos los cuales no son de interés para el estudio posterior. Los medios representan todo aquel mineral flotado en el proceso de flotación primaria, donde los minerales de ganga frecuentemente se integran mediante arrastre. Y finalmente el concentrado, el cual es el producto de la flotación de limpia en el que se espera percibir una mayor abundancia de Pirita y por consecuencia un incremento en las leyes de *Au*.

3.2.1. Flotación muestra G-01

Tabla 4.- Balance de masa metalúrgico correspondiente a flotación de muestra G-01

	Peso	Peso	Grados								
Producto	**g**	**%**	**Au g/t**	**Ag g/t**	**Pb%**	**Cu%**	**Zn%**	**Fe%**	**As%**	**Sb%**	**Bi%**
Conc.	118.6	12.46	67.00	8760.00	1.89	0.34	3.35	35.29	1.37	0.250	0.004
Medio	118	12.40	54.90	8250.00	0.71	0.17	2.13	24.80	1.26	0.160	0.005
Colas	714.96	75.14	17.30	2960.00	0.34	0.06	0.53	6.60	0.34	0.060	0.003
Cabeza	951.56	100.00	30.00	4150.00	0.52	0.10	1.20	12.80	0.46	0.086	0.003
Cabeza Calculada			**28.16**	**4338.89**	**0.58**	**0.11**	**1.08**	**12.43**	**0.58**	**0.096**	**0.003**

	Peso	Peso	Distribución								
Producto	**g**	**%**	**Au**	**Ag**	**Pb**	**Cu**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Bi**
Conc.	118.6	12.46	29.7	25.2	40.7	39.0	38.7	35.4	29.3	32.4	14.3
Medio	118	12.40	24.2	23.6	15.2	19.4	24.5	24.7	26.8	20.7	17.0
Colas	714.96	75.14	46.2	51.3	44.1	41.5	36.9	39.9	43.9	46.9	68.7
Cabeza	951.56	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Concentrado

Para la muestra proveniente de La Guitarra se obtuvo una recuperación de 35.4% con ley del 35.29% de *Fe*. En el caso del *Au* se obtuvo una recuperación del 29%, logrando aumentar la ley hasta 67g/ton; la recuperación de *As* fue del 29% con una ley de 1.37%, y para los demás metales también se logró recuperar: *Cu* 39%, *Zn* 38%, *Pb* 40% y *Ag* 25%. La reconstrucción mineralógica se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Reconstrucción mineralógica de concentrado "la guitarra"

			Reconstrución mineralógica							
G-01	Peso g	Peso %	Au	Argentita	Pirita	Esfalerita	Galena	Calcopirita	Ganga	Total
Conc	118.60	12.46	0.00670	2.0124	58.15	20.09	2.18	1.12	16.4333	100.0

Medios

La recuperación de hierro en los medios fue de 24% con ley de 24.8% de *Fe*; la recuperación de *Au* fue del 24% con ley de 54. 9g/ton. En el caso del *As* se retuvo 26% del elemento con leyes del 1.2% y los demás metales se encontraron en leyes de 0.07% para el *Cu*, *Pb* el 1.06% *y Zn* en 2.4%. La reconstrucción mineralógica se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6.- Reconstrucción mineralógica de medios "la guitarra".

			Reconstrución mineralógica							
G-01	Peso g	Peso %	Au	Argentita	Pirita	Esfalerita	Galena	Calcopirita	Ganga	Total
Medios G	118.60	12.46	0.00549	0.82500	40.87	14.12	0.82	0.56	40.9458	100.0

Colas

En colas finales obtuvieron se recuperó el 40% de Fe con ley de 6.6% Fe. En relación al Au, el contenido presente fue de 46% con ley de 17g/ton y para As el contenido remanente en las colas fue del 27% con una ley de 0.34%. Las leyes de los demás metales analizados fueron de Cu 0.06%, de Zn 0.53% y Pb 1.89%. La reconstrucción mineralógica se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7.- Reconstrucción mineralógica de colas "la guitarra".

			Reconstrución mineralógica							
G-01	Peso g	Peso %	Au	Argentita	Pirita	Esfalerita	Galena	Calcopirita	Ganga	Total
Colas G	118.60	12.46	0.00300	0.29600	10.88	3.76	0.39	0.20	83.9828	100.0

La distribución elemental en los productos de flotación se presenta en la Figura 30. De acuerdo a estos resultados, la distribución de especies de hierro no es muy alta a comparación de los contenidos remanentes en colas, sacrificando las recuperaciones para alcanzar una buena ley de Fe, da como resultado una muestra más pura en pirita, lo cual facilitó el estudio de caracterización de zonaciones de arsénico.

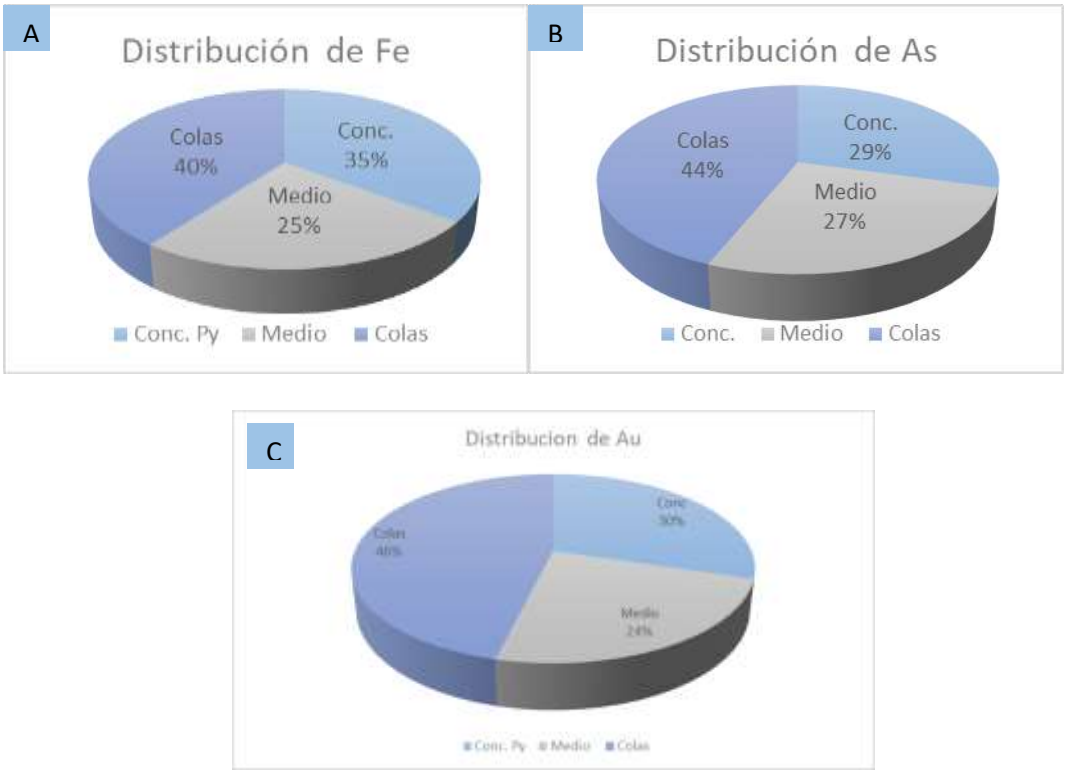

Figura 30.- Distribución de recuperaciones en flotación G01. A) Distribución de recuperación de Fe, B) Distribución de recuperación de As y C) Distribución de recuperación Au.

En la figura 31 se muestra la distribución de los elementos de interés en los tres productos de flotación para hacer una comparación entre éstos y encontrar tendencia o relación respecto a la distribución de Au con estos elementos.

Las distribuciones los metales mostradas en la Figura 31 constituyen los sulfuros vistos en la etapa de caracterización lo cual coincide con la distribución del *Au* en cada una de las etapas de flotación, por lo que se infiere que el este metal viene asociado a las fases de sulfuros y no a los silicatos. En la etapa de lixiviación selectiva que posteriormente se llevó a cabo es donde se buscara identificar a que fase en específico viene asociado el *Au* y si realmente tiene relación con el *As*

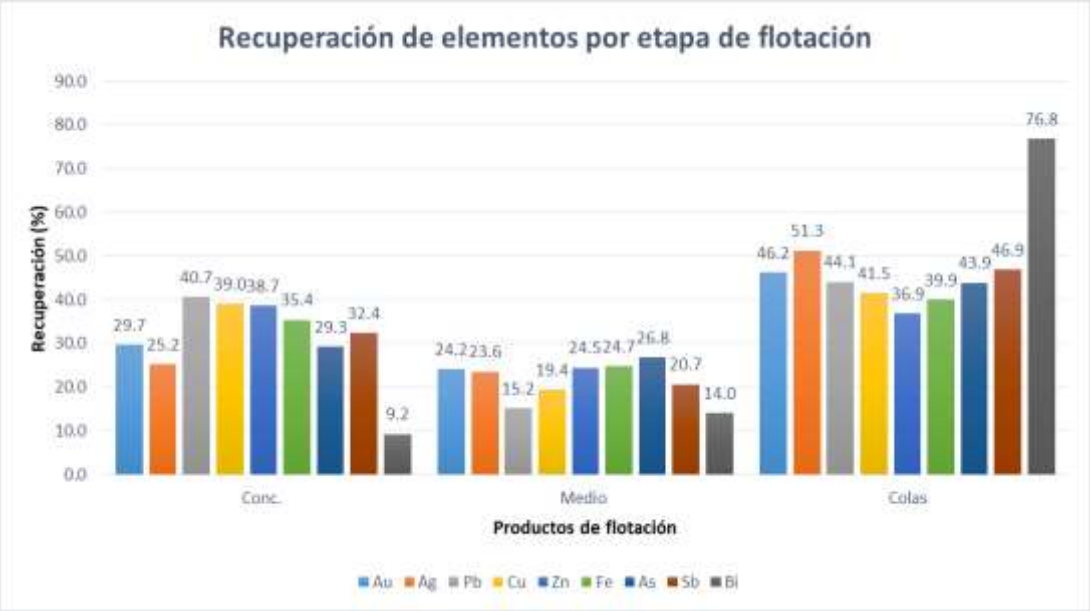

Figura 31.- Distribución de los elementos ensayados por etapas de flotación.

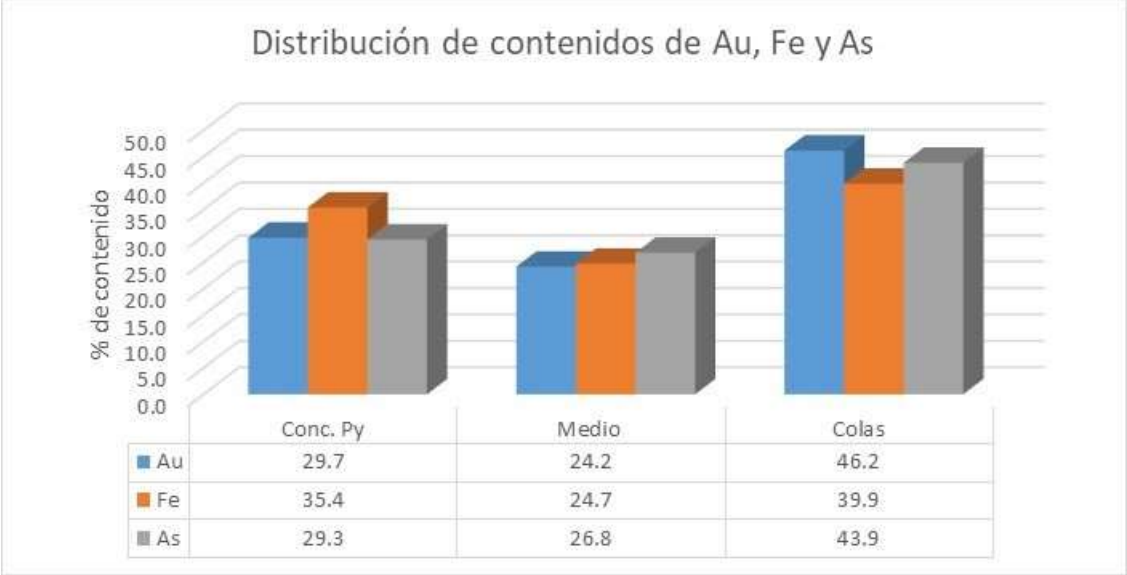

Figura 32.- Distribución de Contenidos de Au, Fe y As por etapas de flotación

Las flotaciones realizadas en las muestras G-01 y P-01 (Mostrado en anexo 1.1 figura 56), mostraron que solo el 35% de la pirita total en la muestra fue separada en el concentrando figura 32; sin embargo hay una disminución significativa de la ganga y un aumento de sulfuros en especial de pirita lo cual cumple con el objetivo de facilitar la caracterización de zonaciones en pirita.

3.3. Caracterización de zonaciones y textura

3.3.1. Caracterización muestra G01

La figura 33 muestra una comparación de dos micrografías de la misma partícula de pirita donde la figura 33 A) es analizada con los parámetros estándar del MEB y en la figura 33 B) se realizaron los ajustes de brillo/contraste en donde se revelan las zonaciones de *As* de la misma partícula el contraste fue al 80% y el bajo brillo al 20%.

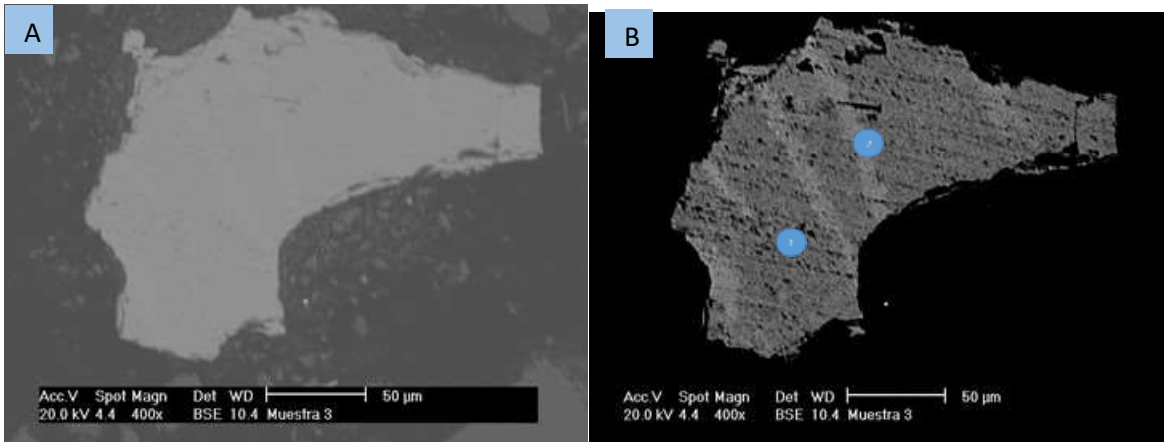

Figura 33.- A) Micrografía MEB-BSE de pirita arsenical a parámetros brillo/contraste estándar. B) Micrografía SEM BSE de partícula de pirita arsenical con parámetros de bajo brillo y alto contraste, el punto 1 corresponde a la zona oscura y el punto 2 la zona clara de donde se realizaron los análisis puntuales EDS.

Mediante el microanálisis EDS puntual en ambas zonas (clara /oscura) se obtuvieron dos espectros mostrados en la figura 34, en donde el perteneciente a la zona clara aparece un pico correspondiente al elemento As (B), mientras que en el espectro de la zona oscura el arsénico no aparece (A). Con el uso de la herramienta para cuantificar se obtiene una relación del porcentaje atómico y el porcentaje en masa reflejando una clara diferencia en cuanto al porcentaje de arsénico contenido para ambas zonas.

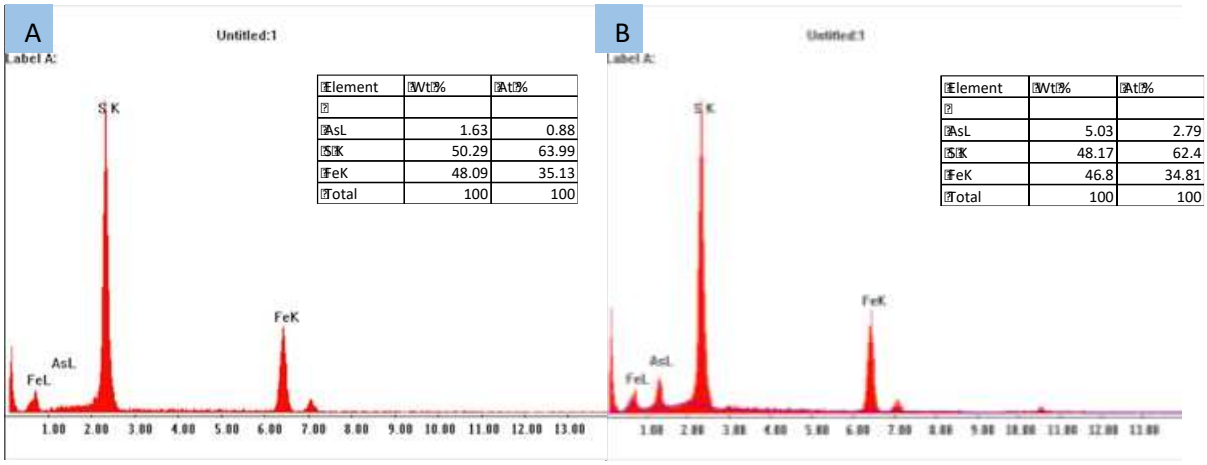

Figura 34.- Espectros de EDS de zona oscura figura 33 B) punto 1 de pirita arsenical. B) Espectrometría por EDS de zona clara figura 33 B) punto 2 de pirita arsenical.

La textura, que muestran las partículas de pirita obtenidas en la etapa de flotación, varía desde partículas de pirita que en su mayoría son ehuedrales con bordes bien definidos, hasta partículas más pequeñas derivadas de los procesos de reducción de tamaño. Ambos tamaños cuentan con superficies parcialmente planas de baja porosidad en zonas cercanas a los bordes.

La caracterización del concentrado de flotación proveniente de la muestra La Guitarra analizada por MEB revelaron zonaciones como bandas alternadas por zonas ricas/pobres en As mostradas en la figura 35, las cuales denotan un patrón concéntrico planteado en la hipótesis.

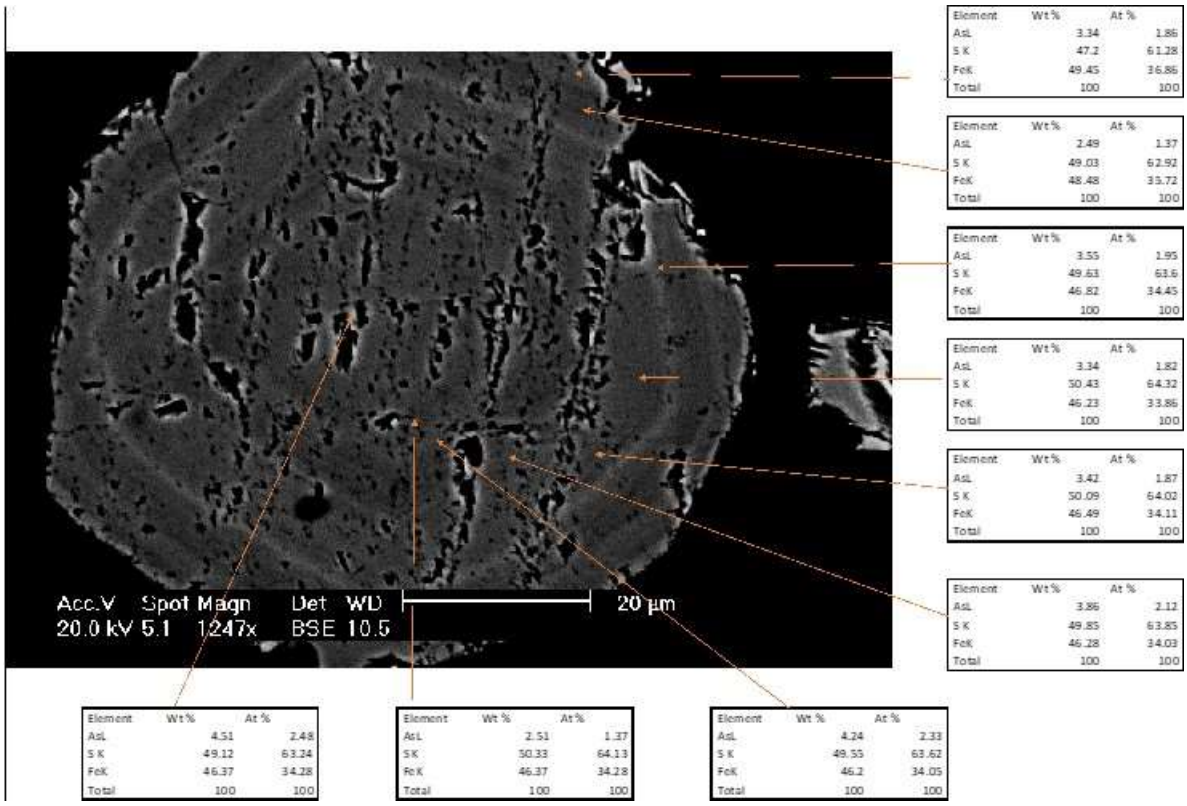

Figura 35.- Micrografía MEB-BSE de una partícula de pirita arsenical de "G-conc." que muestra un patrón de zonaciones concéntricas y la cuantificación por EDS de cada una de las zonaciones.

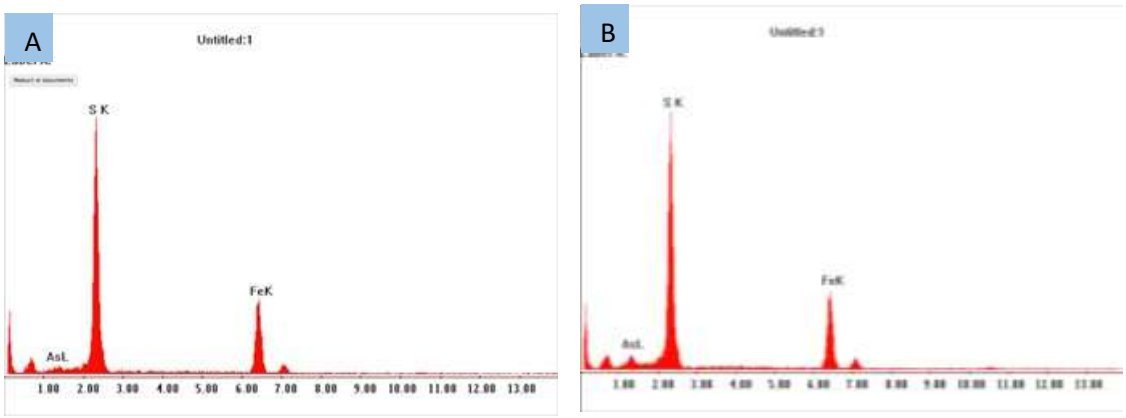

Figura 36.- Espectros EDS en Muestra G-Conc. A) análisis puntual EDS en zona oscura en pirita Arsenical B) Análisis puntual EDS en Zona clara en pirita arsenical.

En los análisis puntuales EDS aplicados a las distintas zonaciones de 50 partículas caracterizadas por MEB se encontraron altos contenidos de arsénico que van desde 1.8% At hasta el 12% At, con zonaciones concéntricas mostradas en la figura 36; que apoyan la teoría del desplazamiento concéntrico de los contenidos de *As* dentro de solución sólida y la mineralización de pirita pura como sobre-crecimientos de una pirita rica en arsénico, siendo las zonaciones del centro las más ricas en este elemento.

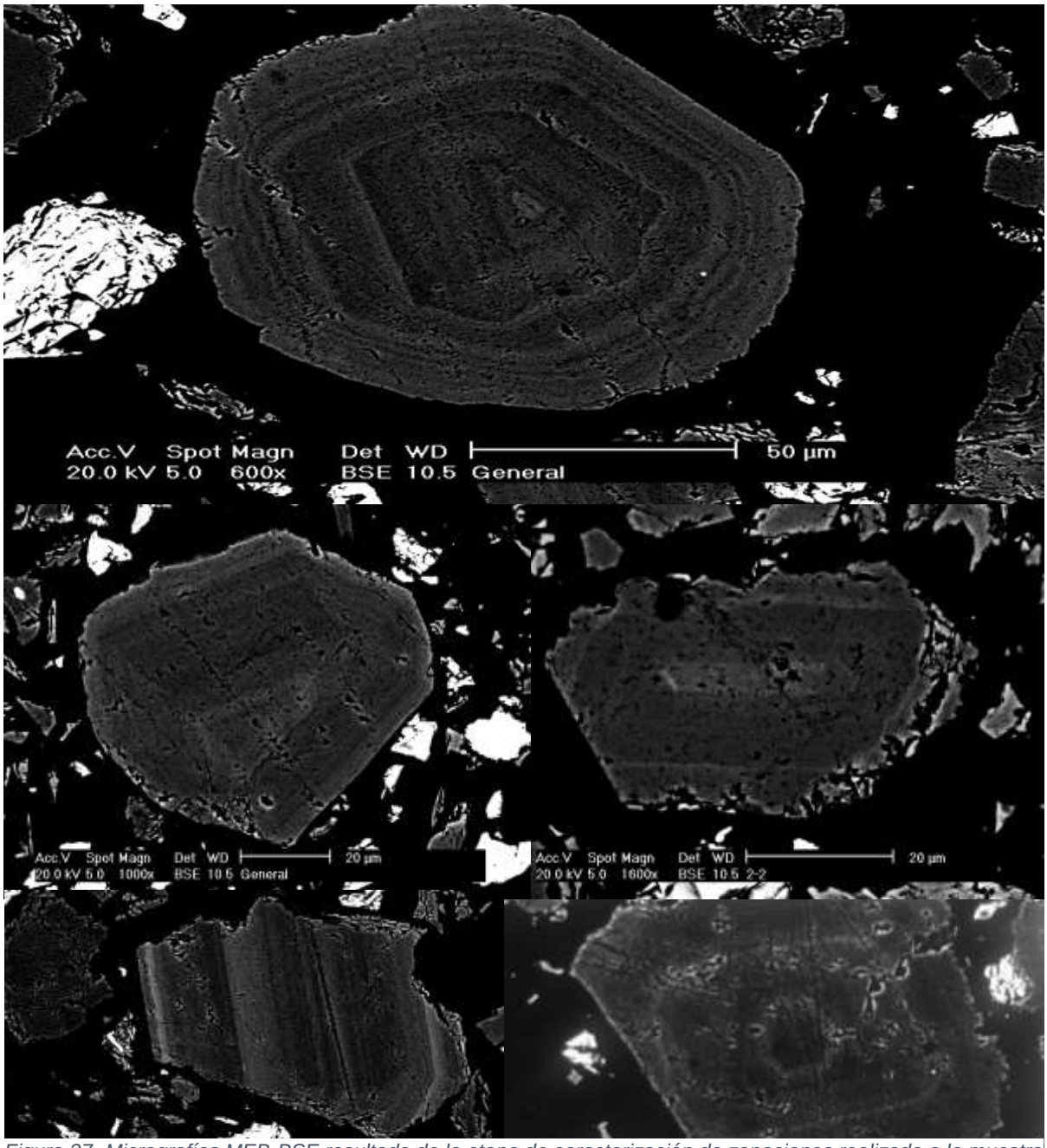

Figura 37.-Micrografías MEB-BSE resultado de la etapa de caracterización de zonaciones realizado a la muestra G01

Se hizo una recopilación de todas las determinaciones puntuales sobre las zonaciones de *As* y se compararon los porcentajes atómicos del *As* contra el de *Fe* y el *S*, para determinar sobre cuál de los dos tenía más influencia y tener una mejor idea de la sustitución del *As* en la solución sólida de la pirita. La comparación consistió en graficar los dos elementos principales que constituyen la estequiometria de la pirita (FeS_2) contra el As que es el elemento con mayor abundancia en solución sólida y el único que esta sobre el límite mínimo de detección del micro análisis EDS.

A partir de las gráficas mostradas en la Figura 38, se percibe una relación inversamente proporcional entre ambas, sin embargo en el caso de la gráfica *Fe–As* (figura 38.B) el coeficiente de correlación calculado fue de -0.882; más alto que el obtenido en la gráfica de *S-As* (figura 38.A) (-0.818), lo que indica que el porcentaje en peso del As tiene mayor influencia sobre el porcentaje en peso del *Fe*, reforzando la teoría propuesta que el *As* sustituye al *Fe* en la solución solida de la pirita .

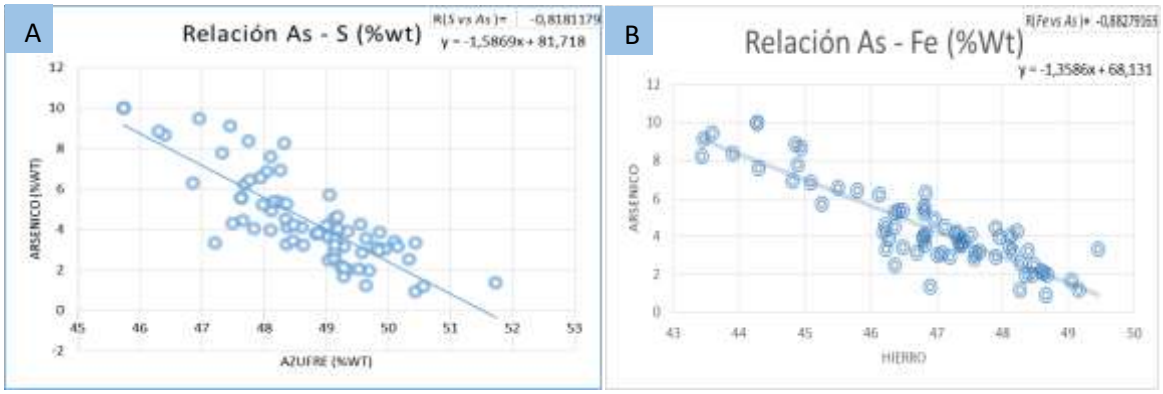

Figura 38A) Gráfica de contenidos en %wt de As de las zonaciones analizadas y su relación con los contenidos en relación al %wt en S. B) Grafica de contenidos en %wt de As de las zonaciones analizadas y su relación con los contenidos en relación al %wt en Fe.

De acuerdo con los resultados obtenidos para G-Conc. y P-Conc. (mostado Anexo 1.2 figura 59 .), en ambas muestras se encontraron zonaciones de arsénico en las superficies de pirita. La muestra G01 contuvo la mayor cantidad de arsénico en solución sólida y en la cual se facilitó más su caracterización por el aumento en NAP al contener más As; asimismo su tamaño de partícula mayor, su formación ehuedral y su textura lisa, son características de

una pirita recristalizada por procesos secundarios después de su formación, logrando sobre-crecimientos y dispersión concéntrica del As en solución.

La pirita proveniente de la muestra P-01(mostrado en el Anexo 1.2 figura 57 esquina superior derecha.)es una pirita en su mayoría framboidal, de granulometría fina y textura porosa que dificulta la visualización de los límites entre cada zonación; aunque presentes, éstas no son tan definidas como los de la muestra G-concentrado, esto posiblemente debido a que la pirita después de su formación y de la incorporación del Au dentro de la solución, no sufrió los cambios suficientes para recristalizar en una pirita de mayor tamaño, con los formaciones cúbicas y de bordes definidos que la caracterizan.

3.4 Lixiviación selectiva

Las dos secuencias de lixiviación selectiva diseñadas para disolver las fases solubles fueron establecidas mediante las pruebas de diagnóstico que consisten en la identificación de fases en la muestra a lixiviar y la determinación de tiempo y reactivos para las cianuraciones presentes.

3.4.1. Pruebas de diagnóstico Lixiviación selectiva

Reconstrucción G-Concentrado.

En la muestra G-Conc. Se encontraron fases de galena, argentita, pirita, esfalerita, calcopirita y arsenopirita. La fase con mayor abundancia es pirita, lo cual es esperado dado que se trata de un concentrado de hierro, compartiendo el *Fe* con la esfalerita que contiene 2.34%, y la escasa arsenopirita observada mediante MEB. El *Au* no fue detectado ni en la etapa de selección de muestra ni en ésta de reconstrucción. La plata sólo se observó en argentita (AgS_2) y no en su estado metálico o en solución sólida con *Au* (Electrum). El resto de los minerales encontrados en la muestra son insolubles como los silicatos. La reconstrucción mineralógica se muestra en la Tabla 8 y en la Figura 39.

Tabla 8.- Reconstrucción mineralógica resultado de la caracterización de la muestra concentrado de G-Conc.

			Reconstrución mineralógica							
G-01	Peso g	Peso %	Au	Argentita	Pyrita	Sfalerita	Galena	Calcopirita	Ganga	Total
Conc.	118.60	12.46	0.00670	2.0124	58.15	20.09	2.18	1.12	16.4333	100.0

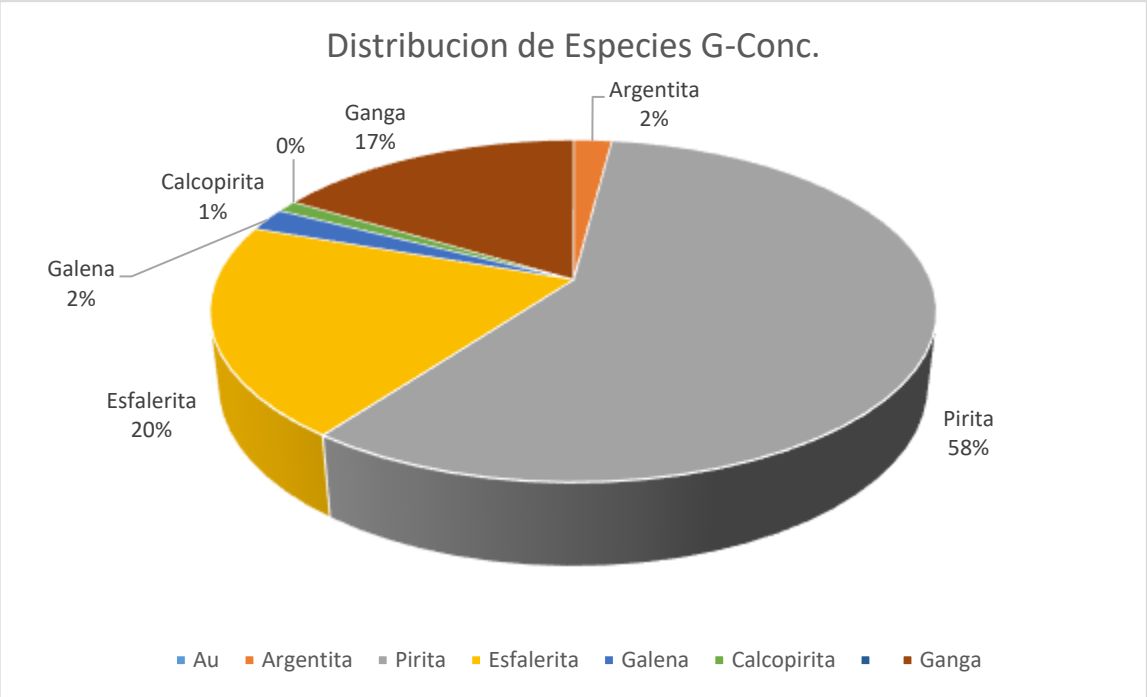

Figura 39.- Gráfico que muestra la distribución de las fases presentes en la muestra de concentrado G-Conc.

Una vez reconocidas las fases de ambas muestras se diseñó la secuencia de lixiviaciones para oxidar una o un grupo de fases para el diagnóstico de la presencia y ocurrencia del Au. La secuencia se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9.- Secuencia de lixiviación selectiva para ambas muestras según las fases presentes.

Fases en la Muestra	Muestra P-01	Muestra G-Conc.	Proceso lix.
Oro y Plata	Au invisible, Argentita	Au invisible, Argentita	Cianuración
Carbonatos	Dolomita y Calcita	N/A	Lixiviación acido acético
			Cianuración
Sulfuros de metales Base	Calcopirita, Esfalerita y Galena	Calcopirita, Esfalerita y Galena	lixiviación Férrica
			Cianuración
Sulfuros de Hierro	Pirita y Arsenopirita	Pirita y Arsenopirita	lixiviación nítrica
			Cianuración
Silicatos	Cuarzo	Cuarzo	análisis químicos y fluorescencia directa

Cinética de Cianuración G-Concentrado

De acuerdo con la figura 40 la cinética de cianuración de la muestra G-Concentrado indica que por un lapso de 12 h sólo se recuperó el 18% del Au total, quedando 81 % de Au como refractario en una muestra de concentrado de pirita como se muestra en figura 40 con tamaño de partícula menor a 45μm.

De las 12 h que duró el proceso de cianuración, sólo el 10% fue recuperado en las primeras 3 h, en las siguientes 9 h se recuperó solo 8%. El consumo de NaCN total en las 12 h fue de 1.8 kg/t, siendo las 3 primeras horas la que más reactivo consumió.

Figura 40.- Gráfica de recuperación de Au en la cinética de cianuración de muestra G-Conc.

En el caso de la muestra G-Conc., el consumo de cianuro es mayor por el alto contenido pirita proveniente de la etapa de flotación, la cual tiene la característica de ser un consumidor potencial de este reactivo, debido a la tendencia del cianuro a acomplejarse con el Fe(III) como producto de la oxidación de la superficie de la pirita. En este concentrado el contenido de Au es alto. La muestra P-01 (mostrado en anexo "Pruebas de diagnóstico lixiviación selectiva de muestra P-01) está compuesta principalmente de silicatos, el contenido de pirita es mucho menor que el de un concentrado, y la ausencia de especies calcáreas se traduce en un consumo de cianuro de sodio menor.

A partir del análisis de contenidos minerales, se establecieron los parámetros para la cianuración llevada a cabo, estableciendo para ambas muestras una solución de 2:1 en relación L/S, dicha solución a un pH >11 y concentración de NaCN de 2000ppm.

3.4.2. Secuencia de lixiviación selectiva del G-Conc.

Cianuración del G-Conc.

La primera etapa de cianuración tiene el propósito de recuperar el Au y Ag disponibles en forma metálica y en los sulfuros de plata. La recuperación en esta etapa (24 h) fue de 26% de Au y 40% de Ag. Los demás elementos que conforman el balance no denotaron una reacción en esta etapa, por lo que permanecen dentro de los sólidos considerados como residuos de cianuración. La Tabla 11 muestra el balance metalúrgico de la cianuración de la muestra G-conc. La Figura 41 presenta la recuperación por elemento en esta etapa.

Tabla 10.-Balance metalúrgico de la prueba de cianuración realizada a la muestra G-conc.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.20	ml	8.50	1800	0.001	0.004	0.0127	0.00	0.00	0.00	0.00
residuos	0.10	g	48.00	5300	1.630	0.349	6.5000	34.17	1.27	0.19	0.02
cab ensayada	0.10	g	**67.00**	**8760**	**1.890**	**0.340**	**3.35**	**35.29**	**1.37**	**0.25**	**0.00**

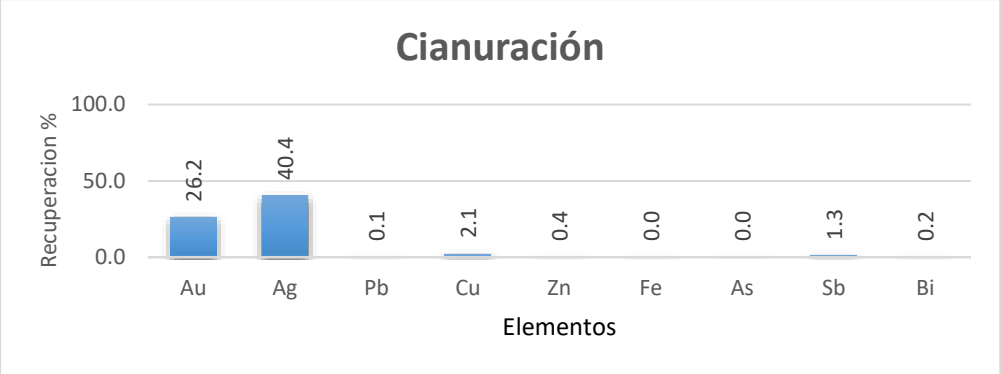

Figura 41. Gráfica de recuperación de elementos en la prueba de cianuración.

Mediante MEB se caracterizaron los residuos de esta etapa encontrando que las fases de sulfuros indentificados en la primera caracterizacion y reconstruccion mineralogica, siguen encontrandose en la muestra con las mismas características; sólo en la pirita se puede denotar un ligero cambio en los contornos, posiblemente debido a la oxidación la superficie de las particulas de pirita, (Figura 42).

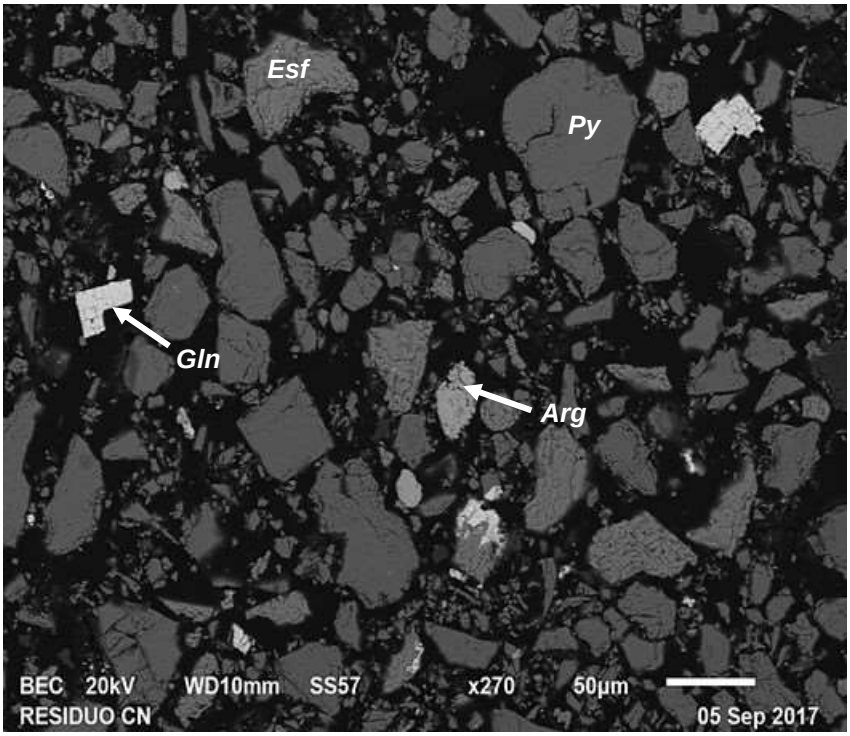

Figura 42.- Micrografía MEB-BSE de los residuos de cianuración.

El análisis por DRX (figura 43) confirma las fases predominantes de las muestras, coincidiendo con las fases que obtenidas en el DRX de la cabeza de lixiviación por lo cual se infiere que no ocurrió ninguna disolución de las principales fases que constituyen la muestra.

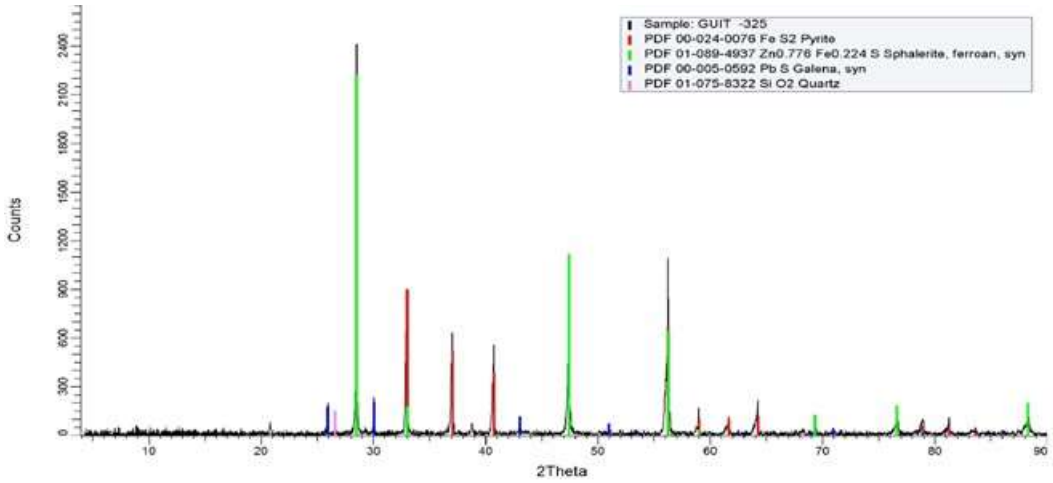

Figura 43.-Espectrometría DRX de los residuos de cianuración.

Lixiviación férrica del G-Concentrado.

Al término de 24 h de lixiviación férrica, los productos fueron analizados para establecer el balance de masa mostrado en la tabla 12 donde se definieron los porcentajes de los metales que se lograron disolver, consiguiendo así determinar la cantidad de elementos presentes en la solución. Los elementos presentes en la solución férrica fueron: Zn con una recuperación del 93%, Cu con 83% y Pb con 65%, dichos elementos eran los esperados a disolver por esta etapa, puesto que son los metales que conforman los sulfuros esfalerita, calcopirita y galena.

El resultado de las cantidades de hierro en el balance no representan el comportamiento real del elemento, puesto que la solución al término de la lixiviación contiene Fe(III)/Fe(II), por lo que la cantidad alta de hierro es atribuido al reactivo y no completamente a la oxidación de la especie sólida. Siendo que la solución inicial de lixiviación cuenta con 1.37% lo que indica que solo el 4.3% fue recuperado de la muestra sólida el cual corresponde al hierro en solución sólida con la fase de esfalerita y posiblemente a una oxidación de la superficie de la pirita.

Tabla 11.-Balance metalúrgico de masa producto de la lixiviación férrica sobre la muestra G-Conc.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.28	ml	0.00	920	0.49	0.14	3.0	0.6	0.02	0.026	0.001
residuos	0.14	g	44.00	4370	0.52	0.06	0.4	35.0	1.32	0.152	0.015
cab ensayada	0.13	g	**48.00**	**5300**	**1.63**	**0.34**	**6.5**	**34.2**	**1.27**	**0.189**	**0.015**

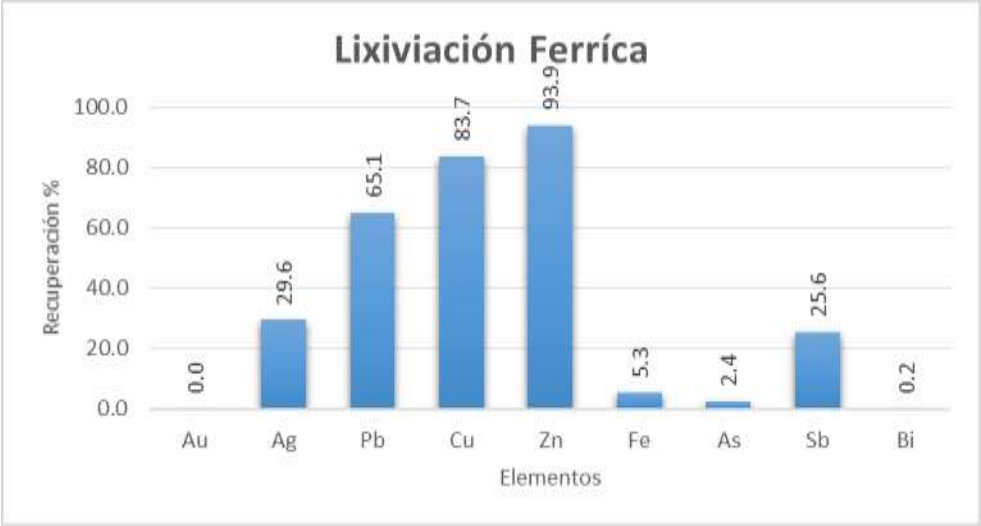

Figura 44.- Gráfico de recuperaciones de elementos de la lixiviación férrica de la muestra mineral G-Conc.

Cianuración de los sólidos de la etapa férrica del G- Concentrado

La recuperación de Au mediante cianuración de los residuos sólidos de la lixiviación férrica mostrados en la tabla 13 y figura 45, alcanzó 9%, esto posiblemente por la presencia de una cantidad pequeña de Au dentro de los sulfuros o a la oxidación superficial en las partículas de pirita. En esta etapa se obtuvo la mayor recuperación de Ag de la lixiviación selectiva, logrando una recuperación del 89%. Otro elemento recuperado en esta etapa es el Pb con 42% en solución.

Tabla 12.- Balance metalúrgico de la cianuración de los residuos provenientes de la lixiviación férrica de la muestra G-con.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.22	ml	2.14	2190.00	0.12	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00	0.000
residuos	0.11	g	40.50	540.00	0.34	0.04	0.35	36.2	1.33	0.15	0.015
cab ensayada	0.11	g	**44.00**	**4370.00**	**0.52**	**0.06**	**0.38**	**35.0**	**1.32**	**0.15**	**0.015**

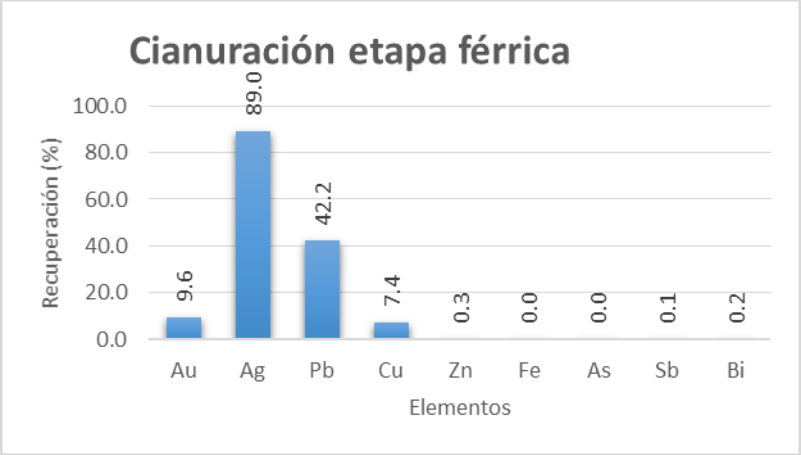

Figura 45.- Recuperación de elementos en la etapa de cianuración de residuos provenientes de la lixiviación férrica de la muestra G-Conc.

En la caracterización por MEB de los residuos se observaron imágenes de bajo aumento (figura 46) donde se detectó un grupo de partículas con una tonalidad prácticamente homogénea, lo que refleja que dichas partículas pertenecen a una sola fase; la cual, de acuerdo al microanálisis EDS corresponde a la fase de la pirita, que debe ser el único mineral sulfuroso no disuelto por la etapa de lixiviación. También en esta muestra se encontró otra fase porosa que corresponde al azufre elemental (figura 46 C), el cual se formó debido a la oxidación de los sulfuros dejando el metal en solución y el azufre como sólido en los residuos.

Para explicar la recuperación alta de plomo en esta etapa de cianuración, se caracterizaron por MEB los residuos precedentemente obtenidos de la etapa férrica antes del proceso de cianuración. En los sólidos se identificó la presencia de cloruros de plomo y plata (figura 46 B), por lo que se concluyó que la precipitación del primero fue causada por la saturación de la solución en cuanto a estos elementos (Pb y Ag).

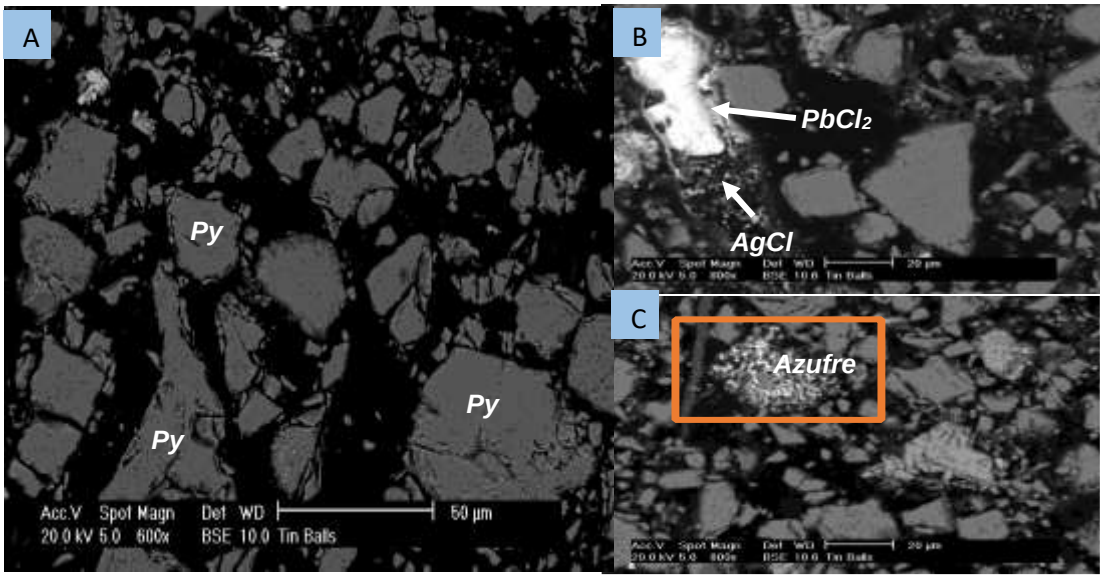

Figura 46.- A) Micrografía MEB a 600x mostrando un campo de tono uniforme correspondiente a la fase de pirita. B) Micrografía que muestra la presencia de coluro de plomo (fase grande de tono claro) y cloruro de plata (pequeños agregados claros debajo del cloruro de plomo). C) micrografía MEB de partículas de Azufre elemental resultado de la oxidación de los sulfuros.

La figura 47 muestra los resultados provenientes de DRX refuerzan los obtenidos en la microscopía, apareciendo sólo pirita, cuarzo y azufre elemental como elementos remanentes en los residuos sólidos de la cianuración de la etapa férrica.

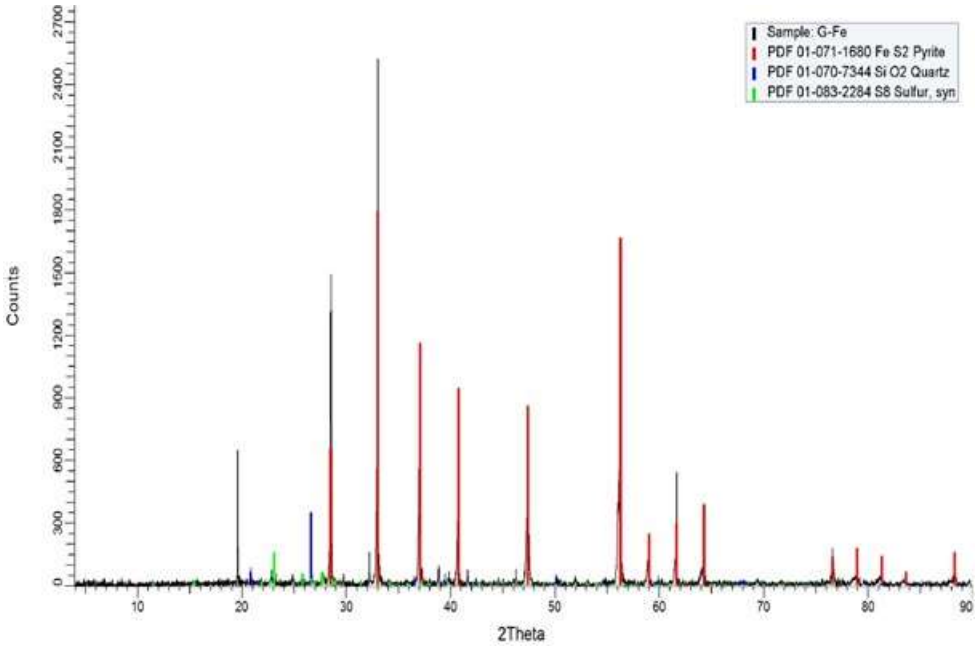

Figura 47.- Espectro de DRX de los residuos de cianuración de la etapa Férrica de la muestra G-conc.

Lixiviación nítrica G-Concentrado.

Esta etapa es propuesta para disolver las fases de sulfuros de hierro remanentes en el residuo (pirita). La solución obtenida fue analizada por absorción atómica, y los residuos por su bajo peso fueron analizados por fluorescencia de rayos-X. El elemento a disolver fue el hierro oxidándolo a Fe^{3+} en la solución y precipitando S^{-2} a su estado elemental.

El 99% del hierro en el mineral de cabeza se disolvió en la etapa de lixiviación nítrica siendo este el metal que conformaba a la pirita que aún permanecía en la muestra. Otro elemento disuelto es el As con una recuperación del 93%. Todos los demás metales fueron recuperados en su mayor parte: el Zn con 97%, Cu con 87.5%, Pb con 73% y Ag con 82%. La Tabla 14 y Figura 48 muestran leyes y recuperaciones elementales en el proceso.

Tabla 13.- Balance metalúrgico del proceso de lixiviación nítrica a los residuos de la muestra G- Conc provenientes de la etapa férrica.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.100	ml	0.00	50.00	0.03	0.00	0.04	3.09	0.02	0.00	0.00
residuos	0.003	g	139.00	418.00	0.40	0.02	0.04	1.11	0.05	0.25	0.00
cab ensayada	0.010	g	**40.50**	**540.00**	**0.34**	**0.04**	**4..0345**	**36.24**	**1.33**	**0.15**	**0.01**

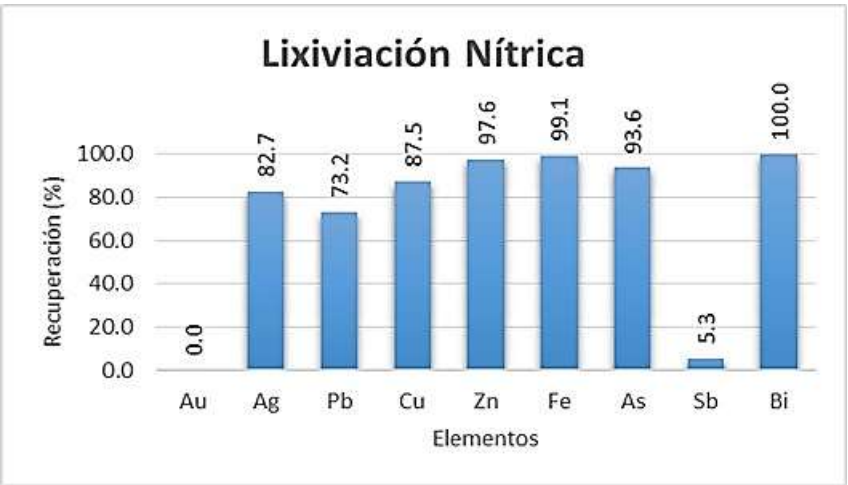

Figura 48.- Grafico de recuperaciones de elementos en la etapa de lixiviación nítrica de los residuos de la muestra G-Conc proveniente de la etapa de lixiviación férrica.

Cianuración de los sólidos de la etapa nítrica G-Concentrado.

En la cianuración de los residuos sólidos de la etapa de lixiviación nítrica se recuperó el 100% de Au y el 97% de plata remanente de la etapa de lixiviación férrica. Otro elemento recuperado fue 41% del cobre que quedó después de la etapa férrica y nítrica. La Tabla 15 y la Figura 49 muestran leyes y recuperaciones elementales en el proceso.

Tabla 14.-Balance metalúrgico resultado del proceso de Cianuración de los residuos de la muestra G-Conc proveniente de la lixiviación nítrica.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.050	ml	5.40	27.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
residuos	0.002	g	0.00	15.00	0.43	0.01	0.04	1.17	0.10	0.50	0.00
cab ensayada	0.050	g	**139.00**	**418.00**	**0.40**	**0.02**	**0.05**	**1.11**	**0.05**	**0.25**	**0.00**

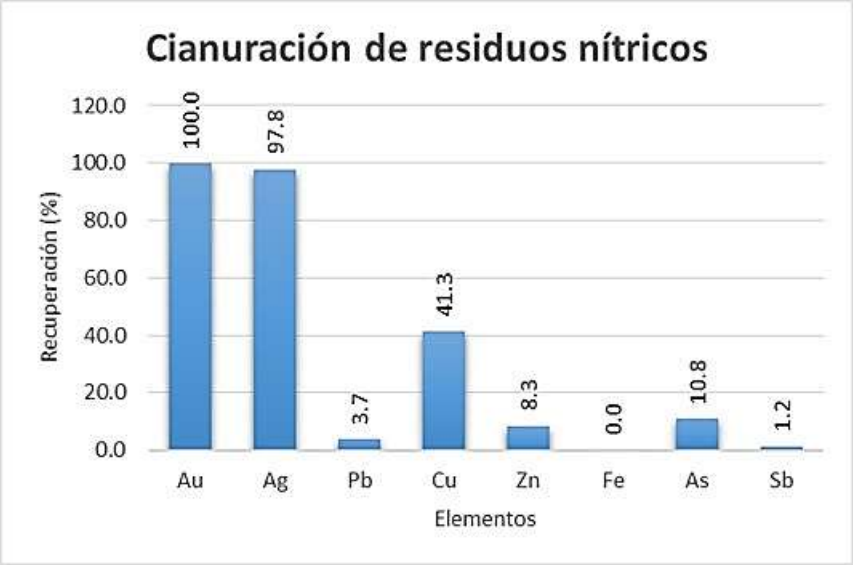

Figura 49.-Gráfico de recuperaciones de elementos en el proceso de cianuración sobre los residuos de la muestra G-Conc provenientes de la etapa de cianuración.

La microscopia de los residuos de esta etapa mostraron un campo visual en el cual sólo se observa la presencia de azufre elemental proveniente de la oxidación de la pirita, y los silicatos como partículas oscuras de formas definidas las cuales no fueron afectadas por el proceso de lixiviación nítrica, Figura 50.

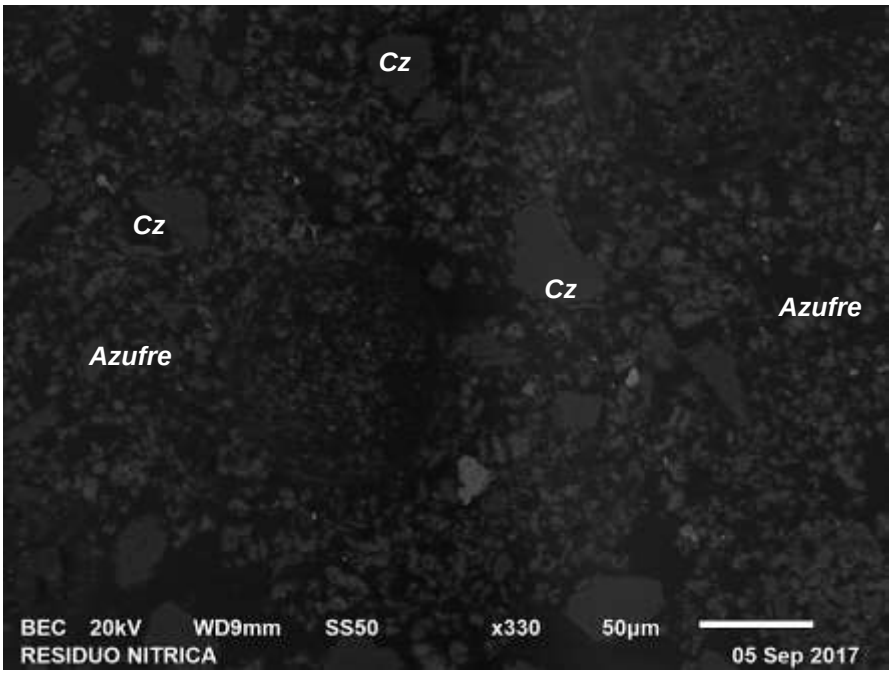

Figura 50.- Microscopia MEB BSE de los residuos de la etapa de lixiviación nítrica de la muestra G-Con.

La figura 51 muestra el comportamiento global de las recuperaciones de Au en todo el proceso de lixiviación selectiva donde solo el 26% se recuperó en la etapa de cianuración el cual pertenecía al Au disponible en la muestra. La etapa de lixiviación férrica encargada de disolver las fases minerales de sulfuros base como galena, esfalerita y calcopirita genero una recuperación del 7 %. Finalmente la etapa de lixiviación nítrica recupero el 67% del Au total en la muestra el cal se adjudica al Au presente en la pirita.

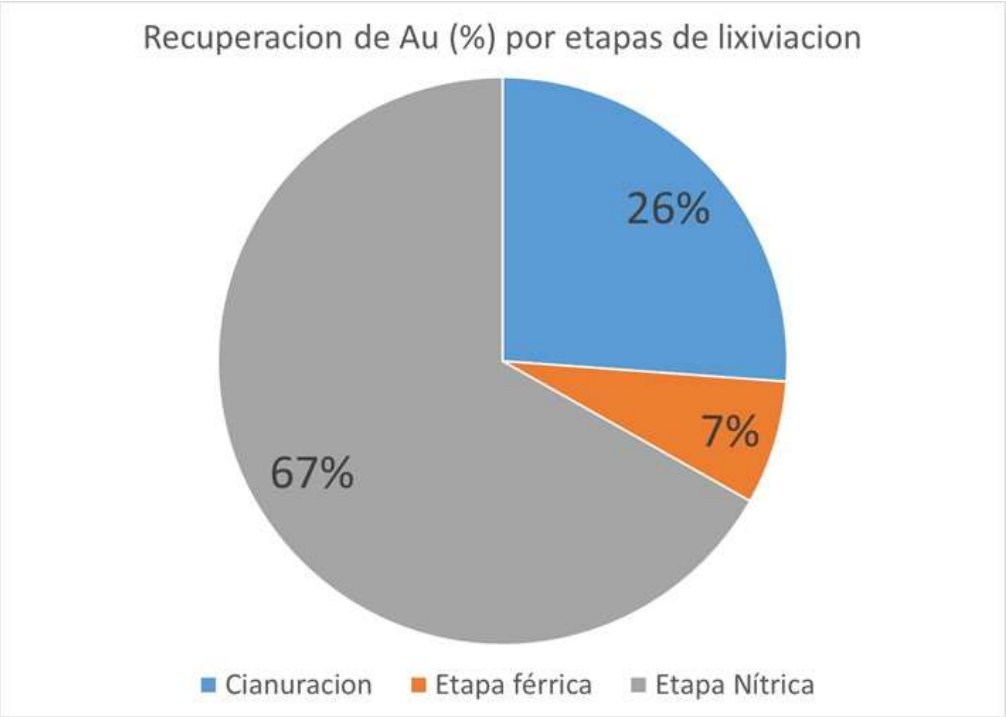

Figura 51. Grafica de recuperaciones de Au en la secuencia de lixiviación selectiva

Tabla 15. Distribución de As y Au en la etapa nítrica y el contenido.

	Etapa nítrica	
	Au	**As**
Distribución total (%)	67	98
Contenido en pirita (%)	0.004	1.29

$$C_{Au} = .02 \cdot 1.29\%(C_{As}) + 4 \times 10^{-5}.$$

$$C_{Au} = 0.0258\%.$$

Según la ecuación de límite de solubilidad propuesta por Reich et al. (2005) la pirita perteneciente a la muestra G-01 cuenta con un límite de solubilidad de 0.0258 % de contenido de Au. Como se muestra en la tabla 16 el contenido de Au en la pirita liberada por la etapa nítrica no rebasa el contenido máximo de Au resultante de la ecuacion de límite de solubilidad.

Conclusiones.

Mediante la evaluación de la muestra G-01de La Guitarra, se logró identificar a una pirita de formación ehuedral proveniente de un yacimiento tipo Carlin, localizado en el cinturón volcánico Trans-Mexicano, como un potencial portador de As y Au en solución sólida y/o en nanopartículas dentro de la matriz de dicho sulfuro. Debido probablemente a la movilizacion de *Au y As* por procesos secundarios a los de la mineralización, dejando como huella zonaciones de arsénico partiendo de un patrón concéntrico debido a procesos de recristalización.

Se logró obtener un concentrado de sulfuros de hierro el cual facilitó la etapa de caracterización de zonaciones y textura. Por otro lado el comportamiento de la distribución de *Au* en las etapas del esquema de flotación, demostró un comportamiento similar a las distribuciones obtenidas de los diferentes elementos ensayados, los cuales componen los diferentes sulfuros beneficiados, descartando la posibilidad de estar asociados a los silicatos remanentes en las colas de flotación.

En la etapa de caracterización se relacionó la textura de las partículas de pirita con el contenido de *Au y As*, para lo cual ha sido propuesto que la formación de los yacimientos de pirita, el transporte de *Au* a la zona mineralizada, su inclusión dentro de la fase de pirita y su exsolución concéntrica, junto con el crecimiento de la partícula, son eventos separados por procesos cronológicamente distintos.

Se probó que el problema de recuperación de *Au* refractario en la muestra no es producto de oclusión del mineral dentro de alguna otra fase, puesto que las reducciones de tamaño de partícula a menos de 45μm promovieron solamente una recuperación menor al 20%, por lo cual se infiere que el *Au* dentro de las partículas se presenta de manera “invisible” como solución sólida o como nan-oinclusión, lo cual fue confirmado con la recuperación del 67% en la muestra perteneciente de la Guitarra y 70% en la muestra P01 (mostrado en anexo 1.3 figura 77) del total del *Au* en la etapa de lixiviación nítrica.

Las diferentes técnicas de caracterización que se distinguen por sus amplios límites de detección como lo es la microscopia SIMS tienen la facilidad de detectar Au invisible en pirita aurífera, sin embargo con este proyecto de tesis se otorgó evidencia de que técnicas menos potentes como el MEB tiene la capacidad de identificar, aunque de manera indirecta, la presencia de Au invisible en este sulfuro de hierro conocido como pirita.

Anexo

Identificación de pirita aurífera mediante caracterización de zonaciones ricas en arsénico de muestra P-01 procedente de CIDT Peñoles

1. Caracterización

Tabla 16.-Análisis químicos de muestra P-01

MUESTRA	Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%	%
	1.94	**53.00**	**0.44**	**0.12**	**0.88**	**4.22**	**0.11**	**0.40**	**0.0004**

El difractograma mostró que el mineral de cabeza muestra principalmente minerales de cuarzo, albita, y sulfuros como pirita y galena.

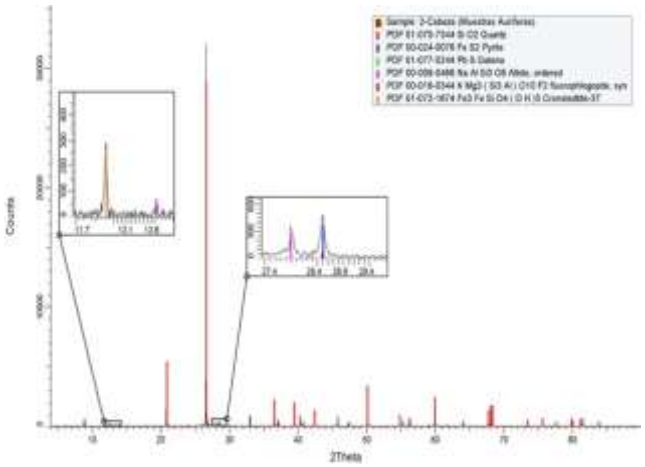

Figura 52.- Espectro de DRX de muestra P-01

Análisis en MEB detectó presencia de sulfuros de *Ag y Pb* como fases cercanas al NAP; también se identificaron sulfuros como calcopirita y esfalerita y como ganga no sulfurosa carbonatos tipo dolomita y calcita, Figura ( )

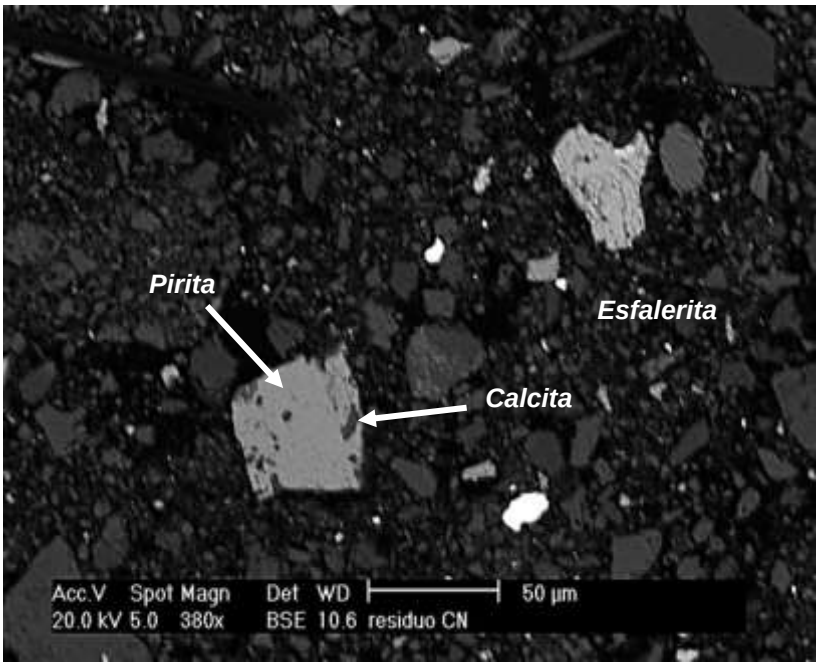

Figura 53.- Micrografía MEB de muestra P-01

2. Concentración bulk de sulfuros por flotación.

Se obtuvieron tres productos: concentrado, medios y colas. El balance metalúrgico se presenta en la Tabla 18.

Tabla 17. Balance metalúrgico de los productos de flotación en la muestra P-01

	Peso	Peso	Grados								
Producto	g	%	Au g/t	Ag g/t	Pb%	Cu%	Zn%	Fe%	As%	Sb%	Bi%
Conc. Py	44.2	4.53	10.28	518.00	6.60	1.02	10.60	29.30	0.84	0.41	0.01
Medio	124.8	12.78	6.26	136.00	1.06	0.57	2.34	16.90	0.55	0.12	0.01
Colas	807.4	82.69	0.34	11.00	0.04	0.01	0.11	1.09	0.03	0.01	0.01
Cabeza	976.40	100.00	**1.60**	**53.00**	**0.44**	**0.12**	**0.88**	**4.22**	**0.11**	**0.04**	**0.0036**
Cabeza Calculada			**1.5**	**49.9**	**0.5**	**0.127**	**0.9**	**4.4**	**0.14**	**0.0444**	**0.0054**

	Peso	Peso	Distribución								
Producto	g	%	Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
Conc. Py	44.2	4.53	30.1	47.0	63.9	36.3	55.4	30.2	27.9	41.8	9.2
Medio	124.8	12.78	51.7	34.8	29.0	57.2	34.5	49.2	51.5	33.7	14.0
Colas	807.4	82.69	18.2	18.2	7.1	6.5	10.0	20.5	20.6	24.6	76.8
Cabeza	976.40	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Concentrado.

Tabla 18.- Reconstrucción mineralógica de concentrado " P-01"

P-01		Reconstrución mineralógica										
Producto	%	Au	Argentita	Pyrita	Sfalerita	Galena	Calcopirita	Arsenopirita	Calcita	Dolomita	Ganga	Total
Conc.	4.53	0.00103	0.181	43.66	15.93	7.62	3.37	3.53	3.03	5.55	17.13	100
Medio	12.78	0.00063	0.123	25.18	9.19	1.22	1.88	2.04	1.74	3.20	55.42	100
Colas	82.69	0.00003	0.003	1.62	0.59	0.05	0.03	0.13	0.11	0.21	97.25	100
Total	**100.00**	**0.00016**	**0.012**	**6.29**	**2.29**	**0.51**	**0.40**	**0.51**	**0.44**	**0.80**	**88.76**	**100**

Medio

La recuperación de los valores de Fe en los medios fue del 57% con leyes del 16.9% Fe, La recuperación de Au en este producto corresponde al 52% con leyes del 6.26 g/t. Del arsénico en la muestra se recuperó 22% con ley del 0.55% y los metales ensayados que tuvieron presencia en la muestra fueron plomo con ley del 1.06%, cobre con 0.57% y zinc con 2.34%. La recuperación de las especies de hierro en el concentrado fue del 30% bajando su ley debido a que parte de la especie de la pirita se encontraba en granulometría muy fina diseminada entre especies de silicatos.

Colas

El contenido remanente de Fe en las colas de la flotación fue del 19% con ley de 1.09% Fe; el Au remanente en los residuos de flotación fue del 18% y una ley de 0.34 g/ton. El contenido de As en las colas son del 19% con ley del 0.03%. Los metales ensayados mostraron leyes de 0.04% de plomo, cobre con 0.01%, y zinc con 0.11%.

3. Caracterización de zonaciones y textura muestra en muestra de concentrado de pirita.

La caracterización de textura mostró una pirita rugosa con porosidad en la mayoría de la superficie con bordes poco definidos e inclusive mucha de ella diseminada en matrices como silicatos y carbonatos. También en las partículas de pirita se encontró galena como inclusiones de granulometría fina. La mayor parte tienen granulometría más fina y muy porosa que, dificultando la revelación de zonaciones, claras y obscuras, como se aprecia en las Figuras 54, 55 y 56.

Se realizaron análisis puntuales con la finalidad de tener una relación entre As – S – Fe las cuales se muestran en la figura 57 y muestran una relación entre: contenidos de Fe - As y de As – S en solución sólida mostraron la misma relación inversamente proporcional. La correlación obtenida para Fe-As muestra una R^2 de -0.811, mientras que para la correlación de S-As el R^2 fue de -0.701.

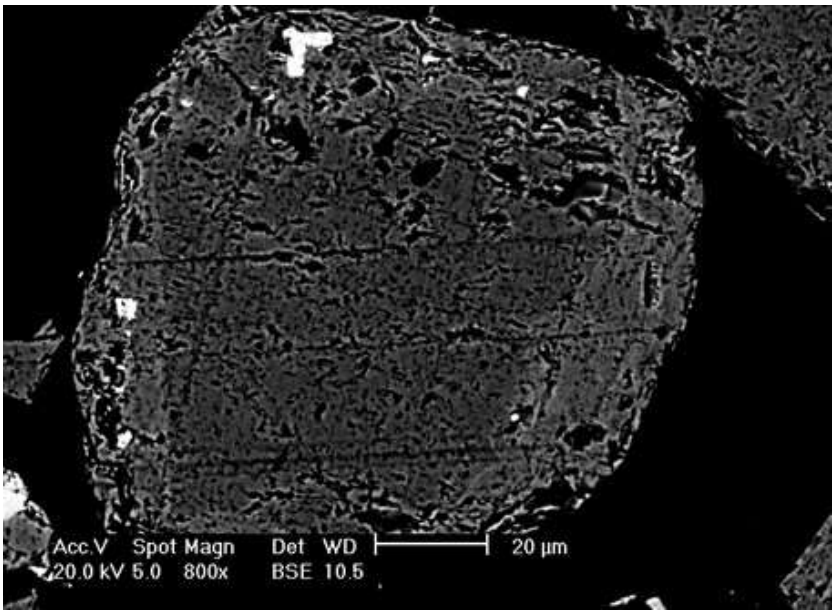

Figura 54.- Micrografía MEB que muestra una pirita de textura muy porosa y de bordes poco definidos.

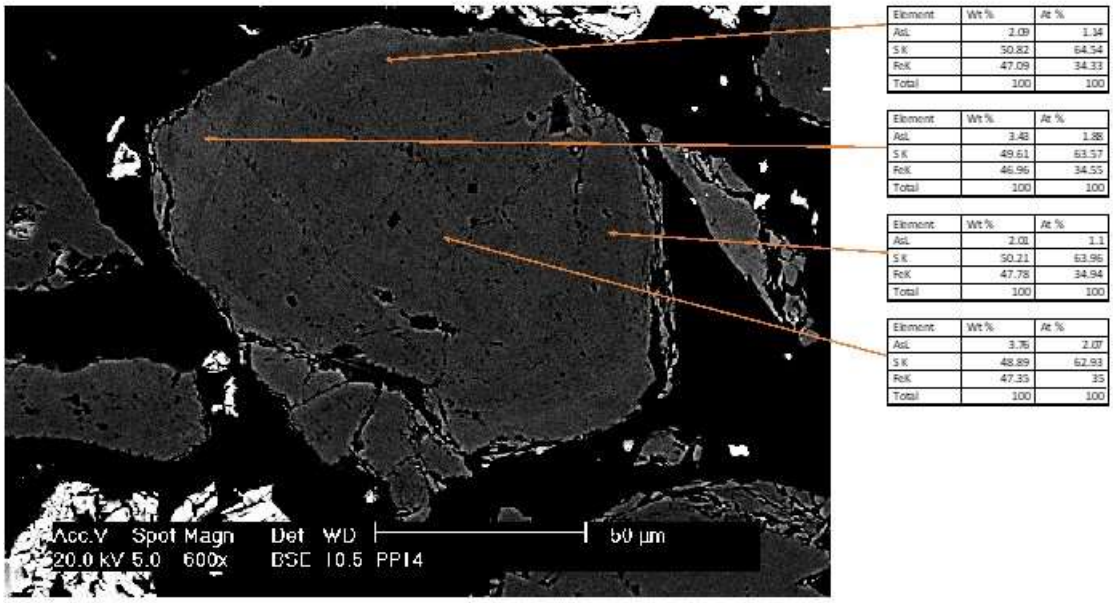

Figura 55.- Micrografía SEM BSE de partícula de pirita arsenical y cuantificación EDS de las zonaciones presentes en la misma.

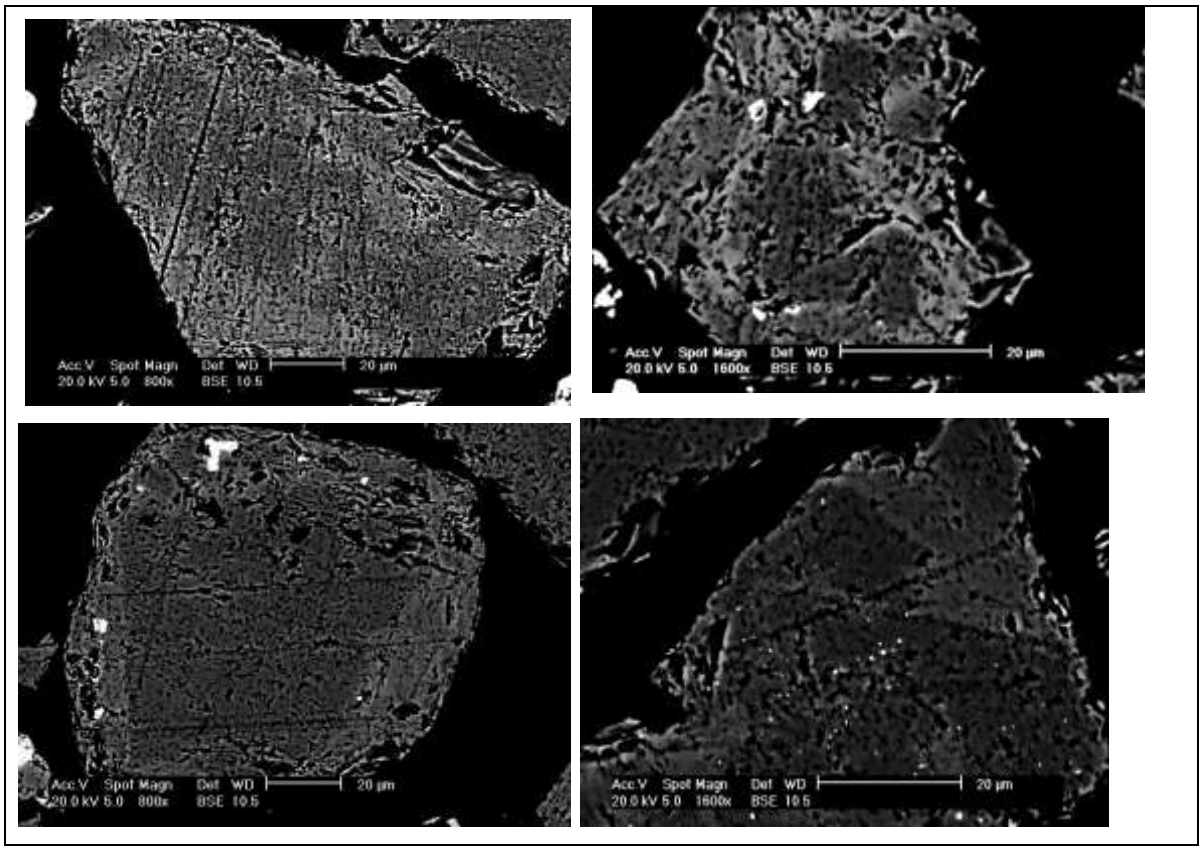

Figura 56.- Micrografías SEM BSE resultado de la caracterización de zonaciones en la muestra P-Conc.

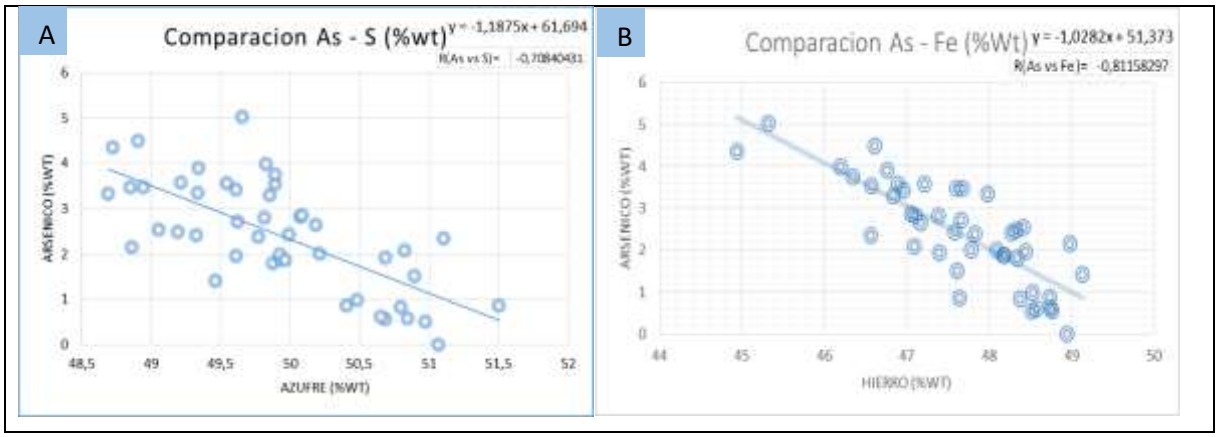

Figura 57.- A) Gráfica de contenidos en %wt de As de las zonaciones analizadas y su relación con los contenidos en relación al %wt en Fe. B) Grafica de contenidos en %Wt de As de las zonaciones analizadas y su relación con los contenidos en relación al %wt en S.

4. Lixiviación selectiva para la muestra P-01

Reconstrucción mineralógica P-01

Se realizó la reconstrucción mineralógica de muestra de cabeza la cual se muestra en la Tabla 19. En la Tabla 20 se presentan los minerales solubles y el proceso al cual son sensibles.

Tabla 19.- Reconstrucción mineralógica resultado de la caracterización de la muestra concentrado de P-01.

		Reconstrución mineralógica										
		Au	Argentita	Pyrita	Sfalerita	Galena	Calcopirita	Arsenopirita	Calcita	Dolomita	Ganga	Total
976.40	100.00	0.00016000	0.012175407	6.29	2.29	0.51	0.40	0.51	0.435710353	0.80	88.7572	100.0000

Tabla 20.- secuencia de lixiviación optada según las fases encontradas en reconstrucción

Fases en la Muestra	Muestra P-01	Muestra G-Conc.	Proceso lix.
Oro y Plata	Au invisible, Argentita	Au invisible, Argentita	Cianuración
Carbonatos	Dolomita y Calcita	N/A	Lixiviación ácido acético
			Cianuración
Sulfuros de metales Base	Calcopirita, Esfalerita y Galena	Calcopirita, Esfalerita y Galena	lixiviación Férrica
			Cianuración
Sulfuros de Hierro	Pirita y Arsenopirita	Pirita y Arsenopirita	lixiviación nítrica
			Cianuración
Silicatos	Cuarzo	Cuarzo	análisis químicos y fluorescencia directa

Cinética Cianuración P01

La cinética de cianuración realizada a la muestra P01 mostrada en la figura 58 reporta una recuperación de 20.59 % del Au, mientras que el 79% permaneció refractario dentro los residuos sólidos del mineral de cabeza de flotación. El consumo de NaCN fue de 1.2 kg/t al final de las 12 h que duró la lixiviación, siendo durante las tres primeras horas cuando se consumió la mayor cantidad de reactivo (1 kg/t).

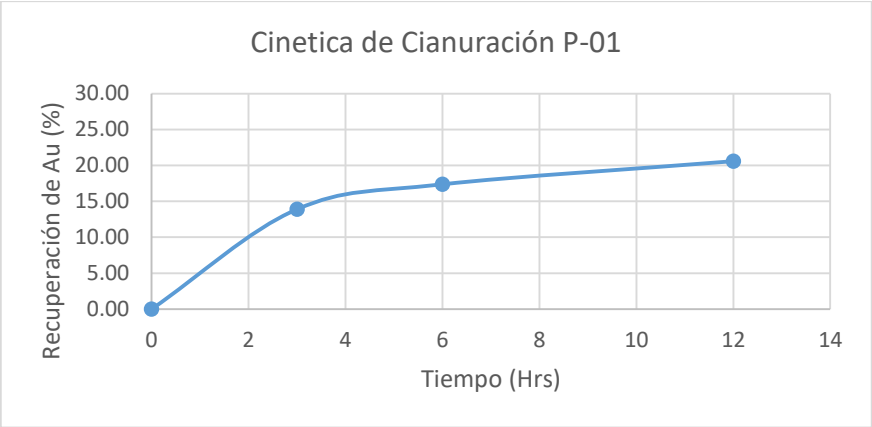

Figura 58.- Gráfica de recuperaciones de Au en cinética de cianuración a muestra P-01.

Cianuración P01.

En la primera etapa de cianuración a la que fue sometida la muestra de cabeza P-01, se obtuvo una recuperación de 17% de Au y 40 % de Ag. La disolución de los demás elementos fue nula o muy baja siendo la mayor la de Cu con una recuperación de 6% como es mostrado en la tabla 25 y figura 59.

Tabla 21.- Balance metalúrgico resultado de la etapa de cianuración de la muestra mineral P-01.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.40	ml	0.18	18.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
residuo	0.2	g	1.66	53.00	0.44	0.11	0.84	4.35	0.10	0.40	0.00
cab ensayada	0.20	g	**1.94**	**53.00**	**0.44**	**0.12**	**0.88**	**4.22**	**0.11**	**0.40**	**0.00**

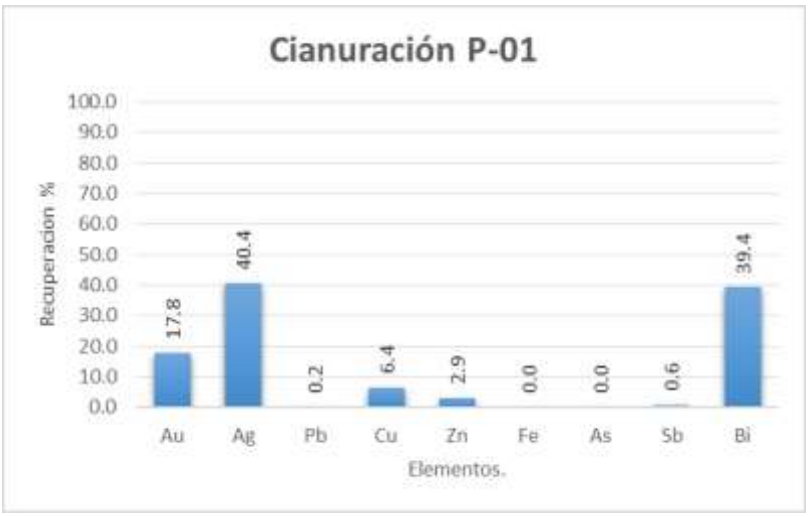

Figura 59.- Gráfico de recuperación de elementos en la etapa de Cianuración.

En la caracterización por MEB de los residuos producto de la cianuración mostrados en figura 60, se identificaron las fases que contienen, principalmente cuarzo, pirita, esfalerita, galena y calcita. Con apoyo del análisis DRX (figura 61) se reforzó lo encontrado por microscopía que identifica las mismas fases en la etapa de reconstrucción.

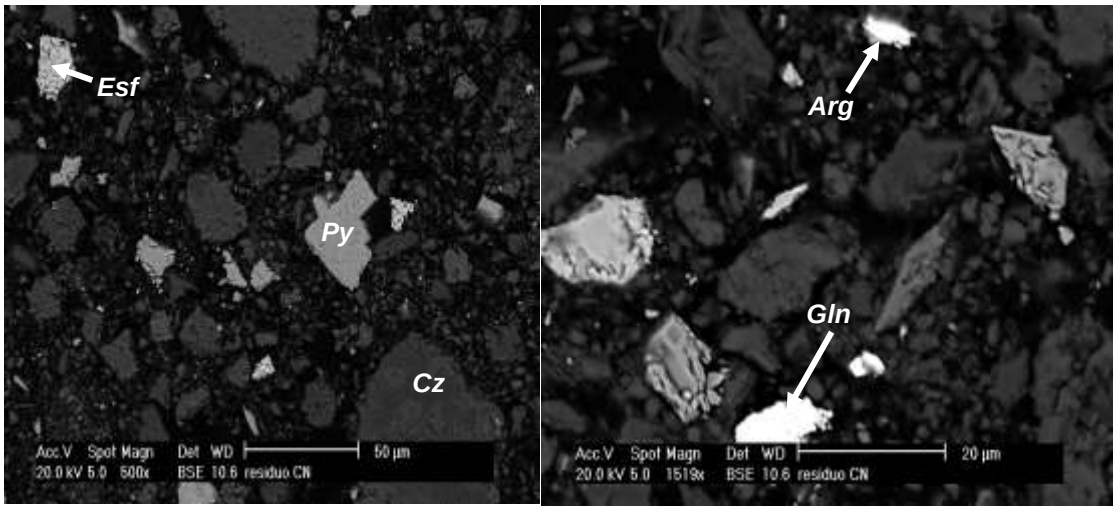

Figura 60.- Micrografía MEB-BSE de los residuos sólidos producto de la etapa de cianuración.

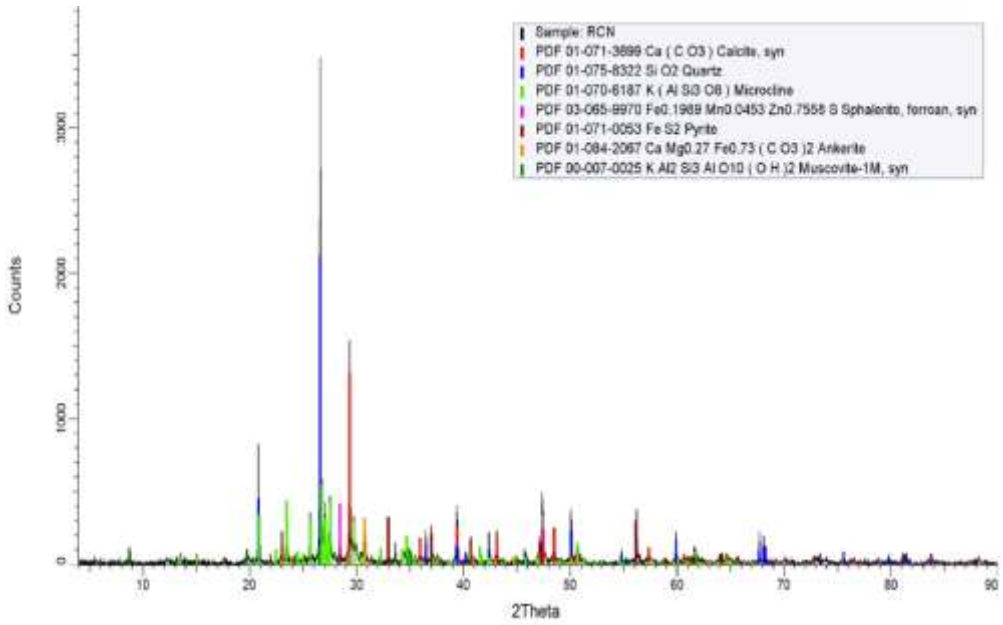

Figura 61.-Espectrometría DRX de los residuos de cianuración de la muestra mineral P-01

Lixiviación acética P-01

Se sometió a lixiviación acética la muestra P01; la Tabla 22 muestra las leyes obtenidas y la Figura 62 las recuperaciones.

Tabla 22.- Balance metalúrgico resultado de la etapa de lixiviación con ácido acético realizado a los residuos de cianuración de la muestra P-01.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.32	ml	0.00	0.21	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
residuo	0.13	g	1.95	51.00	0.43	0.13	1.05	5.50	0.16	0.04	0.00
Cab. Calc	0.16	g	**1,66**	**49.00**	**0.43**	**0.11**	**0.89**	**4.35**	**0.11**	**0.39**	**0.00**

Figura 62.- Gráfico de recuperación de elementos de la etapa de lixiviación con ácido acético sobre los residuos de cianuración de P-01.

Cianuración de etapa acética

El residuo sólido producto de la lixiviación acética después de ser lavado, se colocó en la solución de cianuro por 24 h, obteniéndose una liberación nula de Au y 2% de Ag mostrado en tabla 23 y figura 63.

Tabla 23.-balance metalúrgico resultado de la cianuración de los residuos de la lixiviación con ácido acético de la muestra P-01

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.22	ml	0.00	4.70	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
residuo	0.111	g	1.92	41.00	0.43	0.11	0.99	5.42	0.16	0.04	0.00
Cab. Calc	111.00	g	**1,95**	**51.00**	**0.43**	**0.13**	**1.05**	**5.50**	**0.16**	**0.04**	**0.00**

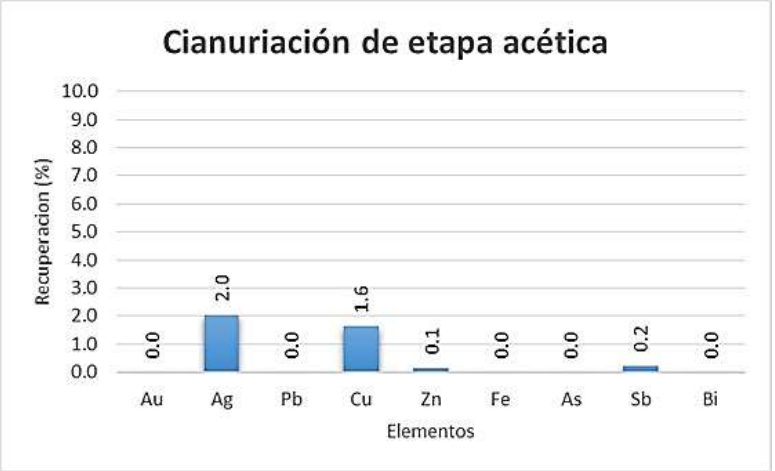

Figura 63.- Gráfico de recuperación de elementos de la etapa de cianuración sobre los residuos de lixiviación con ácido acético de la muestra P-01.

Haciendo uso de la microscopia electrónica en el producto residuo de esta fase (figura 64), se caracterizó la muestra con el fin de constatar la eliminación total de la calcita y dolomita, como resultado solo se observó la presencia de las fases de sulfuros y silicatos.

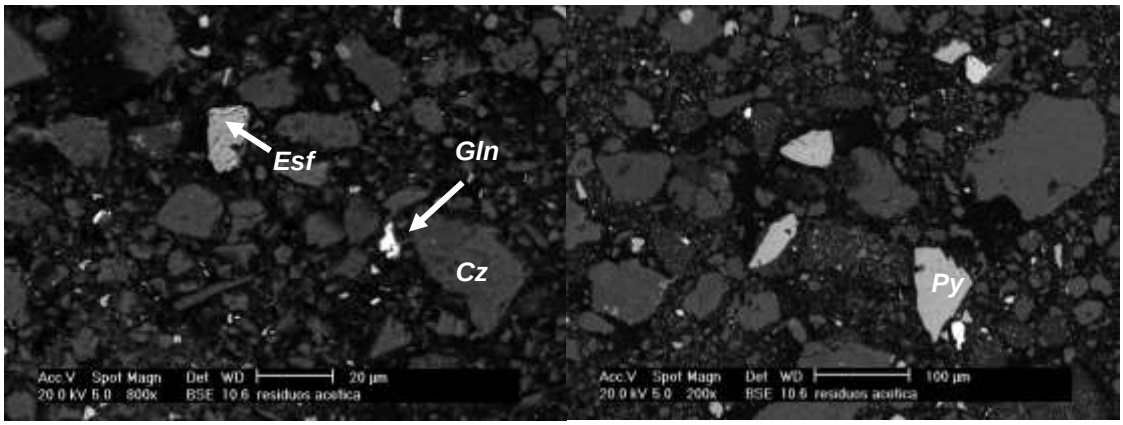

Figura 64.- Micrografía MEB-BSE de los residuos provenientes de la cianuración de la etapa de lixiviación acética.

Lixiviación férrica de la muestra P-01.

En los productos de esta etapa se recuperaron el 91% de Zn y Cu, 75% de Pb y 21% de Ag, tal y como se presenta en la tabla 24 y figura 65.

Tabla 24.- Balance metalúrgico resultado de la lixiviación Férrica sobre los residuos provenientes de la etapa de lixiviación acética en la muestra P-01.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.16	ml	0.00	5.81	0.16	0.08	0.60	3.59	0.01	0.00	0.01
residuo	0.07	g	2.16	50.00	0.12	0.02	0.12	5.07	0.16	0.04	0.00
Total	0.08	g	**1.95**	**50.00**	**0.43**	**0.11**	**1.05**	**5.57**	**0.16**	**0.04**	**0.00**

Figura 65.- Gráfico de recuperación de elementos en la etapa de lixiviación férrica sobre los residuos provenientes de la etapa de lixiviación acética de la muestra P-01.

Cianuración etapa férrica P-01.

En la disolución de los sulfuros en esta etapa se liberó la mayoría de plata en un 88%. La liberación de Au en esta sección fue del 15%, mostrado en tabla 25 y figura 66.

Tabla 25.- balance metalúrgico resultado de la cianuración de los residuos provenientes de la lixiviación férrica de la muestra P-01

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.10	ml	0.17	23.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
residuo	0.05	g	1.86	6.00	0.12	0.01	0.11	4.70	0.17	0.03	0.00
Total	0.05	g	**2.16**	**50.00**	**0.12**	**0.02**	**0.12**	**5.07**	**0.16**	**0.04**	**0.00**

Figura 66.- Gráfico de recuperación de elementos en la cianuración de los residuos provenientes de la lixiviación férrica en la muestra mineral P-01

El análisis por MEB en modo BSE (figura 67) mostró que en su mayoría sólo se encuentran dos tonos muy contrastados los cuales pertenecen a la pirita y al cuarzo. También se observa la existencia de inclusiones muy finas de galena en matrices de pirita y silicatos. En los resultados obtenidos por DRX las especies de galena y esfalerita desaparecieron en el difractograma mostrado en la figura 68 indicando que la concentración de estas especies es menor al 3%.

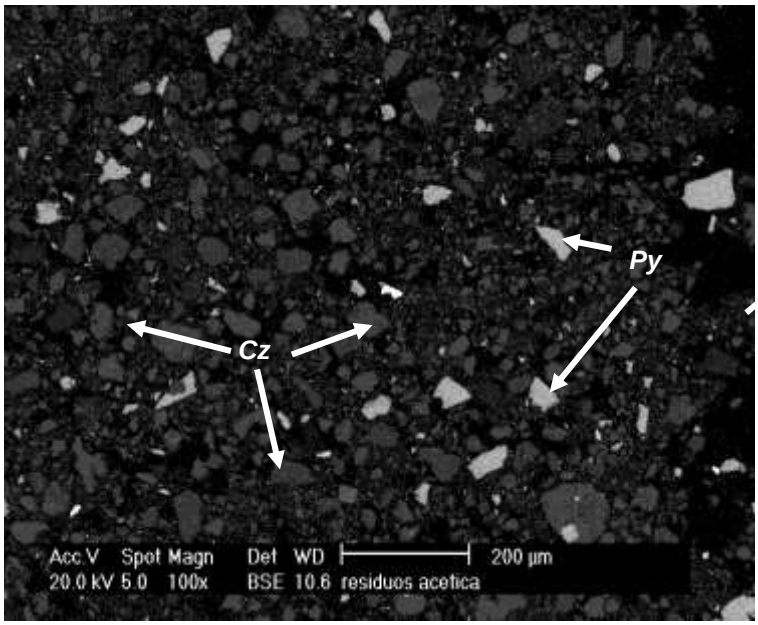

Figura 67.-. Micrografía MEB-BSE a 100x de los residuos de cianuración de la etapa de lixiviación férrica.

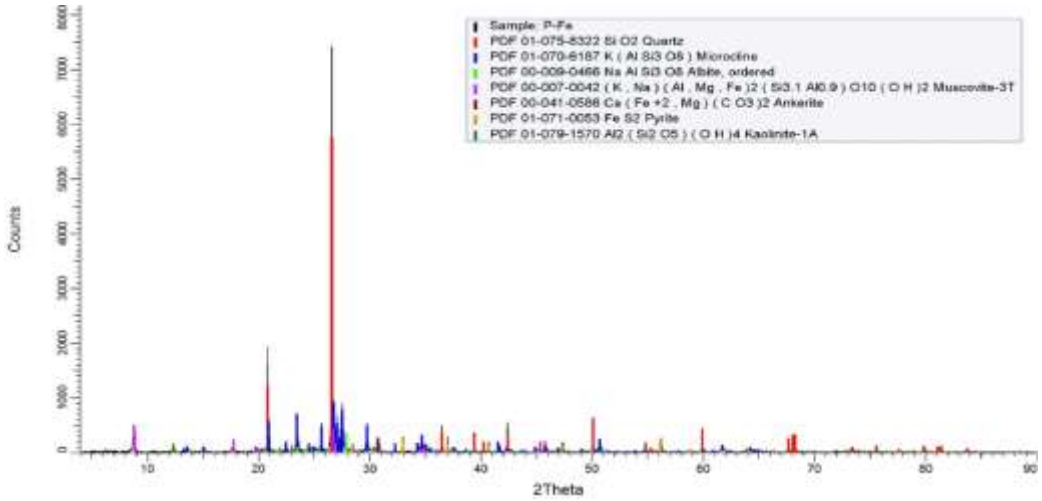

Figura 68.- Espectro de DRX de los residuos de cianuración provenientes de la etapa férrica de la muestra P-01.

Lixiviación nítrica de la muestra P-01

En la etapa de lixiviación se recuperó el 95% de Fe y el 100 % de As mostrado en tabla 26 y figura 69.

Tabla 26.- Balance metalúrgico resultado de la cianuración de los residuos de la muestra P-01 provenientes de la lixiviación nítrica.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.25	ml	0.00	0.60	0.02	0.00	0.02	0.54	0.02	0.00	0.00
residuo	0.025	g	1.66	0.70	0.01	0.00	0.01	0.25	0.00	0.25	0.00
Total	0.03	g	**1.86**	**6.00**	**0.12**	**0.01**	**0.11**	**4.70**	**0.17**	**0.03**	**0.00**

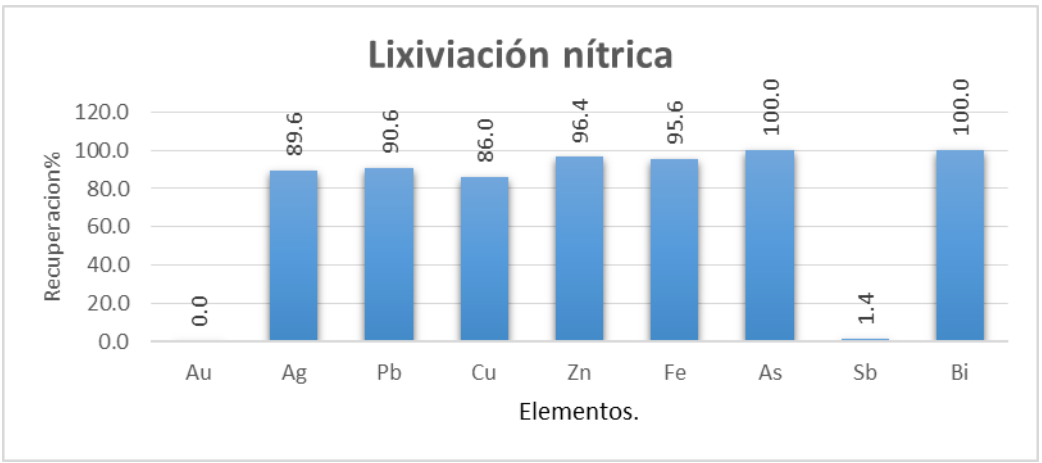

Figura 69.- Gráfico de recuperación de elementos del proceso de cianuración sobre los residuos de la muestra P-01 provenientes de la lixiviación nítrica.

Cianuración etapa nítrica P-01.

En la cianuración de los residuos de la etapa de lixiviación nítrica se obtuvo una recuperación de valores de Au del 98% y plata del 85%, y la recuperación de Ag, fue del 85% como se muestra en tabla 27 y figura 70.

Tabla 27.- Balance metalúrgico resultado de la cianuración de los residuos de la muestra P-01 provenientes de la lixiviación nítrica.

	Cantidad		Grados								
Producto			Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Bi
licor	0.05	ml	0.61	0.6	0	0.00031	0	0	0	0.00122	0
residuo	0.025	g	0.19	0.20	0.01	0.00	0.01	0.25	0.00	0.250	0.00000
Total	0.05	g	**1.66**	**0.70**	**0.01**	**0.00**	**0.01**	**0.25**	**0.00**	**0.25**	**0.00**

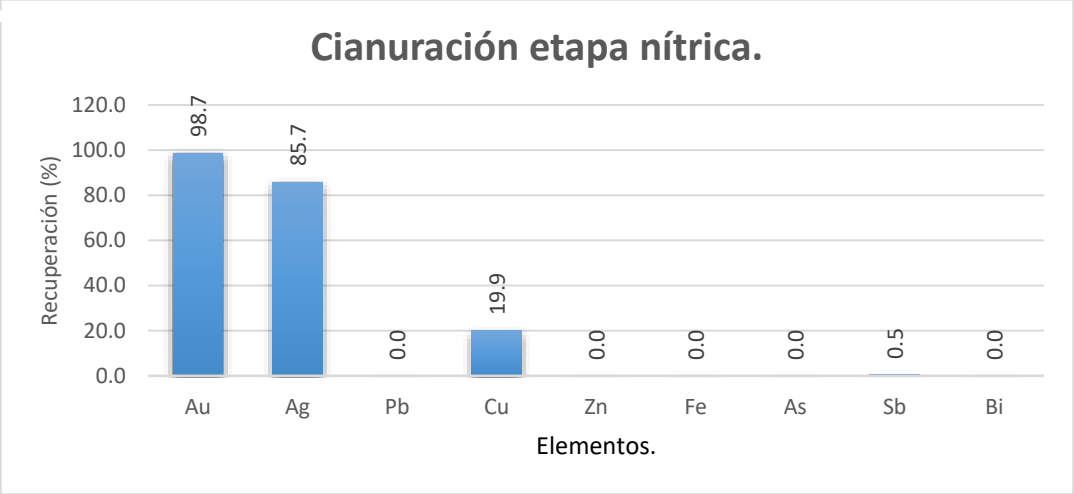

Figura 70.-Gráfico de recuperación de elementos del proceso de cianuración sobre los residuos de la muestra P-01 provenientes de la lixiviación nítrica.

El análisis de los residuos por MEB apreciados en la figura 71 muestra la presencia alta de silicatos y azufre en estado sólido, apareciendo una o dos partículas de pirita por cada campo visual a aumento. Los análisis DRX mostrados en la figura 72 indicaron la ausencia de pirita dentro de la muestra que a su vez también se en la MEB, en comparación a los análisis obtenidos de la etapa anterior de lixiviación férrica.

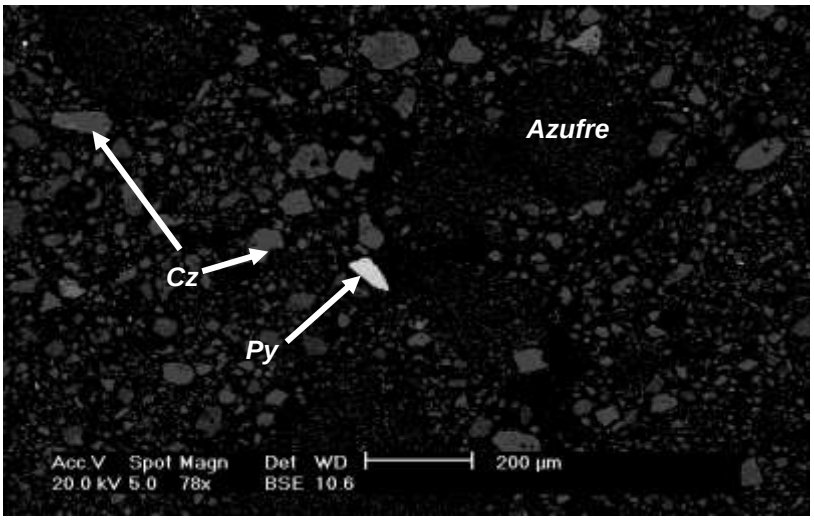

Figura 71.-. - microscopia SEM BSE a 78x sobre los residuos de silicatos y azufre elemental resultantes de la etapa de lixiviación Nítrica.

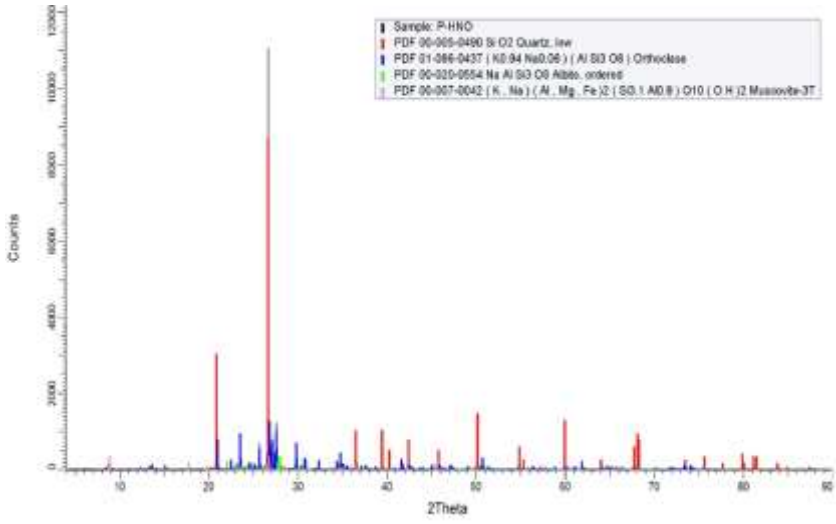

Figura 72.- Espectro de DRX de los residuos de la muestra P-01 de la etapa de lixiviación nítrica.

Al final del proceso se reportó la recuperación total de Au en la lixiviación selectiva como se aprecia en la figura 73 en donde se muestra que la cianuración solo obtuvo una recuperación del 18% del Au disponible en la muestra, la etapa de lixiviación con ácido acético no obtuvo recuperación de Au de los carbonatos, la etapa de lixiviación férrica solo logro la recuperación de Au del 12% el cual estaba asociado a los minerales sulfuros base como galena, esfalerita y calcopirita y final mente la etapa de lixiviación nítrica encargada de la disolución de los sulfuros de pirita y arsenopirita recuperaron el restante 70% del Au en la muestra.

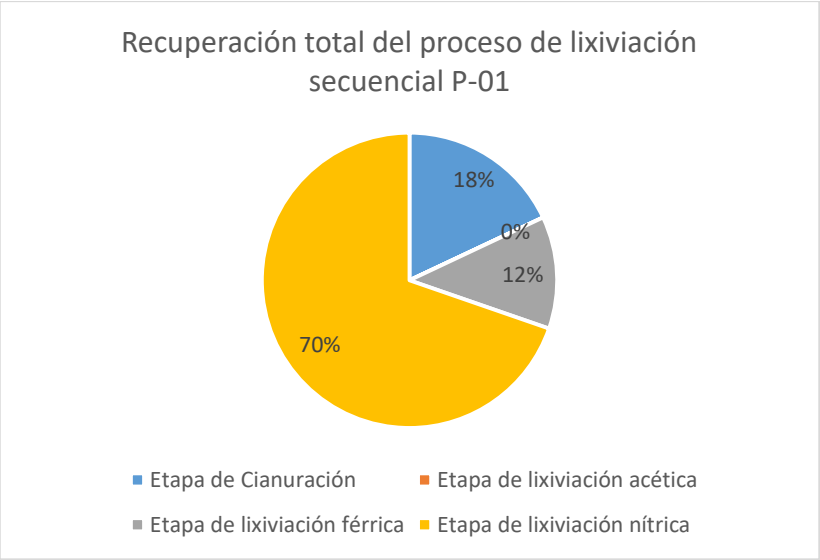

Figura 73. Grafica de recuperación global en el proceso de lixiviación selectiva.

Referencias.

Abraitis, P. K., Pattrick, R. A. D., & Vaughan, D. J. (2004). Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: A review. *International Journal of Mineral Processing*, *74*(1–4), 41–59. http://doi.org/10.1016/j.minpro.2003.09.002

Alenik, C. H. S. P., Tsunomiya, S. A. U., Eich, M. A. R., Esler, S. T. E. K., Ang, L. U. W., & Wing, R. O. C. E. (2004). " Invisible " gold revealed : Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit, *89*, 1359–1366.

Arehart, G. B., Chryssoulis, S. L., & Kesler, S. E. (1993). Gold and Arsenic in Iron Sulfides from Sediment hosted Disseminated Gold Deposits: Implication for Depositional Processes. *Economic Geology*, *88*, 171–185. http://doi.org/10.1177/0047287594033002123

Bakken, B. M., Hochella, M. F., Marshall, A. F., & Turner, A. M. (1989). High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin Mine, Nevada. *Economic Geology*, *84*(1), 171–179. http://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.1.171

Benzaazoua, M., Marion, P., Robaut, F., & Pinto, a. (2007). Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy. *Mineralogical Magazine*, *71*(2), 123–142. http://doi.org/10.1180/minmag.2007.071.2.123

Boyle, R. W. (1979). The geochemistry of gold and its deposits. *Geological Survey of Canada, Bulletin 280, 584 P.*, 30–33.

Cabri, L. J., Chryssoulis, S. L., & et. al. (1989). The nature of "invisible " gold in arsenopyrirte. *Can. Mineral*, *27*(353–362).

CELEP, O., ALP, I., DEVECI, H., & VICIL, M. (2009). Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, *19*(3), 707–713. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60337-4

Chouinard, A., Paquette, J., & Williams-Jones, A. E. (2005). "Crystallographic Controls on Trace-Element Incorporation in Auriferous Pyrite From the Pascua Epithermal High-

Sulfidation Deposit, Chile?Argentina." *The Canadian Mineralogist*, *43*(3), 951–963. http://doi.org/10.2113/gscanmin.43.3.951

Chryssoulis, S. L. (1989). Ion probe microanalysis gold in common sulphide minerals and implications for enhanced recovery from refractory gold ores. *CANMET Contract Report*.

Cook, N. J., & Chryssoulis, S. L. (1990). Concentrations of "Invisible Gold" in the common sulfides. *The Canadaian Mineralogist*, *28*(1), 1–16.

Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S. E., Ewing, R. C., Hough, R., & Walshe, J. (2011). Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, *42*(1), 32–46. http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.003

Elías-herrera, M., Ortega-gutiérrez, F., Sánchez-zavala, J. L., Macías Romo, C., Ortega Rivera, A., & Iriondo, A. (2005). La falla de Caltepec : raíces expuestas de una frontera tectónica de larga vida entre dos terrenos continentales del sur de México. *Boletín de La Sociedad Geplógica Mexicana*, *Conmemorat*, 83–109.

Ellis, S. (2003). Ultra Fine Grinding - A Practical Alternative to Oxidative Treatment of Refractory Gold Ore.

Fleet, M. E. (1998). Detrital pyrite in Witwatersrand gold reefs: X-ray diffraction evidence and implications for atmospheric evolution. *Terra Nova*, *10*(6), 302–306. http://doi.org/10.1046/j.1365-3121.1998.00205.x

Gutiérrez, G., & Orozco Villaseñor, J. F. (2002). Apuntes de la materia geología de yacimientos minerales, 230.

Hazarika, P., Mishra, B., Saravanan Chinnasamy, S., & Bernhardt, H. J. (2013). Multi-stage growth and invisible gold distribution in pyrite from the Kundarkocha sediment-hosted gold deposit, eastern India. *Ore Geology Reviews*, *55*(C), 134–145. http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.05.006

Iiaoa, E. A., & Fleet, M. (1993). ARSENIAN PYRITE FROM GOLD DEPOSITS: Au AND As DISTRIBUTION INVESTIGATED BV SIMS AND EMP, AND COLOR STAINING AND SURFACE OXIDATION BV XPS AND LIMS.

INEGI. (2015). Reporte Minero Metalirgico 2015.

Lorenzen, L. (1995). Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment. *Minerals Engineering*. http://doi.org/10.1016/0892-6875(94)00122-S

Maddox, L. M., Bancroft, G. M., Scaini, M. J., & Lorimer, J. W. (1998). Invisible gold: Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite. *American Mineralogist*, *83*(11–12 PART 1), 1240–1245. http://doi.org/10.2138/am-1998-11-1212

Marshden, J. O., & Iain House, C. (2009). *The chemistry of gold extraction*.

Melorose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). Production Report USGS. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*, *1*(703), 2015–2016. http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Ortiz, A. A. (2008). Tratamiento_hidrometalurgico_d.PDF. *Revista Del Instituto de Investigadores FIGMMG*, *11*, 7–12.

Pérez Garibay, R., Uribe Salas, A., & Nava Alonso, F. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración : revisión de los principales métodos *. *Revista de Metalurgia*, *43*(1), 20–27.

Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Palenik, C. S., Chryssoulis, S. L., & Ewing, R. C. (2005). Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. http://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.011

Simon, G., Huang, H., Penner-Hahn, J. E., Kesler, S. E., & Kao, L. S. (1999). Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American Mineralogist*, *84*(7–8), 1071–1079.

Tauson, V. (1999). Gold solubility in the common gold-bearing minerals; experimental evaluation and application to pyrite. *Eur. J. Mineral.*, *11*, 937–947.

Tauson, V. L. (1998). On limit concentration and manner of incorporation of gold in hydrothermal pyrite. *Uss. Geol. Geophys*, *39*, 932–940.

Vázquez Guzman, F. (2012). *Manual de acimientos minerales*. Madrid, España.

Yang, S., Blum, N., Rahders, E., & Zhang, Z. (1998). The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, People's Republic of China. *Canadian Mineralogist*, *36*(5), 1361–1372.