



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE INGENIERIA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA LIXIVIACIÓN ALCALINA DE UNA MENA AURÍFERA
MEDIANTE EL USO DE CIANURO DE POTASIO CONTRA EL USO DE TIOSULFATO
DE SODIO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A:

JUAN CARLOS LÓPEZ TRUJILLO

DIRIGIDA POR:

M. en C. JORGE ORNELAS TABARES

CUIDAD UNIVERSITARIA, MEXICO D.F.

2013

“Dicen que la fe mueve montañas”

Nosotros los mineros con nuestro trabajo diario a eso nos dedicamos.

Quiero ofrecer este trabajo en primer lugar a mi director de tesis el Ing. Jorge Ómelas Tabares por haber aceptado su dirección y por haberme facilitado todas las condiciones para su realización, a el Ing. Juan Carlos Cruz, a mis sinodales y a mis padres María Juana Trujillo Ruiz Y Marcelino Ireneo López García por haberme soportado tanto tiempo y como agradecimiento al apoyo que siempre recibí y eh recibido por parte de ellos.

En segundo lugar se lo ofrezco a mis tíos María Guadalupe Trujillo Ruiz Y Ambrosio Córdoba Osorio por demostrarme ese coraje y esas ganas para siempre salir adelante de los problemas que a veces nos presenta la vida.

A mis siempre queridos hermanos y compañeros de travesuras Francisco David y Elio Belén, por todo su apoyo incondicional que siempre me dieron, me han dado y por nunca haber dejado que me dé por vencido.

Y no por ultimo menos importante, si no al contrario, al amor de mi vida a Aida Heidi Mitre Aceves, te quiero con toda mi alma, gracias por estar en estos momentos tan importantes a mi lado. Sobre todo además por apoyarme para seguir siempre adelante, por ser mi motor en esta nueva etapa de mi vida que estoy por iniciar y por ser mi fuerza cuando más la he necesitado, que este sea el primero de muchos logros que tendré junto a ti. “GRACIAS COORDÓN”

INDICE

OBJETIVO E HIPÓTESIS	8
INTRODUCCIÓN	9
1ra. Parte marco teórico	
1. EI PROCESO DE CIANURACIÓN	
1.1. Desarrollo histórico del proceso de cianuración	12
1.2. Disolución del Au y Ag en soluciones de cianuro	14
1.3. Descomposición de la solución de cianuro	15
2. CINÉTICA DE LA CIANURACIÓN DE LOS MINERALES AURO- ARGENTÍFEROS	
2.1. Influencia de la concentración del cianuro	16
2.2. La alcalinidad y su efecto sobre la disolución del Au y la Ag	18
2.3. La temperatura y su influencia en el proceso de cianuración	20
2.4. El oxígeno y su influencia en la disolución de los valores de Ag y Au	22
2.5. Naturaleza electroquímica de la reacción	23
3. EFECTO DE ALGUNOS ELEMENTOS ASOCIADOS AL ORO Y LA PLATA EN EL PROCESO DE CIANURACIÓN	
3.1. Efecto del Fe y Cu	27
3.2. Efecto del Sb y As	38
4. DESARROLLO Y AVANCES EN LA LIXIVIACIÓN DE Au CON TIOSULFATO DE SODIO	
4.1. Lixiviación de menas auro-argentíferas utilizando el tiosulfato de amonio como agente lixivante	40
4.2. Lixiviación de menas auro-argentíferas utilizando el tiosulfato de sodio como agente lixivante	46
2da. Parte pruebas experimentales	
5. ESTUDIO MINERALOGICO DE LA MUESTRA	53
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL	54

6.1. Preparación mecánica de la muestra	57
6.2. Material y reactivos	59
6.3. Determinación de la solubilidad máxima de la cal utilizada en las pruebas para la obtención de los parámetros de cianuración del mineral	60
6.4. Determinación del consumo probable de cal del mineral fresco	64
6.5. Determinación del álcali protector del mineral fresco	68
6.6. Calculo del NaCN y del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se utilizaran en la lixiviación del mineral	69
6.7. Calculo del CN^- libre presente en la solución lixiviada	72
7. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.	
7.1. Resultados del consumo probable de cal del mineral fresco	78
7.2. Comparación de los resultados obtenidos de la extracción de Au y Ag mediante el uso de cianuro y con tiosulfato de sodio	83
7.3. Descripción e influencia de las variables a manejar en la lixiviación con tiosulfato de sodio	98
CONCLUSIONES	99
RECOMENDACIONES	100
1. Trabajos a futuro en la lixiviación de metales preciosos	
1.1. El uso del tiosulfato de sodio y de amoníaco como agentes lixiviantes	101
1.2. El uso de la lixiviación a presión para la extracción de metales preciosos	103
ANEXOS	
Imágenes	104
Bibliografía	110
Mesografía	114
Estudio Mineralógico	116

INDICE DE IMAGENES

Figura II.I. Efecto de la concentración de cianuro sobre la rapidez de disolución del oro y plata. (a) Maclaurin, (b) Baesky y otros.	16
Figura II.II. Efecto del pH sobre la rapidez de disolución del oro y plata en KCN, Kakovskii y Kholmanskikh.	19
Figura II.V. Representación esquemática de la disolución del oro en soluciones de cianuro.	26
Figura II.VI. Rapidez de disolución de la plata a diferentes presiones de O ₂ y concentraciones de NaCN a 24 °C.	26
Figura IV.I.I. Cinética de la reacción de lixiviación con el uso de tiosulfato donde se muestra el cambio en la masa (línea continua) frente al tiempo para el oro en soluciones que contienen 0,1 M de tiosulfato y amoniaco 0,4 M con oxígeno o cobre como oxidante. También se muestra el potencial mixto mide para cada sistema (línea de trazos).	41
Figura IV.I.II. Curvas de % de extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g de mineral empleando diferentes concentraciones de EDTA y 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu ²⁺ , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.	43
Figura IV.I.III. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g de mineral empleando concentraciones de EDTA menores a 0.025 M y 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu ²⁺ , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente	43
Figura IV.I.IV. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 y 7.5 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.055 M EDTA, 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu ²⁺ , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.	44
Figura IV.I.V. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 15 y 7.284 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.025 M EDTA, 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu ²⁺ , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.	44
Figura IV.I.VI. Datos de la extracción del oro de la fig.5, ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión, empleando 7.284 g de mineral.	45
Figura IV.I.VII. Datos de la extracción del oro de la fig. 5, ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión, empleando 15 g de mineral.	45
Figura IV.II.II Efecto de la concentración de tiosulfato en la extracción de oro y la degradación del tiosulfato (Se utilizó agua destilada para moler, el mineral que se utilizo fue el 80% del acumulado a un tamaño de 75 µm, 60 °C, 100 psig de O ₂ , autoclave SS de 2 l, 730 rpm de agitación, la densidad de pulpa fue del 33%, el pH inicial de la pulpa fue de 12 para la prueba No.4	

y No.8 y de 11 para la prueba No.25.	49
Figura IV.II.III Efecto de la temperatura sobre la extracción de oro y la degradación del tiosulfato (Se utilizó agua destilada para la molienda, el mineral utilizado fue el 80% del acumulado con un tamaño de 75 μm , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 M, 100 psig de O_2 , una autoclave SS de 2 l, 730 rpm de agitación, pulpa de 33% densidad y el pH inicial de la pulpa fue de 12 para la prueba No.6 y No.16 y de 11 para la prueba No.25).	50
Figura IV.II.IV. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la extracción de oro y la degradación de tiosulfato (Se utilizó agua destilada para la molienda, el mineral utilizado fue el 80% del acumulado con un tamaño de 75 μm , 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 60 °C, autoclave SS de 2 l, 730 rpm de agitación, una pulpa de 50% de densidad y pH inicial de 11).	51
Figura VI.I.I. Trituradora de quijada 2" x 4"	57
Figura VI.I.II. Trituradora de Impacto	58
Figura VI.I.III. Pulverizador <i>Braun</i>	58
Figura VII.I. Moléculas de agua ligadas al ión aurocianuro (rojo) que ingresan entre las hojas de la estructura de la arcilla, que van a ser extraídos por los iones sodio o de calcio que están entre dichas laminas y por los iones OH^- situados en los bordes.	80
Figura VII.I.II. Las reacciones mostradas en la adsorción de moléculas de Au.	81

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Concentración máxima de cianuro para la disolución del oro a presión atmosférica y temperatura ambiente.	17
Tabla 2.2. Solubilidad del O ₂ en soluciones de CN ⁻	18
Tabla 2.3 pH de las soluciones de KCN	18
Tabla 2.4. Energía de activación para la reacción de disolución del oro, plata y cobre en soluciones de cianuro	21
Tabla 2.5. Efecto del oxígeno en la disolución del oro.	22
Tabla 6.1. Leyes de las muestras	54
Tabla 6.2. Ley de Au a -100, -200, -230 y -250 mallas	54
Tabla 6.1.1. Pesos de las muestras	57
Tabla 6.3. Disolución máxima de la cal	62
Tabla 6.4. Adición de CaO en la prueba de consumo probable de cal	65
Tabla 6.4.1. ml de ácido oxálico gastado en las pruebas para la determinación del consumo probable de cal.	66
Tabla 6.4.2. Equivalencia de ml de ácido oxálico gastados en las pruebas en % de CaO	66
Tabla 6.4.3. Cantidad de cal agregada tomando como base el 100% de disolución y tomando como base el 80 % de la disolución máxima.	67 70
Tabla 6.6. Cantidad de KCN adicionada a cada frasco.	72
Tabla 6.7. Titulación de la muestra obtenida a las 24 h	74
Tabla 6.7.1. Titulación de la muestra obtenida a las 48 h	76
Tabla 6.7.2. Titulación de la muestra obtenida a las 72 h	78
Tabla 7.1. Consumo de CaO del mineral fresco después de la titulación para CaO.	83
Tabla 7.2. Resultados de 24 h de lixiviación.	84
Tabla 7.2.1. Resultados de 48 h de lixiviación.	85
Tabla 7.2.2. Resultados de 72 h de lixiviación.	86
Tabla 7.2.3. Resultados del proceso general de cianuración.	87
Tabla 7.2.4. Ley de los residuos y % de extracción en el proceso de cianuración.	89
Tabla 7.2.5. Recuperación 24 h	89
Tabla 7.2.6. Recuperación 48 h	90
Tabla 7.2.7. Recuperación 72 h	91
Tabla 7.2.8. Disolución de Au con tiosulfato a la ½ h.	92
Tabla 7.2.9. Disolución de Au con tiosulfato a las 2 h	93
Tabla 7.3. Disolución de Au con tiosulfato a las 4 h	94
Tabla 7.3.1. Disolución de Au con tiosulfato a las 6 h	94
Tabla 7.3.2. Resultados del proceso general con tiosulfato de sodio	95
Tabla 7.3.3. Recuperación 1/2 h	

Tabla 7.3.4. Recuperación 2 h	96
Tabla 7.3.5. Recuperación 4 h	96
Tabla 7.3.6. Recuperación 6 h	96
Tabla 7.3.7. Resultados de la cianuración vs los resultados con tiosulfato de sodio.	97

INDICE DE GRÁFICAS

Gráfica. 7.1. Consumo de CaO del mineral, después de la titulación con ácido oxálico.	78
Gráfica 7.1.1. Comparación del consumo de cal teórico contra el consumo de cal real	79
Gráfica 7.2. Proceso de cianuración a las primeras 24 h de reacción.	84
Gráfica 7.2.1 Proceso de cianuración a las primeras 48 h de reacción.	85
Gráfica 7.2.2. Proceso de cianuración a las 72 h de reacción.	86
Gráfica 7.2.3. Comportamiento del proceso general de cianuración.	87
Gráfica 7.2.4. Leyes de residuos en la cianuración.	88
Gráfica 7.2.5. Comportamiento de la recuperación de Au para la mena.	88
Gráfica 7.2.6. % de recuperación a 24 h	89
Gráfica 7.2.7. % de recuperación a 48 h	89
Gráfica 7.2.8. % de recuperación a 72 h	90
Gráfica 7.2.9. Disolución de Au para la mena a ½ h	91
Gráfica 7.3. Disolución de Au para la mena a 2 h	92
Gráfica 7.3.1. Disolución de Au para la mena a 2 h	93
Gráfica 7.3.2. Disolución de Au para la mena a 6 h	95
Gráfica 7.3.3. Comportamiento del proceso general de lixiviación con tiosulfato de sodio.	95

Objetivo e Hipótesis

Los objetivos que se trataran de alcanzar con el desarrollo de esta tesis son:

- Estudiar el comportamiento de un mineral aurífero, de la sierra de Oaxaca, durante su cianuración y lixiviación con tiosulfato de sodio pentahidratado.
- Comparar la recuperación de cada proceso y establecer los parámetros óptimos para ambas lixivitaciones.

HIPOTESIS

En base a los objetivos planteados lo que se esperara al término de las pruebas de lixiviación usando los dos sistemas alcalinos, es que se obtenga una mayor extracción de valores auríferos mediante el uso del cianuro (En este caso cianuro de potasio KCN), esto, debido a la mayor estabilidad de sus complejos auríferos, mientras que con el tiosulfato de sodio se requiere de algunos otros reactivos adicionales para alcanzar su estabilidad en presencia de valores de oro.

Introducción

Para la elaboración de esta tesis, se utilizó por primera vez material aurífero proveniente del municipio de Yucuihiti, ubicado en el estado de Oaxaca. El potencial minero de dicho estado es conocido a lo largo de su historia, al igual que su situación económica y los problemas que se han registrado por tales motivos.

El cuerpo mineral de donde se extrajeron las muestras es de tipo epitermal de baja sulfuración al que se le denominó *María Elena*.

Una vez que fue localizado el cuerpo y delimitada la zona de estudio, se tomaron tres muestras: dos de las cuales se extrajeron de la parte que aflora de éste, una fue tomada de una zona parcialmente oxidada, esto, debido a que ya presenta una oxidación considerable sin llegar a ser total y, la otra se extrajo de la zona de transición en donde están presentes tanto la zona oxidada como la sulfurada aunque predomina la fase sulfurada y, por último, una más que se obtuvo del interior de una pequeña excavación realizada con anterioridad por los lugareños, la cual presenta un alto contenido de pirita, por lo que se clasificó como muestra representativa de la zona sulfurada.

Antes de comenzar con el tema de investigación de esta tesis, que es la comparación de los resultados de lixiviar el material con el proceso tradicional que en este caso es el de cianuración contra el proceso de lixiviación mediante el uso del tiosulfato de sodio, se analizó la situación económica de la población de este municipio, la cual se considera de pobreza extrema, así como las actividades económicas por las cuales reciben alguna remuneración basándose estas únicamente en el trabajo agrícola, observándose que por tal motivo la mayoría de la población económicamente activa emigra hacia los Estados Unidos de Norteamérica, debido a la falta de un trabajo donde poder percibir ingresos permanentes y por último los precios que ha alcanzado este metal en los últimos años, por lo que se planteó la idea de poder llevar a cabo este proceso a nivel industrial, tomándose además en cuenta la problemática que, en cuestión ambiental, resulta de la utilización del cianuro en el proceso de lixiviación y las restricciones que existen para que una pequeña operación lo implemente.

Por lo que con esta tesis se decidió analizar alternativas para la extracción de valores de oro y en este caso se analizó la respuesta de la mena a la lixiviación alcalina con tiosulfato de sodio; manejándose como variables en ambos casos la concentración de reactivo así como el tiempo de residencia del mineral y como constantes las rpm, la densidad de pulpa, la cantidad de mineral agregado y en el caso especial de la cianuración la cantidad de CaO; como paso inicial se examinó el material por medio de análisis cualitativos cuyo fin únicamente fue el de determinar si las muestras contenían valores de oro, antes de continuar con el proceso, utilizando cuerno para tentaduras y ataques químicos con ácido nítrico.

Una vez que se determinó que la muestra contenía valores de oro, se realizó una preparación previa al material consistente en: Una trituración y una pulverización parcial de la muestra, para poder alcanzar $140\ \mu\text{m}$ (-100 malla Tayler), que es lo recomendable según el laboratorio encargado de realizar los análisis mediante copelación realizados en este caso para obtener las leyes de Au y de Ag.

Una vez que fueron entregados los análisis se confirmó la existencia de valores de oro en las 3 muestras analizadas (óxidos, sulfuros y los representativos de la zona de transición) se observó, que la que presentaba mejor ley es la muestra parcialmente oxidada, en comparación con las otras dos, posteriormente se realizó un estudio mineralógico detallado a un fragmento de la muestra que se extrajo, para detectar la posible presencia de alguno de estos elementos, también se realizó debido a que no se tienen estudios de la mineralogía de este sitio que se encuentra en la sierra de la Mixteca Alta del estado Oaxaqueño.

Es importante recordar que el proceso de cianuración es muy conocido y, además deja aprovechar mejor los recursos ya que permite extraer oro tanto de minerales de alta como de baja ley. Los costos de operación son bajos, y el control de la operación es sencillo.

En este caso lo que se realizará es una cianuración dinámica, en esta, la pulpa se mantendrá en movimiento, lo cual obedece a acelerar el proceso de disolución y exposición de las partículas metálicas a la acción del agente disolvente. Frecuentemente este tipo de operaciones pueden ser continuas, o sea, se puede ir alimentando al proceso con la pulpa y descargando el material ya procesado.

Por otra parte el sistema para la lixiviación de oro por medio de tiosulfato ha sido objeto de una extensa investigación durante casi dos décadas y consiste de tiosulfato de amonio, cobre y amoniaco. El cobre en este caso acelera el grado de lixiviación pero causa una excesiva degradación del tiosulfato [39].

El potencial de lixiviantes alternativos al cianuro incluyen: Tiosulfato, Polisulfuro, Bisulfuro, Cloruros, Bromuros, Ioduros, Tiurea y Tiosanato.

Entre estas alternativas, se cree que sólo aquellos que trabajen bien, bajo condiciones alcalinas, tendrán alguna posibilidad de reemplazar al cianuro, debido a una menor corrosión del equipo, la reducción de los sólidos totales disueltos (TDS) en el nivel de lixiviados y un menor consumo de reactivos. Debido a esto el lixivante en el que se han centrado las investigaciones se basa en una solución de tiosulfato de amonio débilmente alcalina que contiene cobre y amoníaco libre [39].

El complejo de Tiosulfato-Oro es relativamente estable con una constante de estabilidad β de $10^{28.7}$, solo menos estable que el cianuro-oro ($\beta=10^{38.3}$) y el complejo de bisulfuro-oro [39].

En condiciones ambientales el vapor de amoniaco, particularmente en tanques abiertos, a un pH superior a 9, con la aspersión de aire, es una gran preocupación con respecto a la higiene en el trabajo. Por lo que el agua contenida en los jales,

deberá de estar sin amoniaco y cobre en solución debido a que son muy nocivos para la vida acuática [39].

Metalúrgicamente el cobre es utilizado como catalizador para la lixiviación de oro, pero casi siempre causa la degradación excesiva del tiosulfato a un nivel que el proceso se vuelve incosteable. El cobre se ha encontrado que es el responsable de la pérdida de oro disuelto debido a la precipitación cuando la concentración de oxígeno disuelto es baja. El cobre es también indeseable debido a que reduce significativamente el grado de oro debido a su co-carga o co-precipitación con el oro durante la etapa de recuperación de oro [39].

1. El proceso de cianuración

1.1. Desarrollo histórico del proceso de cianuración

El proceso de cianuración se desarrolló hace aproximadamente un siglo en Glasgow, Escocia, éste es un proceso diseñado para la extracción de oro y plata, a partir de sus minerales, este proceso debe su origen a G.S. Macarthur, un químico metalúrgico, y a R.W. Forrest. No obstante que Elsner había publicado los resultados de sus experimentos los cuales los cuales incluían la idea básica de la cianuración le había faltado reconocer su importancia y no hizo uso práctico de ello.

El primero de octubre de 1887, registraron su primera patente inglesa No. 14, 174. Esta cubría la eficiencia del cianuro de potasio como solvente en soluciones de cianuro diluidas. Su segunda patente, registrada en el año siguiente incluía el uso de álcalis, método de utilización de cianuro negro $[\text{Ca}(\text{CN})_2]$, y el empleo de zinc finamente dividido para precipitar el oro y la plata.

En 1889 sus invenciones de extracción y de precipitación se patentaron en los Estados Unidos con patente No. 403, 204. Los planteamientos originales de Macarthur y Forrest poco se han refutado desde entonces. Sus planteamientos respecto a la alcalinidad de las soluciones, preferentemente débiles y el uso del zinc como agente precipitante fueron básicos; Sin embargo, los inventores fueron forzados a modificar el proceso, con lo que respecta del zinc finamente dividido cambiándolo por zinc en forma de virutas o rebabas.

La primera planta comercial de cianuración se construyó en la mina "CROWN" en Kirangahake, Nueva Zelandia, en 1889 por MacConnel. En México la primera planta comercial se instaló en la mina "EL ORO" propiedad de American Mining Co. En el año de 1894. En Nueva Zelandia se trabajaba el proceso de amalgamación con un tratamiento previo del mineral que en este caso era mediante el proceso de tostación cloururante, debido a que la mineralogía de la mena era demasiado compleja y por lo tanto no respondía únicamente al proceso de amalgamación. Con el inicio del proceso de cianuración, el proceso de amalgamación con cloruración previa declinó, ya que este último era muy costoso.

A medida que se implementaba el proceso de cianuración se hicieron nuevas innovaciones tales como: La recirculación de soluciones pobres en el contenido de valores disueltos, recipientes con filtros en el fondo, Introducción del aire comprimido por medio de tubos instalados en el fondo de los recipientes, Uso de tanques cónicos, etc., Además se menciona el uso del tanque *BROWN* ó tanque *PACHUCA*, el tanque *PARRAL* con aereación inferior el cual es una modificación del tanque Pachuca, el agitador *DORR* el cual combina aire con agitación mecánica.

Debido al trabajo realizado por Dorr en cianuración en el este de los Estados Unidos durante el periodo de 1899 a 1912 se logró la invención del clasificador

Dorr en 1904, el espesador continuo en 1905, así como el desarrollo para la decantación continua en contracorriente. Esto lo que produjo es que se tuvieran mayores recuperaciones, disminución de los costos y aumento en el tamaño de las unidades.

Muchas innovaciones se han desarrollado para el mejoramiento del proceso de Cianuración tal es el caso del espesador *TRAY* atribuido a A.L. Bromfeld, lo mismo que el clasificador hidráulico *BOWL CLASSIFIER*, desarrollados en el Golden Cycle en los Estados Unidos. En el año de 1907 G.W. Merrill desarrolló el sistema continuo de precipitación utilizando polvo de zinc y eliminando el aire del sistema. Más tarde T.B. Crowe aplicó vacío para remover el aire de las soluciones antes de la precipitación.

La trituración del mineral que se utiliza en la lixiviación ha cambiado y avanzado en gran medida en los últimos tiempos. Anteriormente se utilizaban circuitos de trituración en un solo paso, en la actualidad en la etapa de trituración y molienda se utilizan circuitos cerrados con molinos de bolas acoplados a una clasificación mecánica por medio de hidrociclones.

Con lo que respecta a la etapa de filtración en el proceso de cianuración, se utilizaron filtros de tambor rotatorio los cuales operan con vacío y que prevalecen aun el día de hoy, además de los filtros de discos que se utilizan en menor grado.

En algunas ocasiones se utilizan filtros de vacío dobles con un agitador intermedio de repulpeo constituyendo un sistema de repulpeo cíclico ó continuo. Un estudio del tratamiento por cianuración indica que el proceso Merrill-Crowe para la precipitación ha sido el más aceptado a nivel mundial. La utilización de viruta de zinc ha desaparecido casi por completo excepto para plantas antiguas.

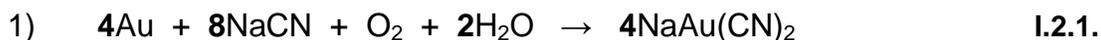
Se ha convertido en una práctica estándar, clarificar la solución rica en piletas especiales, desoxidarla en tanques de vacío (Proceso Crowe) y agregar polvo de zinc en condiciones que eviten la reabsorción de oxígeno y finalmente, la recolección en filtros de vacío ó filtros prensa del precipitado y del exceso del polvo de zinc. En el inicio del proceso se utilizó generalmente el cianuro de potasio, pero fue desplazado por el cianuro de sodio que es el más económico. Aunque en algunas ocasiones se puede utilizar el cianuro negro ($\text{Ca}(\text{CN})_2$), tal como ocurrió en la mina "REAL DEL MONTE" en Pachuca Hgo. en 1917.

Generalmente el proceso de cianuración se puede utilizar en combinación con el proceso de flotación, muy a menudo, esto para obtener mayores recuperaciones debido a que se pueden cianurar colas y/o concentrados provenientes de este proceso.

Todo lo anterior trajo como consecuencia el desarrollo moderno en el tratamiento de los minerales auro-argentíferos, como por ejemplo la cianuración por percolación de NaCN , el cual es muy empleado para materiales porosos, arenosos y materiales que tienden a empacarse, es decir donde el tamaño de partícula se considera importante.

1.2. Disolución del Au y Ag en soluciones de cianuro

Se han propuesto las siguientes fórmulas para la disolución del Au en soluciones de cianuro diluidas:



A esta ecuación se le conoce como ecuación de Elsner [3]



Esta ecuación fue sugerida por Janin [4]



El Peróxido de Hidrógeno se utiliza en la siguiente ecuación:



Estas dos últimas ecuaciones fueron sugeridas por Boldaender [5]. Sin embargo, la mayoría de las ecuaciones son muy semejantes a las propuestas por Elsner.

Se han proporcionado ecuaciones semejantes para la disolución de la plata en soluciones diluidas de cianuro.

Barsky, Swinson y Hardley [6] determinaron las energías libres de las ecuaciones anteriores. A partir de los datos obtenidos señalaron cuales de las ecuaciones anteriores eran teóricamente factibles bajo condiciones ordinarias de operación en Cianuración.

Sus resultados mostraron que para la ecuación de Elsner, esta procederá hasta una completa terminación, es decir hasta que prácticamente todo el cianuro se haya consumido ó hasta que todo el metal haya pasado a solución.

Para la ecuación de Janin las constantes de equilibrio son favorables y por lo tanto probables.

Bodlaender encontró que solo se formaba el 70 % de Peróxido de Hidrogeno según su ecuación.

1.3. Descomposición de las soluciones de cianuro

Julian y Smart [7] compararon los efectos disolventes de los cianuros de sodio, amonio, magnesio, potasio, calcio, estroncio y bario en el tratamiento de las disoluciones de oro y plata. Estos encontraron que el catión no afecta el poder disolvente del cianuro en particular. El contenido de cianógeno era el factor más importante para la disolución. Por ejemplo, un mol de cianuro de calcio puro, el cual posee 98 g, disolverá la misma cantidad de oro y plata como lo harán 2 mol de cianuro de sodio puro el cual pesa 98 g debido a que su contenido de CN^- es el mismo en ambos casos.

Una solución acuosa de cianuro alcalino se hidroliza de la siguiente manera:



El desarrollo de esta ecuación utilizando un cianuro comercial, depende principalmente de la cantidad de álcali presente en el cianuro que se encuentra libre. Si este álcali es considerable, entonces la descomposición del cianuro se puede considerar despreciable. En ausencia de una cantidad apreciable de álcali libre, la hidrólisis se puede retardar por la adición de cal.

En la práctica dicha adición de cal a la pulpa de cianuro es prácticamente universal, no solo para impedir la pérdida de cianuro por hidrólisis sino también para neutralizar cualquier constituyente ácido del mineral, el cual de otra manera liberaría el ácido cianhídrico. Otro factor que afecta la descomposición de la solución es la presencia de dióxido de carbono en el aire. El ácido carbónico, el cual es más fuerte que el ácido cianhídrico, descompone a las soluciones de cianuro alcalinas de la siguiente manera:



La reacción anterior también se puede impedir por el uso de cal o de otros álcalis. Tales álcalis mantienen la alcalinidad de la solución y reaccionan con el dióxido de carbono para formar compuestos inocuos tales como carbonatos de calcio.

2. Cinética de la cianuración de los minerales auro-argentíferos

2.1. Influencia de la concentración de cianuro

Los cianuros de sodio, potasio, amonio, calcio, estroncio y bario tienen el mismo poder disolvente por radical cianuro para el oro y la plata [8].

La rapidez de disolución del oro se incrementa linealmente con el aumento en la concentración de cianuro hasta que se alcanza un máximo, más allá del cual un incremento en la concentración no proporciona una disolución del oro y de la plata, si no por el contrario tiene un efecto retardante tal como se muestra en la Figura II.1.

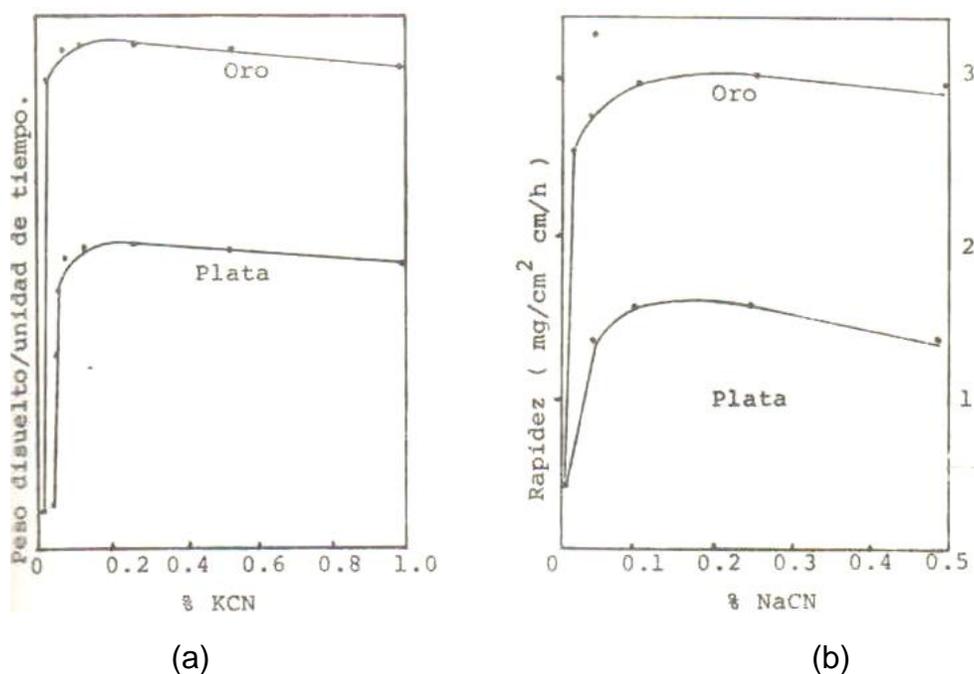


Fig. II.1. Efecto de la concentración de cianuro sobre la rapidez de disolución del oro y plata. (a) Maclaurin, (b) Baesky y otros [10].

Debajo de este máximo la rapidez de disolución se puede expresar por la ecuación II.1.1:

$$\text{Rapidez de Disolución: } K_1 (\text{CN})^n$$

Donde:

K_1 es una constante

(CN) es la concentración del cianuro libre

Por lo que el valor de esta concentración máxima (A condiciones estándar es decir a temperatura y presión atmosférica) se ha reportado por varios investigadores Tabla 2.1.

Maclaurin [9]	5.00 % KCN
Maclaurin [11]	0.25 % KCN
White [15]	0.27 % KCN
Barsky y otros [10]	0.07 % KCN (0.05 % NaCN)
Kameda [12]	0.03 % KCN
Kudrik y Kellogg [16]	0.0175 % KCN
Kakovskii y Kholmankovich [17]	0.0085 % KCN
Beyer [19]	0.10 % KCN

Los valores reportados por Maclaurin [11] se deben de descartar, porque en este tiempo no se encontraba el KCN puro y en su preparación contenía KOH. La rapidez en la disminución de la disolución del oro y de la plata a una concentración alta de cianuro ha sido muy discutida después del inicio del proceso de cianuración. Maclaurin [9] atribuyó esto a una disminución en la estabilidad del oxígeno a altas concentraciones de cianuro. Según Baesky [10] y otros la solubilidad del oxígeno es prácticamente independiente de la concentración de cianuro debajo de la concentración de 2 %, tal y como lo muestra la Tabla 2.2.

Más tarde Maclaurin [11] sugirió que la disminución en la rapidez a una alta concentración de cianuro era debido al incremento de la viscosidad de la solución y por lo tanto da como resultado un movimiento más lento de los iones. Midió la viscosidad de las soluciones hasta un 50 % y encontró que la viscosidad se incrementa con el incremento en la concentración. Sin embargo, a partir de sus datos apenas se puede apreciar un cambio en la viscosidad de la solución hasta un 10 % de KOH.

Por las conclusiones a las cual llegó no pueden ser validas a la concentración por el referida. Kameda [12] examinó el efecto de incrementar la viscosidad de una solución a una concentración de 0.03 % de KCN, esto adicionando varias cantidades diferentes de azúcar. Una vez que realizó esto, reportó que la viscosidad de la solución tenía una influencia poco considerable sobre la rapidez de la disolución del oro y de la plata. Según Harned y Owen [13] las viscosidades de las soluciones acuosas de KCN a concentraciones arriba de 10^{-2} g/mol/l es sólo un 0.1 % mayor que la viscosidad del agua pura. Nadie atribuye la disminución en la rapidez de disolución a altas concentraciones de cianuro por lo antes mencionado. Se sabe que el incremento en el pH trae como consecuencia una

disminución en la disolución. El ión cianuro sufre una hidrólisis según la reacción II.1.2.



En la Tabla 2.3. Se muestran los valores de pH de las soluciones a diferentes concentraciones.

Tabla 2.2. Solubilidad del O ₂ en soluciones de CN ⁻ [13]			
% de NaCN	O ₂ mg/l	% de NaCN	O ₂ mg/l
0.0	8.20	0.10	7.96
0.01	8.25	0.25	8.29
0.02	7.90	0.50	8.33
0.05	8.02	2.00	8.36

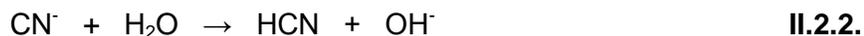
Tabla 2.3 pH de las soluciones de KCN [13]		
% KCN	Calculado	Observado
	$pH = 11.699 + \frac{1}{2} \log(KCN)$	[16]
0.01	10.16	10.02
0.02	10.31	10.28
0.05	10.40	10.45
0.10	10.51	10.51
0.15	10.66	10.68
0.20	10.81	10.76

2.2. La alcalinidad y su efecto sobre la disolución del Au y la Ag.

El agua saturada con gas HCN y oxígeno ataca al oro formando AuCN, el cual es inestable, y peróxido de hidrógeno [14].



Es esencial que las soluciones se deban de mantener alcalinas por las siguientes razones:



a) Impedir la hidrólisis de ión cianuro como lo muestra la ecuación II.2.2.



b) Impedir la descomposición del cianuro por el CO_2 atmosférico tal y como lo muestra la ecuación II.2.3.

En ambas reacciones se libera el HCN y no hay acción disolvente sobre el oro y la plata. Sin embargo, una alcalinidad excesiva puede disminuir la rapidez de disolución como se muestra en la Figura II.II. A una alta alcalinidad, la disminución en la rapidez de disolución es más pronunciada.

La alcalinidad de las soluciones de cianuro debe ser por lo tanto cuidadosamente controlada para alcanzar una alta rapidez de disolución del oro y de la plata. En la práctica, el pH de las soluciones generales se encuentra en el rango de 11 a 12.

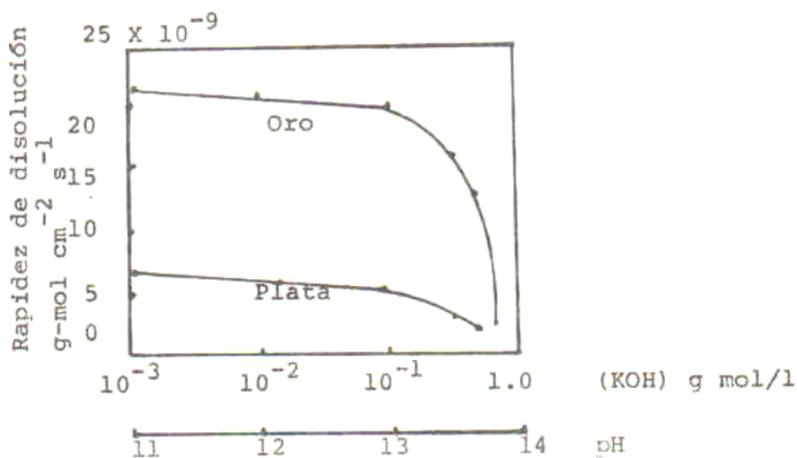


Fig. II.II. Efecto del pH sobre la rapidez de disolución del oro y plata en KCN, Kakovskii y Kholmanskikh [17].

2.3. La temperatura y su influencia en el proceso de cianuración

La aplicación de calor a una solución de cianuro que contenga oro ó plata metálica, presenta dos factores opuestos que afectan la rapidez de la disolución. El aumento en la temperatura incrementa la actividad de la solución y por lo tanto la rapidez de disolución de los valores metálicos. Al mismo tiempo la cantidad de oxígeno de la solución disminuye debido a que la solubilidad de los gases decrece con el aumento de la temperatura.

Julian y Smart [8] determinaron la solubilidad del oro en la solución de KCN al 0.25 % a una temperatura entre 0 °C y 100 °C. Encontraron que la rapidez de disolución alcanza un máximo a 15 °C aunque el contenido de oxígeno de la solución a esta temperatura fue menos de la mitad que el contenido a una temperatura de 25 °C. Además encontraron que a 100 °C, la rapidez de disolución del oro fue sólo ligeramente menor que el máximo anterior aunque la solución no contenía oxígeno.

La explicación de esto parte del hecho de que se considera la ecuación de Elsner para la disolución del oro y de la plata en la cual el oxígeno se considera esencial.

En la práctica el uso de soluciones calientes para la extracción del oro y de la plata a partir de un mineral tiene muchas desventajas tales como el costo del calentamiento del mineral y de la solución, el incremento en el consumo de cianuro debido a la reacción acelerada entre los cianicidas que se encuentran en el mineral tales como sulfuros de cobre, hierro, etc.

El efecto de incrementar la temperatura sobre la rapidez de disolución del oro y de la plata se ha investigado por muchos científicos quienes además pudieron calcular las energías de activación del proceso. La Tabla 2.4. muestra un resumen de los resultados disponibles.

Se ve a partir de la Tabla 2.4 que la energía de activación del oro, plata y cobre cae en un rango de 2 a 5 kcal/mol lo cual es típico para procesos controlados por difusión. Es muy importante el notar que el valor de 14.1 kcal/mol encontrando para la disolución del oro bajo condiciones similares pero a una alta velocidad de agitación (1,100 r.p.m.) es típica de reacciones controladas químicamente.

Esto es nuevamente una evidencia convincente de que debe de haber dos mecanismos para la disolución del oro y de la plata, y son por difusión y a altas velocidades por reacciones químicas.

Tabla 2.4. Energía de activación para la reacción de disolución del oro, plata y cobre en soluciones de cianuro [2].

	Temp °C	PO ₂	Conc. % KCN	Conc. % NaCN	(KOH) g-mol/l	r.p.m.	Energía de Activación kcal/mol	Investigador
Au	15-40	0.21	0.03	0	0	0	5.245	Kameda
	27-72	0.21	0.01-0.5	0	10 ⁻³	100-500	3.5-4.0	Kudryk y Kellogg
	25-45	1.00	0.0195	0	10 ⁻³	100	3.487	Kakovskii y Kholmanskikh
	15-35	1.00	0.000	0	0	1100	14.1	Kakovskii y Kholmanskikh
	30-60	1.00	0.000	0	0	200-1600	6.2	Cathro
Ag	15-25	0.21	0.043	0	10 ⁻¹	0	3.200	Lund
	24-110	3.40	0	0.18	0	895	2.400	Deitz y Halpern
	15-50	1.00	0.05	0	10 ⁻³	1100	3.477	Kakovskii y Kholmanskikh
Cu	25-45	1.00	0.0355	0	10 ⁻³	1100	3.162	Kakovskii y Kholmanskikh

2.4. El Oxígeno y su Influencia en la disolución de los valores de Ag y Au

El uso del oxígeno o de un agente oxidante es esencial para la disolución del oro y de la plata bajo condiciones normales de cianuración. Tales agentes oxidantes como el peróxido de sodio, permanganato de potasio, bromo, cloro, entre otros, se han utilizado con más o menos éxito en épocas anteriores; pero debido al costo elevado que presentan estos reactivos y al manejo de los mismos ya han caído en desuso. Pero como ya se tiene un mayor entendimiento de las reacciones involucradas en el proceso de cianuración y mejor conocimiento de la función que desempeñan los constituyentes no deseables en el mineral, han mostrado que una adecuada aereación en condiciones correctas da tan buenos resultados como con el uso de los agentes oxidantes.

Barsky, Swinson y Hadley [18] determinaron la rapidez de disolución del oro en 0.10 % de NaCN utilizando nitrógeno, oxígeno y una mezcla de nitrógeno y oxígeno. Sus pruebas realizadas en volúmenes de 100 ml de solución con cianuro a 25 °C y con volúmenes iguales de gas para cada determinación. Durante todo el lapso que duró cada prueba, la rapidez de disolución fue uniforme excepto cuando se utilizó únicamente oxígeno. En el último caso el oro se disolvió rápidamente en la primera media hora y después disminuyó considerablemente. Por lo que los investigadores concluyeron que esto se le debía de atribuir al fenómeno de la polarización.

Los resultados que fueron obtenidos por estos investigadores se muestran en la Tabla 2.5 para la primera media hora de cada una de las pruebas. A partir de estos resultados se puede notar que la rapidez de disolución fue directamente proporcional al contenido del oxígeno de cada gas utilizado. Tomando en cuenta estos resultados los investigadores hicieron la sugerencia de que la rapidez de disolución del oro en soluciones de cianuro es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno.

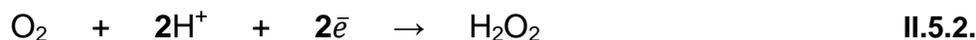
O ₂ [%]	Rapidez de Disolución mg/cm ² /h
0.0	0.09
9.6	1.03
20.9	2.36
60.1	7.62
99.5	12.62

2.5. Naturaleza electroquímica de la reacción

El proceso de disolución del oro y de la plata en soluciones de cianuro se puede considerar como electroquímico, en el cual el oxígeno acepta electrones en una parte de la superficie metálica (zona catódica), mientras que el metal proporciona electrones en otra zona (zona anódica) como se puede apreciar en la figura II.5. La etapa de oxidación involucra por lo tanto la formación del ión auro o argentocianuro tal y como se muestra a continuación.



Y la etapa de reducción es:



La producción del H_2O_2 en la ecuación II.5.2 es un tanto lenta produciendo un aumento en el contenido de éste en la solución [19].

Tomando en cuenta la suposición de Nerst de que existe una capa fija en la interface solución-sólido a través de la cual se difunden las sustancias reaccionantes Figura II.V. se puede aplicar la primera ecuación de Fick de difusión y por lo tanto se obtiene:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 ((O_2) - (O_2)_s) \quad \text{II.5.4.}$$

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2 ((\text{CN}^-) - (\text{CN}^-)_s) \quad \text{II.5.5.}$$

Donde:

$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt}$ y $\frac{dO_2}{dt}$ se definen como la rapidez de difusión del ión CN^- y del O_2 en moles/s respectivamente.

D_{CN^-} y D_{O_2} son los coeficientes de difusión del cianuro y del oxígeno en cm^2/s respectivamente.

$[\text{CN}^-]_s$ y $[\text{O}_2]_s$ es la concentración del CN^- y O_2 en la solución en moles/ml respectivamente.

A_1 y A_2 es el área en la cual se lleva a cabo la reacción anódica y catódica respectivamente y δ es el espesor de la capa en cm.

Si se considera que las reacciones químicas que suceden en la interface metálica son suficientemente rápidas, comparadas con las velocidades a las cuales el ión cianuro y el O_2 se difunden a través de la capa, entonces estos se consumen tan pronto como alcanzan la superficie del metal.

Por lo tanto se puede establecer lo siguiente:

$$(O_2)_S = 0 \quad ; \quad (CN^-)_S = 0 \quad \text{II.5.6.}$$

Esto conduce a:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1(O_2) \quad \text{II.5.7.}$$

Y a lo siguiente:

$$\frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_1(CN^-) \quad \text{II.5.8.}$$

Debido a que la rapidez de disolución del metal es el doble de la del consumo del oxígeno e igual a la mitad de la del consumo de cianuro lo cual conduce a:

$$\text{Rapidez de Disolución} = 2 \frac{d(O_2)}{dt} = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1(O_2) \quad \text{II.5.9.}$$

$$\text{Rapidez de Disolución} = \frac{1}{2} \frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2(CN^-) \quad \text{II.5.10.}$$

Considerando estado estacionario queda:

$$2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2(CN^-) \quad \text{II.5.11.}$$

Haciendo que A sea la suma de $A_1 + A_2$ las cuales están en contacto con la solución tenemos:

$$\text{Rapidez de disolución} = \frac{2AD_{CN^-} - D_{O_2}((CN^-)(O_2))}{\delta\{D_{CN^-} - (CN^-) + AD_{O_2}(O_2)\}} \quad \text{II.5.12.}$$

A partir de estas ecuaciones se puede deducir que a bajas concentraciones de cianuro, el primer término en el denominador se puede despreciar en comparación con el segundo miembro obteniéndose la siguiente expresión:

$$\text{Rapidez de Disolución} = \frac{1}{2} \frac{AD_{CN^-}}{\delta} (CN^-) = K_1(CN^-) \quad \text{II.5.13.}$$

Esto concuerda con las observaciones experimentales (Figura II.VI.) de que a bajas concentraciones de cianuro la rapidez de disolución depende sólo de la concentración de cianuro.

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, pero ahora considerando concentraciones altas de cianuro, en la ecuación II.5.12 el segundo término del denominador se puede despreciar en comparación con el primero lo cual simplifica la ecuación II.5.12 obteniéndose:

$$\text{Rapidez de Disolución} = 2 \frac{AD_{O_2}}{\delta} (O_2) = K_2(O_2) \quad \text{II.5.14.}$$

El resultado anterior está de acuerdo con las observaciones experimentales (Figura II.6) de que a altas concentraciones de cianuro, la rapidez de disolución depende sólo de la concentración de oxígeno.

A partir de la ecuación II.5.12 se puede deducir que cuando $D_{CN^-}(CN^-) = 4D_{O_2}$ (Ecuación II.5.14a) se tiene:

$$\text{Rapidez de Disolución} = \frac{D_{O_2}}{2\delta} (O_2)^{\frac{1}{2}} (CN^-)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.5.15.}$$

Esto quiere decir que a altas concentraciones de cianuro y de oxígeno, la rapidez de disolución depende primeramente de ambas concentraciones, después se hace independiente y sólo depende de una de ellas como se puede apreciar en la Figura II.V.

La ecuación II.5.14a se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{(CN^-)}{(O_2)} = 4 \frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} \quad \text{II.5.16.}$$

Como se muestra en la tabla II.7 la rapidez promedio es:

$$\frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} = 1.5 \quad \text{II.5.17.}$$

Lo que implica que

$$\frac{(CN^-)}{(O_2)} = 6 \quad \text{II.5.18.}$$

Los valores experimentales caen en el rango de 4.5 a 7.5 lo cual es aceptable.

1ra. Parte Marco Teórico

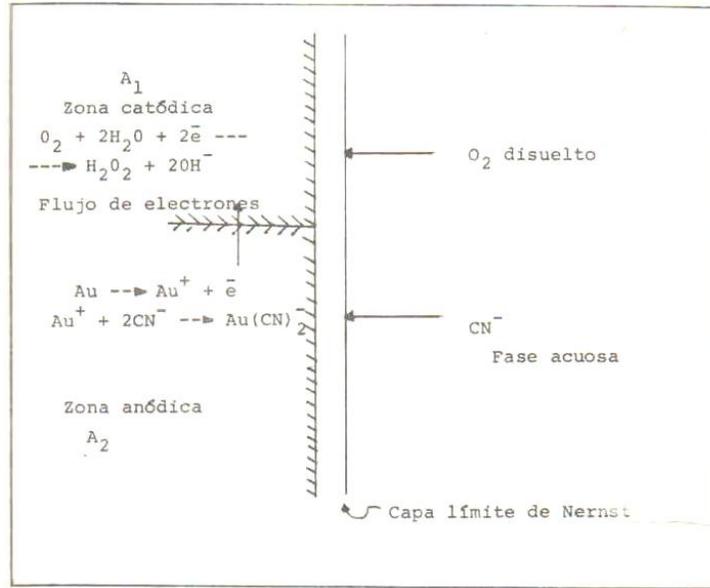


Fig. II.V. Representación esquemática de la disolución del oro en soluciones de cianuro.

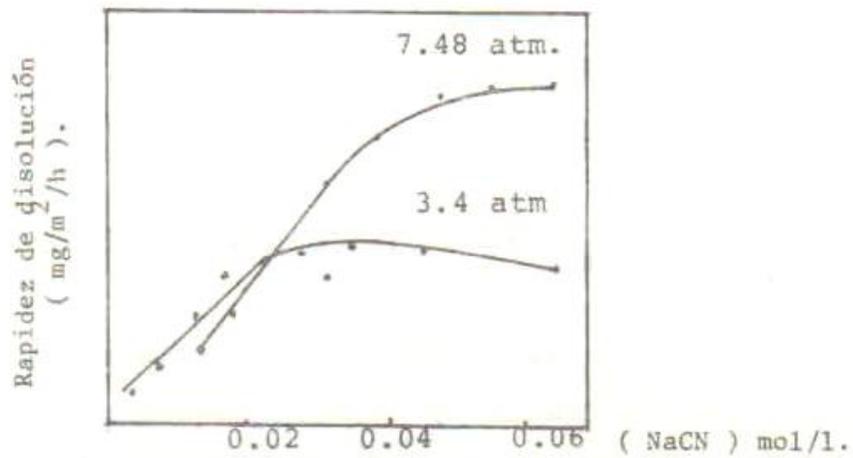


Fig. II.VI. Rapidez de disolución de la plata a diferentes presiones de O_2 y concentraciones de NaCN a 24 °C [19].

3. Efecto de algunos elementos asociados al oro y la plata en el proceso de cianuración.

3.1. Efecto del Fe y Cu

El hierro es un metal que se encuentra contenido en los minerales tratados por el proceso de cianuración. Además el equipo de las plantas de cianuración en contacto de soluciones de cianuro es de hierro o acero.

Afortunadamente las soluciones de cianuro tienen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre los minerales del mismo, de otra manera el proceso de cianuración sería impráctico para el tratamiento de minerales que contengan metales preciosos. Sin embargo, el cianuro reacciona con sales de hierro solubles formando numerosos complejos, algunos de los cuales se pueden formar en las soluciones que se encuentran en el molino y muy raramente en los residuos de Cianuración. Su efecto sobre la extracción de los metales preciosos y el consumo de cianuro puede ser considerable.

COMPLEJOS CIANÓGENOS DE HIERRO

La química de los complejos cianógenos involucrados en el proceso de cianuración puede ser difícil de comprender; debido a la rápida oxidación de los complejos cianógenos y a la acidez natural de las sales de hierro solubles a partir de las cuales se pueden preparar estos.

CIANURO FERROSO ($Fe(CN)_2$)

Este tipo de complejos se pueden considerar como ferrocianuros ferrosos $Fe_2Fe(CN)_6$, un polímero de $Fe(CN)_2$. En esta forma se detona el ión ferrocianhídrico de fórmula $Fe(CN)_6^{4-}$. Por el reemplazo de dos átomos de hierro en el ferrocianuro ferroso por los átomos de calcio, potasio, sodio, magnesio, cobalto, cobre, níquel, zinc ó átomos de plata se forma el correspondiente ferrocianuro.

Según Williams [25], cuando las soluciones de cianuro de potasio se agregan a una solución de sulfato ferroso, con éste último en exceso, se obtiene un precipitado fino de color naranja. Sin embargo, éste complejo ferroso no está puro si no que es una combinación de cianuro de potasio y cianuro ferroso $KCN \cdot 2Fe(CN)_2$. Cuando la solución de cianuro de sodio se utiliza en lugar de cianuro de potasio, se forma el complejo $NaCN \cdot 4Fe(CN)_2$. Si el cloruro ferroso se trata con una solución de cianuro de calcio se obtiene un precipitado de cianuro ferroso puro de color anaranjado.



Todos los complejos se disuelven en un exceso de cianuro alcalino para formar ferrocianuros alcalinos:



El hidróxido ferroso reacciona con la solución de cianuro para formar primeramente cianuro ferroso insoluble, y con un exceso de cianuro se producirá un cianuro soluble.

CIANURO FÉRRICO ($\text{Fe}(\text{CN})_3$).

El cianuro férrico simple probablemente no exista o sólo momentáneamente, descomponiéndose en hidróxido férrico y ácido cianhídrico.

Hipotéticamente se puede considerar $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ como un polímero del $\text{Fe}(\text{CN})_3$. Esto se indica por el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Por reemplazo del ión férrico en el exaciano ferrato (III) con una cantidad equivalente de sodio, magnesio, níquel, cobalto u otros metales, se forma el correspondiente ferrocianuro.

Los cianuros reaccionan con las sales férricas de la siguiente manera:



El hidróxido férrico opuestamente al hidróxido ferroso no reacciona con soluciones de cianuro alcalinas. Por esta razón si un mineral que contiene metales preciosos o compuestos férricos solubles en agua que contenga calcio, tales como sulfato férrico, no consumen oxígeno debido a su presencia, a menos que el hierro se precipite como hidróxido férrico por la adición de un álcali antes de que se adicione el cianuro. Sin embargo, si la adición de cianuro se realiza primero antes de precipitar las soluciones férricas solubles en agua, hay peligro de pérdida de cianuro como ácido cianhídrico de acuerdo a la reacción III.3.4.

COMBINACIONES DE ($\text{Fe}(\text{CN})_2$) y ($\text{Fe}(\text{CN})_3$).

Se pueden formar muchas combinaciones de complejos de cianuros ferrosos ó férricos, esto debido a la interacción de las sales férricas con los ferrocianuros.

Cuando una sal férrica se agrega al ferrocianuro de potasio en una solución ligeramente ácida se forma un precipitado de un tono de color azul oscuro de ferrocianuro férrico, $4\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Fe}(\text{CN})_2$ ó $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$.



El precipitado fino ó aún coloidal se puede precipitar completamente aplicándole un ligero calentamiento. Este precipitado es soluble en álcalis formando ferrocianuro e hidróxido férrico:



Cuando una sal ferrosa se agrega al ferrocianuro de potasio, se forma un precipitado blanco tornándose a azul ligero de ferrocianuro-ferroso de potasio $\text{Fe}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ó $2\text{KCN} \cdot 2\text{Fe}(\text{CN})_2$.



Cuando una sal ferrosa se agrega al ferrocianuro de potasio no existe la formación de precipitado, pero la solución se torna de un color café oscuro.

FERROCIANUROS

Los ferrocianuros presentan la fórmula general $\text{M}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ donde M_4 representa cuatro átomos o grupos monovalentes los cuales pueden reemplazar ya sea parcial o totalmente por un número equivalente de átomos de otras valencias.

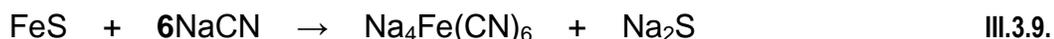
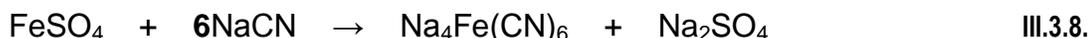
El metal alcalino y alcalinotérreo que forma más típicamente complejos es el potasio, calcio y amonio $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$ respectivamente.

Otros complejos en los cuales está presente más de un metal alcalino ó alcalinotérreo son el ferrocianuro de calcio y amonio $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y el ferrocianuro de potasio-calcio $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ el cual es ligeramente soluble en agua.

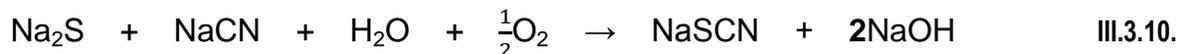
Los ferrocianuros de los metales pesados son insolubles en agua, como en el caso de los ferrocianuros solubles, los ferrocianuros de los metales pesados pueden tener más de un radical en el radical positivo M_4 . Los ferrocianuros típicos de metales pesados son el ferrocianuro cúprico $\text{CuFe}(\text{CN})_6$, el ferrocianuro de níquel $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, el ferrocianuro cupro-potasico $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ y el ferrocianuro de potasio-zinc $\text{ZnK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

FERROCIANURO DE SODIO ($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)

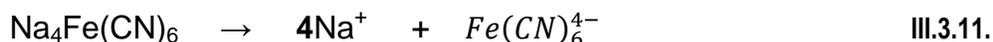
Este tipo de ferrocianuros se forman por la acción del cianuro de sodio sobre compuestos ferrosos:



En presencia del oxígeno el sulfuro de sodio se oxida a tiocianato:



El ferrocianuro de sodio se ioniza y por lo tanto:

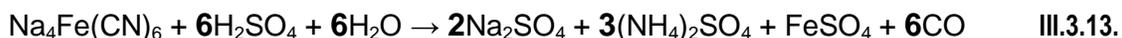


Sin embargo, el ión exaciano de hierro es extremadamente estable, a tal grado que éste es prácticamente cero, La ecuación iónica III.3.12 demuestra este punto:

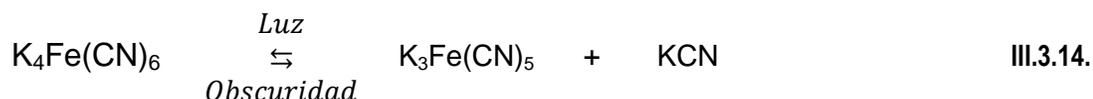


De esta manera si cualquier disociación ocurriera, la reacción se desplazará hacia la izquierda y los iones hidroxilos precipitarán en forma de hidróxido ferroso.

El ferrocianuro de sodio, así como otros ferrocianuros solubles en agua, prácticamente no es afectado por el ácido clorhídrico en frío ó por el ácido sulfúrico diluido. El ácido sulfúrico concentrado descompone al ferrocianuro de la siguiente manera:



El color desaparecerá. Este fenómeno fue investigado por G.H. Buchanan y por G. Barsky [26] quienes mostraron que cuando una solución contiene ferrocianuro se expone al sol en presencia de pequeñas cantidades de cianamida de calcio, ocurre un cambio fotoquímico: En el cual el ferrocianuro se disocia en un compuesto pentaciano y cianuro libre según la ecuación III.3.14.



El compuesto pentaciano reacciona con la cianamida de calcio para formar pentaciano-cianamida el cual presenta un color violeta. En la obscuridad la reacción es inversa, el compuesto pentaciano y el cianuro se combinan para formar el ferrocianuro y la solución se tornará incolora.

Como se podría esperar a partir de la ecuación III.3.16, la adición del cianuro impedirá la formación del compuesto pentaciano y consecuentemente disminuirá el color producido con la luz. Observaciones prácticas han mostrado que este fenómeno colorimétrico se experimenta solo en aquellas soluciones de cianuro en donde el cianuro libre es bajo.

El ferrocianuro de sodio reacciona con varias sales de metales pesados para producir ferrocianuros insolubles de metales pesados, por ejemplo, la adición de nitrato de plata al ferrocianuro producirá flóculos de ferrocianuro de plata.



FERROCIANUROS DE PLATA.

Este tipo de complejos son solubles en soluciones de cianuro:



A demás son solubles en amoniaco formando probablemente el ferrocianuro de amoniaco-plata $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{NH}_3$.

FERROCIANURO DE ZINC ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

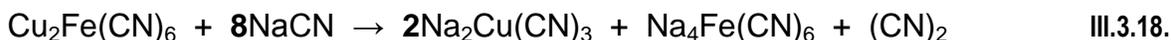
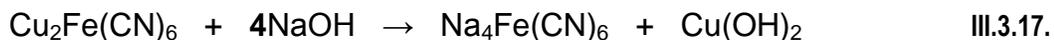
Estos son producidos por la adición del cloruro de zinc a un ferrocianuro soluble, preferentemente ferrocianuro de calcio. Este es de un color blanco, insoluble en ácidos diluidos y en amoniaco; pero soluble en soluciones de cianuro e hidróxido de sodio.

FERROCIANURO CUPROSO ($\text{Cu}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)

La existencia de esta sal es muy dudosa, pero las sales dobles $\text{Cu}_3\text{KFe}(\text{CN})_6$ y $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ se dice que son formadas por la acción del cianuro cuproso sobre el ferrocianuro de potasio en presencia de un agente reductor como el sulfito de potasio. Estas sales son blancas e incoloras y se oxidan rápidamente a sales cúpricas de color café rojizo.

FERROCIANURO CUPRICO ($\text{CuFe}(\text{CN})_6$)

Este se forma a partir de sales cúpricas y ferrocianuro de potasio. El producto es de un tono café rojizo dependiendo de las cantidades de agua que contenga. Ésta sal siempre contiene potasio, el cual puede ser debido a la adsorción de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ó a la formación de la sal doble $\text{CuK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, éste si es ligeramente soluble en ácidos diluidos pero se disuelve en hidróxido de sodio, amoniacos ó cianuros alcalinos.



TIOCIANATO FERRICO (Fe(SCN)₃)

Estos son producidos cuando una solución ligeramente ácida de una sal férrica se agrega a un tiocianato soluble, produciéndose un tono rojizo intenso debido a la formación de un tiocianato férrico soluble no ionizado.



Ésta es una prueba muy sensible para el ión férrico e inversa para el tiocianato. Ésta se puede utilizar para determinaciones cuantitativas de hierro ó tiocianato.

DESCOMPOSICION DEL HIERRO Y SUS MINERALES EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Una pieza de acero suspendida en una solución de cianuro con una concentración de 0.05% de NaCN y 0.001% de CaO, en presencia de aire, pierde 0.002% de su peso en dos semanas, esto es equivalente a una penetración de 0.000762 mm por año.

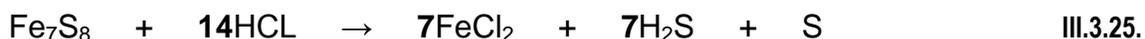
Los minerales oxidados de hierro tales como hematita, magnetita, goethita, siderita y silicatos de hierro prácticamente no son afectados por las soluciones de cianuro.

Los minerales sulfurados de hierro se pueden descomponer apreciablemente en soluciones de cianuro, sin embargo la extensión de la reacción de descomposición, depende del mineral sulfurado en particular, el tamaño de partícula y de las condiciones de la solución.

Los tres minerales más abundantes e importantes de hierro presentes en el proceso de cianuración son la pirita, la marcasita y pirrotita. Estos minerales se descomponen en soluciones de cianuro cuya concentración es baja. La pirita es la más estable y la pirrotita la más inestable.

La pirita (FeS₂), es insoluble en ácido clorhídrico, pero se descompone en ácido nítrico, la mayoría del azufre forma ácido sulfúrico. La marcasita tiene la misma fórmula química que la pirita, pero tiene una forma cristalina diferente. Ésta es opaca y se descompone más rápidamente que la pirita; el ácido clorhídrico no la afecta, pero el ácido nítrico al igual que la pirita la descompone rápidamente, después la mayoría del azufre se separa en forma elemental, por lo que ésta es la diferencia más importante entre la marcasita y la pirita.

La pirrotita a comparación de la pirita y la marcasita varia en composición química de Fe₅S₆ a Fe₁₆S₁₇; es decir es un sulfuro ferroso, FeS contiene varias cantidades de azufre disuelto. La pirrotita se disuelve en ácido clorhídrico diluido, desprendiendo sulfuro de hidrogeno y azufre elemental.



Algunos minerales sulfurados de hierro están íntimamente asociados con minerales tales como con: la malenterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); este mineral es soluble en agua y reacciona con el cloruro rápidamente.

DESCOMPOSICION DE LA PIRROTITA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Según R.J. Lemmon [29] la pirrotita solo tiene un azufre, el cual reacciona con el cianuro para formar el tiocianato.



El sulfuro ferroso se oxida rápidamente a sulfato, el cual reacciona con el cianuro para formar ferrocianuros.



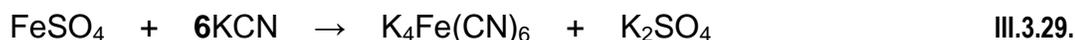
La pirrotita no sólo es un cianicida, sino que además consume oxígeno de la solución el cual es necesario para la disolución del oro y de la plata.

B.L. Gordiner [29] establece que si la pirrotita se mantiene seca es estable; pero en presencia de agua y aire se descompone rápidamente para formar compuestos tales como ácido sulfúrico, sulfato ferroso, carbonatos de hierro e hidratos.

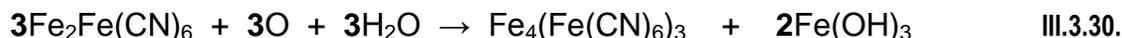
A este respecto es similar la pirita y la marcasita, la diferencia principal oscila en que la rapidez de descomposición de la pirrotita es marcadamente mayor. Por lo tanto siempre existe el peligro de la descomposición apreciable durante el tiempo de extracción minera.

Las reacciones probables del cianuro con compuestos ferrosos pueden establecerse como se muestra a continuación:

- En Soluciones alcalinas se forma el ferrocianuro.



Siempre y cuando exista mucho cianuro y no exista oxígeno.



Por lo tanto, éste retarda la disolución del oro y de la plata. En una solución no alcalina, se favorecería esta reacción debido a que el azul de Prusia en presencia de cal se descompone a ferrocianuro e hidróxido férrico.

Según Lemmon y Gordiner [29] una solución muy alcalina puede atacar directamente a los sulfuros.

- Ellos sugieren las siguientes reacciones.



La acción de una sal de plomo ó una sal de mercurio acelera la oxidación de los sulfuros solubles a polisulfuros.

La función de las sales antes mencionadas es precipitar el sulfuro metálico el cual posteriormente se oxida a sulfato. El sulfato se redisuelve por la cal o el cianuro, por lo tanto éste puede precipitar mas sulfuros solubles. La sal del metal, por lo tanto actúa como catalizador.

Según W. Rosell [30], un preacondicionamiento de las soluciones causa la formación de una capa protectora contra la oxidación de la superficie de la pirrotita, lo cual inhibe la reacción entre el mineral y el cianuro. Rosell, además también estableció, que las soluciones saturadas con aire a una temperatura y presión normal, contiene aproximadamente 8 g de oxígeno aproximadamente por tonelada métrica. Esta cantidad sería eliminada por la oxidación completa de sólo 8 g de pirita presente en el mineral.

Por lo tanto, aún cuando una pequeña cantidad de sulfuro se oxide, la solución sería desoxidada y no se llevaría a cabo la disolución del oro y de la plata. El sulfuro alcalino en presencia de oxígeno se puede descomponer simultáneamente en dos formas. Por una parte, independientemente del cianuro de sodio presente, serían las reacciones durante las cuales el tiosulfato, sulfato y posiblemente otros compuestos sulfurados oxidados se puedan formar también, por ejemplo.



Las proporciones relativas de la descomposición de los sulfuros alcalinos dependen de la intensidad de la aereación. Con una aereación intensa, las primeras series de reacciones se ven favorecidas, durante las cuales se forma el tiosulfato el cual tiene poco efecto sobre el cianuro. Con menos oxígeno presente, se favorece la formación del tiocianato, y el consumo de cianuro se incrementa grandemente.

En la Cianuración de minerales que contienen metales preciosos en los cuales se encuentra la pirrotita, no hay un acuerdo común sobre el procedimiento a seguir, pero se pueden sugerir algunos puntos como los que se darán posteriormente.

No hay duda que debido a la complejidad de los minerales, y además de que dos métodos diferentes pueden tener el mismo efecto final sobre la extracción del oro y de la plata y sobre el consumo de cianuro. Algunos de los procedimientos pueden ser contradictorios; por lo tanto el tratamiento de un nuevo mineral se debe de investigar con varios esquemas diferentes. Pero para esto se sugieren los siguientes pasos.

- a) La preaereación de soluciones ligeramente alcalinas en ausencia de cianuro se oxida cualquier sal ferrosa soluble, la cual puede estar presente en el mineral. Esto por lo tanto disminuye la formación subsecuente de ferrocianuro cuando se agregan soluciones de cianuro y de este modo se produce el consumo de este último. Además de oxidar a la superficie de los minerales sulfurados tales como pirrotita, marcasita y pirita por lo tanto inhibiendo la reacción entre el cianuro y estas superficies.
- b) La preaereación en soluciones en soluciones alcalinas concentradas en ausencia de cianuro. Esto sirve para el mismo propósito establecido en el punto anterior. Sin embargo, las soluciones fuertemente alcalinas pueden atacar la superficie de la pirrotita formando un sulfuro alcalino o polisulfuro el cual eventualmente se descompone a tiosulfato y sulfato.
- c) Usando una solución preaereada en cianuración. Las soluciones con alto contenido de tiosulfato y sulfato, inhiben la reacción entre la pirrotita y el cianuro trayendo consigo una baja en el consumo de oxígeno por parte del mineral. Por lo tanto, hay más oxígeno disponible para la disolución del oro y de la plata además de un menor consumo de cianuro. Pero con el uso de soluciones que contienen tiosulfato, sulfato, etc., simplifica el control del pH debido a la acción amortiguadora de tales sales.
- Los tiosulfatos debajo de 30 °C no tienen un efecto apreciable sobre el cianuro y la solución.
- d) Eliminando la preaereación de las soluciones. Tales soluciones, particularmente si la preaereación se ha llevado a cabo a pH bajos, se pueden contener sales ferrosas, si se usara en Cianuración, reaccionaría con el cianuro formando ferrocianuros. Eliminando tales soluciones antes de la Cianuración se puede ahorrar cianuro.
- e) La alcalinidad durante la Cianuración a pH bajos entre 9 y 10, favorece la disolución rápida y una máxima extracción del oro y de plata. Sin embargo, esto conduce a la formación de ferrocianuros y posiblemente a la formación de ácido cianhídrico y por lo tanto puede ser elevado el consumo de cianuro. Cuando existe oro en un mineral que contiene pirrotita, y además es muy fino puede no ser necesario el uso de soluciones de cianuro que tiene tales valores de pH para obtener una rápida y máxima disolución del oro.

La pérdida de cianuro en forma de ferrocianuro y ácido cianhídrico se puede evitar en este caso. La principal pérdida de cianuro en el caso anterior será debido a la formación de tiocianato.

- f) Aereación durante la cianuración. Con aereación moderada en soluciones de cianuro fuertemente alcalinas la pérdida de cianuro puede ser apreciable cuando se tratan minerales que contienen pirrotita. Prácticamente todo esto es debido a la formación de tiocianato. Con una aereación intensa bajo las mismas condiciones, la pérdida de cianuro como tiocianato se puede reducir a la mitad.
- g) El uso de sales de plomo. Las sales de plomo, tales como litargirio, nitrato de plomo, etc., cuando se agregan a soluciones de cianuro de baja alcalinidad (pH de 9 a 10), acelera la disolución y reduce el consumo de cianuro, particularmente la pérdida de cianuro como tiocianato. La preaereación y la aereación intensa durante la Cianuración se puede evitar cuando se usan sales de plomo junto con la cal de baja alcalinidad.

Las sales de plomo no producen daño en la cianuración cuando se usan en soluciones que contienen gran cantidad de cal.

- h) El uso de otras sales metálicas. La adición de sales de zinc y particularmente las sales de mercurio pueden mejorar los resultados de la Cianuración; su función es probablemente análoga a las sales de plomo.

EFFECTO DEL COBRE EN EL PROCESO DE CIANURACIÓN

Hay muchos metales de minerales preciosos que contienen minerales de cobre en cantidades variables, Estos minerales de cobre se disuelven en soluciones de cianuro en un grado mayor o menor dependiendo del mineral o minerales de cobre presentes; su finura y del efecto disolvente de las soluciones de cianuro.

En el proceso de disolución el cobre se combina con el cianuro y si la cantidad consumida es apreciable esto puede conducir a un total desecho del proceso de cianuración. El contenido máximo de cobre es del orden de 0.05%.

CIANURACION DE UN MINERAL QUE CONTIENE ORO Y PLATA.

Hadley y Kentro [22] investigaron el efecto del cobre en soluciones de cianuro sobre la extracción del oro a partir de un mineral cuyo ensaye fue de 62.8 g de Au por tonelada de mineral y 0.82% de Cu, no contenía sulfuros de cobre, 1.08% de Pb y 2.62% de Zn. Los principales minerales de esta mena fueron calcopirita, pirita, esfalerita, galena, calcocita, covelina, oro, bornita, hematita, cuarzo, talco, clorita, sericita y carbonatos.

La calcopirita es el mineral más abundante del cobre, se encuentra generalmente cubierta por una película de calcosita y/o covelina. El oro se presenta con un tamaño de 50 μm .

Los resultados de sus pruebas y conclusiones se resumen a continuación; La máxima rapidez de disolución se obtuvo cuando la relación molar de cianuro de sodio total a cobre fue de 4 a 1. Para la extracción del oro a partir de un mineral, la relación molar que dio mejores resultados fue la de 5 a 1 ó mayor. Esto probablemente indica el procedimiento seguido por ellos para la disolución del oro con aereación intensa, ésta fue más eficiente que la técnica que se utilizó usando frascos de vidrio sobre rodillos en las pruebas.

Por otra parte, durante la cianuración de un mineral, se pueden formar complejos cianógenos de cobre dependiendo del porcentaje de cobre que contenga el mineral.

3.2. Efecto del Sb y As

El éxito de la cianuración de minerales de oro y de plata los cuales contienen cantidades apreciables de minerales sulfurados de arsénico y antimonio tales como oropimente, rejalgar o estibinita generalmente dificultan o aún imposibilitan la extracción del oro y de plata. El oro en tales minerales se puede presentar liberado o se podría esperar que no existiera ningún problema en la cianuración lo cual no es así. Sin embargo, algunos minerales sulfurados de arsénico y antimonio se descomponen en alguna proporción en soluciones alcalinas de cianuro para formar complejos reductores, los cuales retardan o impiden la disolución del oro y de la plata.

Julian y Smart [8] establecen que el rejalgar, oropimente ó estibinita son atacados por álcalis formando arsenitos, tioarsenitos, antimonitos y tioantimonitos. Estos compuestos actúan como reductores y consumen oxígeno, el cual está disuelto en las soluciones de cianuro, de esta manera retardan la disolución del oro y de la plata.

Clennel [32] se refiere al método descrito por la Long Bottom para tratar minerales de oro ó de plata que contienen estibinita. Esto se lleva a cabo por el método de cianuración en una solución neutra o ligeramente alcalina la cual se purifica por un agente oxidante muy poderoso. El nitrato de plomo se utiliza algunas veces para deprimir el sulfuro.

Rose y Newman [32] se refieren a varios métodos para el tratamiento de minerales arseniosos y antimoniosos, estos incluyen lixiviación con sosa cáustica, tostación, molienda fina seguida por el proceso de cianuración.

Los objetivos del trabajo realizado por ellos son los siguientes:

- a) Determinar las velocidades relativas de descomposición de los minerales de arsenopirita, oropimente, rejalgar y estibinita en soluciones de cianuro de varias alcalinidades.
- b) Determinar la naturaleza de los productos de descomposición.
- c) Determinar los efectos de estos minerales sobre la rapidez de disolución del oro.
- d) Investigar los medios para corregir los efectos detrimentes de estos minerales en la cianuración.

Resumen de los Trabajos:

- I. La descomposición de los minerales sulfurados de arsénico y antimonio a pH de 12 fue considerablemente mayor que a pH de 10. El oropimente fue el que se descompuso más rápido seguido por la estibinita, rejalgar y arsenopirita respectivamente. La cantidad de arsenopirita que se descompuso en 6 h a un pH de 12 fue pequeña.
- II. Los productos resultantes de la acción de las soluciones de cianuro alcalinas sobre el oropimente incluían S^{2-} , AsS_3^{3-} , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} . La descomposición de la estibinita siguió un patrón similar. En el caso del rejalgar la primera reacción es probablemente la oxidación a oropimente. Con la excepción de aquellas soluciones de cianuro las cuales habían estado en contacto con la arsenopirita todas las soluciones contenían azufre y sulfuro.

Las cantidades variaron desde trazas hasta 0.033% dependiendo del mineral en cuestión y de la alcalinidad de la solución.

- III. Se investigaron los efectos de los minerales sulfurosos de antimonio y arsénico en la extracción del oro a partir de un mineral sintético el cual consistía de oro libre y arena silica principalmente. La cantidad de mineral que se agregó en cada prueba fue tal que el mineral sintético diera como resultado 0.25% de Au y 0.25% de Sb.

La arsenopirita no tuvo efecto en la disolución del oro a un pH de 10 ó un pH de 12. El rejalgar no tuvo efecto contrario sobre la disolución del oro a un pH de 10 ó a un pH de 11; pero a pH de 12 el efecto retardable fue considerable. El oropimente fue depresivo para la disolución del oro, el retardo llegó a ser más pronunciado conforme aumentaba la alcalinidad. Las extracciones en 48 h a un pH de 10, 11 y 12 fueron 66.67%, 37.11% y 16% respectivamente. En los casos en los que se observó el retardo en la disolución del oro, las soluciones contenían sulfuros solubles.

- IV. El efecto inhibitorio de los productos de descomposición de los minerales sulfurosos de arsénico y antimonio sobre la disolución del oro no es ocasionado por la desaparición del oxígeno de las soluciones de cianuro, ni es debido a la precipitación del oro por estos compuestos; sino que se establece que los productos de descomposición del sulfuro se unen a la superficie libre del oro, y por lo tanto, se impide la interacción de los iones CN^- y el oxígeno sobre el oro.

4. Desarrollo y avances en la lixiviación de Au con tiosulfato de sodio

4.1. Lixiviación de menas auro-argentíferas utilizando el tiosulfato de amonio como agente lixivante

En la actualidad el método más empleado para extraer el oro es la cianuración; sin embargo, debido a su alta toxicidad la investigación se ha enfocado a emplear soluciones de tiosulfato como un proceso alternativo para lixiviar el oro de manera sustentable.

Aunque se utiliza debido a sus muchas ventajas más que otros procesos de extracción del oro, incluyendo su simplicidad, la rápida cinética de lixiviación, y la facilidad de recuperación de oro.

Sin embargo, cada vez hay más preocupaciones ambientales por el uso de cianuro, lo que resulta en la evaluación reciente de lixiviantes alternativos. Tal vez el más prometedor como alternativa a la cianuración es la lixiviación con el uso de tiosulfatos alcalinos.

Debido a esta preocupación y a la necesidad de la industria de hacer sus procesos más amigables con el medio ambiente, no es de sorprenderse que se hayan realizado para su publicación muchos estudios sobre la lixiviación de menas auro-argentíferas con tiosulfatos alcalinos como el de amonio más cobre y el de sodio en la última década.

Estos estudios han determinado que para que pueda ocurrir la lixiviación a un rango adecuado y razonable, deben de encontrarse presentes en las cantidades estequiométricas correctas el tiosulfato, el amoníaco y el cobre(II) en la solución (Abbruzzese et al, 1995;. Chen et al, 1996;. Gong et al, 1993;. Flett et al, 1983;. Zipperian et al, 1988;. Breuer y Jeffrey, 2000; Jeffrey et al, 2001;. Jeffrey, 2001).

Se cree que la oxidación del oro en soluciones de tiosulfato se produce de acuerdo con Ecuación IV.I.I., el potencial para esta reacción es de 0.15 V (Nicol et al., Oxígeno 1987), estos son disueltos en oxígeno ($E^0=0,4$ V en soluciones alcalinas; Antelman y Harris, 1982) pudiendo acomplejarse el oro a tiosulfato de oro. Se han desarrollado muchos experimentos de lixiviación utilizando la rotación electroquímica en una microbalanza de cristal de cuarzo (REQCM), graficándose la cinética de la reacción de la masa contra el tiempo para una muestra de oro en aire saturado en solución de tiosulfato ver la Figura IV.I.I.

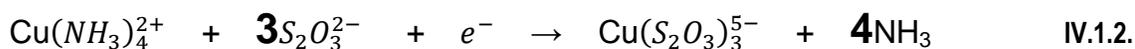
Por lo que debe de dejarse en claro que para obtener estos datos se requiere de tiempo ya que la reacción de lixiviación se realiza muy lentamente. El potencial

mixto también se muestra en la Figura.IV.I.I, un valor de 65 mV indica que se requiere un alto sobrepotencial para reducir el oxígeno en la superficie de oro.



En soluciones que contienen cobre (II), amoníaco, y tiosulfato, existe la posibilidad de una reacción adicional catódica: la reducción de cobre (II) a cobre (I), como se muestra en la ecuación IV.1.2. El potencial estándar para esta reacción se ha calculado que es 0,22 V (Jeffrey, 2001), y por lo tanto se puede esperar que la tetraamina cúprico oxide el oro en tiosulfato de oro. La Figura IV.I.I. también muestra la cinética de la reacción del oro en soluciones que contienen cobre (II), amoníaco, y tiosulfato. Por lo que claramente, la lixiviación en esta instancia es sustancialmente más rápida. También vale la pena señalar que el potencial mixto (238 mV) es más positivo que para soluciones en ausencia de cobre (II) (65 mV).

Por lo que éste resultado confirma que el cobre (II) en este caso está actuando como el agente oxidante.



Obviamente, el efecto que ésta reacción tiene en la electroquímica del sistema, es también de importancia considerable.

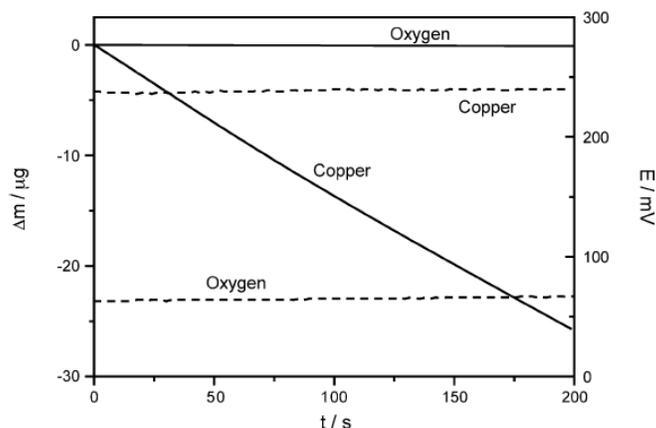
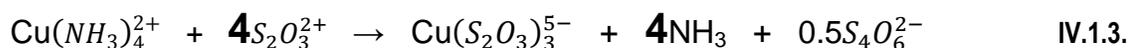


Fig. IV.I.I. Grafica de la cinética de la reacción de lixiviación con el uso de tiosulfato donde se muestra el cambio en la masa (línea continua) frente al tiempo para el oro en soluciones que contienen 0,1 M de tiosulfato y amoníaco 0,4 M con oxígeno o cobre como oxidante. También se muestra el potencial mixto mide para cada sistema (línea de trazos).

Se sabe que desde hace varias décadas la pequeña minería en el estado de Zacatecas ha utilizado el sistema de tiosulfato para la extracción de oro y plata de concentrados y de residuos de anteriores procesos de recuperación de metales preciosos; sin embargo el poco entendimiento del proceso y el casi nulo control en las variables de operación hacen que las eficiencias con las que están trabajando sean muy bajas, así como las recuperaciones obtenidas.

Con respecto a este tema los investigadores: M. LÓPEZ-PÉREZ^{1, 2}, F. NAVA-ALONSO¹ y J.C. FUENTES-ACEITUNO¹, realizaron un estudio llamado "Estudio cinético de la lixiviación de oro a partir de un mineral con alto contenido de hierro empleando el sistema de tiosulfato", en el cual se utilizó concentrado proveniente del estado de Zacatecas con leyes de 182.25 g/t de Au y 52.48 g/t de Ag. Teniendo como base que éste se encuentra como oro nativo y como electrum, contenido en óxidos de hierro, cuarzo y caolinita principalmente; con baja concentración de galena y sulfosales de plomo antimonio y cobre. Un 90 % del oro se encuentra liberado.

El proceso consistió en disolver EDTA en 300 ml de agua destilada y una vez disuelto se le agrega sulfato cúprico hasta su total disolución; por otra parte se disuelve el tiosulfato en 300 ml de agua, una vez que se disolvieron ambos se adiciona con pequeñas cantidades de hidróxido de amonio hasta un pH de 9.2 vertiéndose después en un mismo vaso de precipitados o directamente al matraz el volumen de la solución que se desea preparar y se ajusta a un rango de pH de 10.2 a 10.3. Una vez preparada la solución inmediatamente se vierte al reactor (tipo tanque agitado de vidrio con 2 l de capacidad) y se agrega la cantidad de mineral para empezar la lixiviación. La duración de la lixiviación fue de 6 h.

Las pruebas se realizaron manteniendo constantes los siguientes parámetros: la temperatura (25 °C), 400 rpm de agitación mecánica, pH, 0.2 M de concentración de tiosulfato de sodio y 0.05 M de cobre, adicionado como sulfato cúprico. Y como variables de estudio los siguientes parámetros: la concentración de EDTA y la densidad de la pulpa.

Este estudio tuvo como objetivos observar el efecto de la concentración de EDTA, el efecto de la densidad de pulpa. Empleándose para esto el modelo del núcleo decreciente para estudiar la cinética de lixiviación.

Obteniéndose como resultado que para la concentración de EDTA para la primera media hora solo se extrae el 6% del oro (0.055 M), posterior a este tiempo ya no existe más disolución del oro durante 6 h, para la concentración de 0.008 M se tiene la mayor velocidad de disolución, alcanzando una recuperación del 15%, mientras que en las condiciones normales de lixiviación empleando 0.025 M EDTA se obtiene un 11%. Estos resultados se muestran en las Figuras IV.I.II. y IV.I.III. respectivamente.

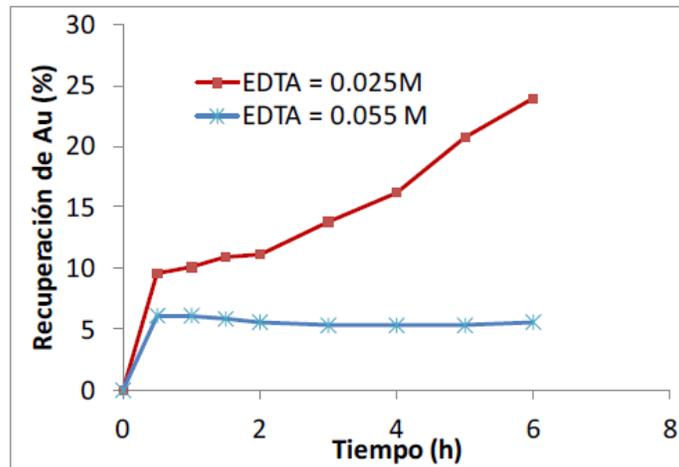


Fig. IV.I.II. Curvas de % de extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g de mineral empleando diferentes concentraciones de EDTA y 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

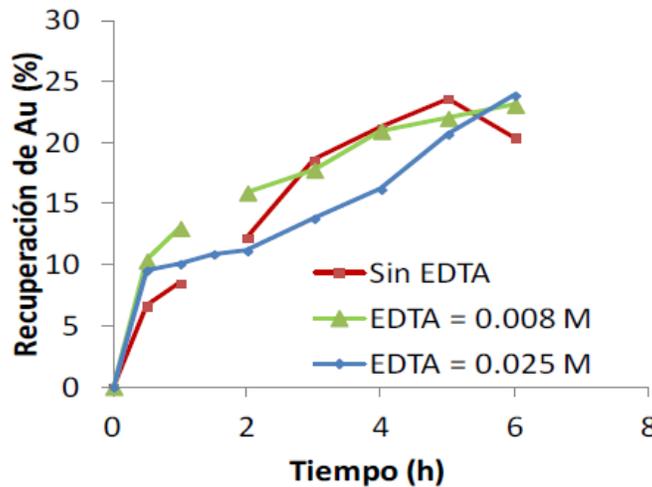


Fig. IV.I.III. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 g de mineral empleando concentraciones de EDTA menores a 0.025 M y 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente

En lo que respecta a los resultados variando la cantidad de mineral obtuvieron que cuando es menor la cantidad de mineral las recuperaciones de valores de oro son mejores en la Figura IV.I.IV. y IV.I.V Se muestran las curvas de disolución del oro vs tiempo para diferentes cantidades de mineral.

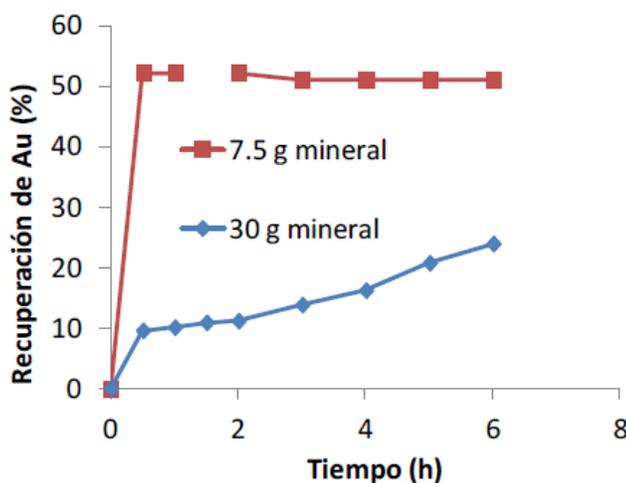


Fig. IV.I.IV. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 30 y 7.5 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.055 M EDTA, 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

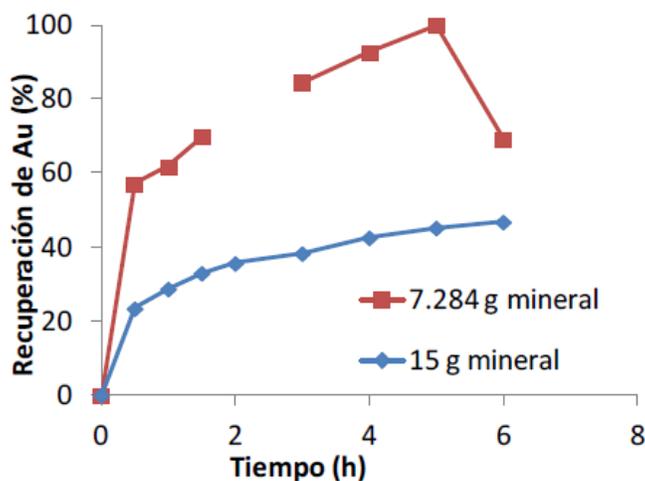


Fig. IV.I.V. Curvas de % extracción de oro vs tiempo para los sistemas de lixiviación con 15 y 7.284 g de mineral empleando una solución lixivante de 0.025 M EDTA, 0.2 M de tiosulfato, 0.05 M de Cu^{2+} , pH = 10.2 ajustado con hidróxido de amonio a temperatura ambiente.

Finalmente en las Figuras IV.I.VI. y IV.I.VII se muestran los datos de la extracción del oro de la Figura IV.I.V. Ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión.

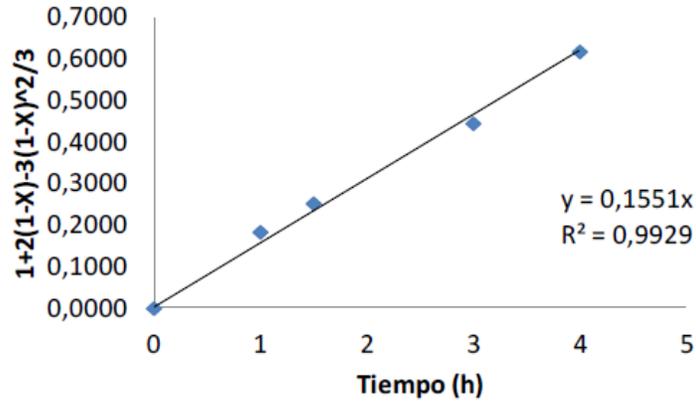


Fig.IV.I.VI. Datos de la extracción del oro de la Fig. IV.I.V., ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión, empleando 7.284 g de mineral.

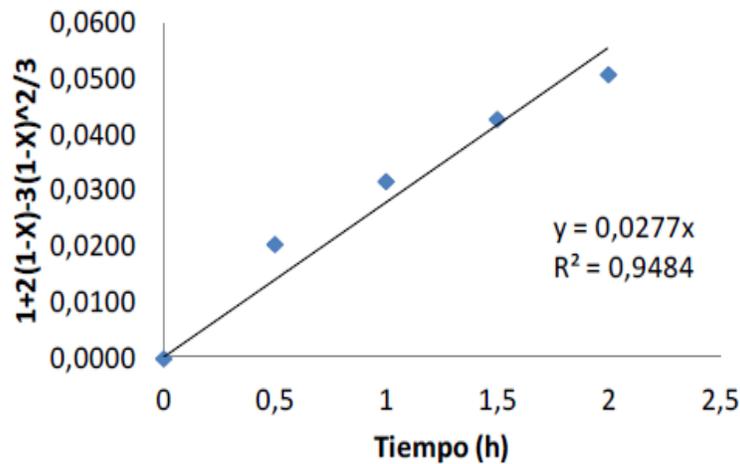


Fig. IV.I.VII. Datos de la extracción del oro de la Fig. IV.I.V., ajustados al modelo del núcleo decreciente cuando la etapa controlante es la difusión, empleando 15 g de mineral.

Concluyendo lo siguiente una vez terminado el trabajo. Que una disminución en la concentración de EDTA hasta 0.008 M favorece a la cinética de extracción del metal precioso. Por otro lado, altas concentraciones de EDTA (0.055 M) favorecen la disolución del hierro contenido en el mineral, provocando un efecto pasivo en el proceso.

Así como también que entre menor sea la densidad de pulpa que se maneje las recuperaciones que se obtendrán del proceso serán mayores que cuando se manejan densidades de pulpas muy grandes.

4.2. Lixiviación de menas auro-argentíferas utilizando el tiosulfato de sodio como agente lixivante

Bagration (1844), L. Elsner (1846) y Faraday (1847) elaboraron la estequiometría, pero no se aplicó a los minerales de oro hasta 1887, cuando el proceso de MacArthur-Forrest se desarrolló en Glasgow, Escocia por John Stewart MacArthur, financiado por los hermanos Robert y el Dr. William Forrest.

Desde 1887 que se patentó el proceso de extracción de minerales preciosos (también conocido como el proceso de cianuro o el proceso de MacArthur-Forrest) el cual es una técnica metalúrgica para la extracción de oro de mineral de baja calidad, convirtiendo el oro en iones metálicos complejos aurocianuro solubles en agua, Por lo que es el proceso más comúnmente utilizado para la extracción de oro en estos tiempos. Pero debido a la naturaleza toxica del cianuro, el proceso es muy controversial y su uso está prohibido en varios países y territorios.

Debido al gran impacto ambiental que se origina debido a la elevada toxicidad de los efluentes del proceso tradicional, las restricciones que está poniendo la legislación ambiental a este proceso a nivel mundial y a que los nuevos yacimientos de metales preciosos se han encontrado en minerales denominados refractarios, es decir, estos minerales presentan una inercia a las soluciones cianuradas, o debido además a especies consumidoras de cianuro como lo pueden ser el Cu y Mg; se ha optado en algunos países por la búsqueda de nuevos agentes lixiviantes con o mejor capacidad extractante de menas auríferas que las que presenta el cianuro para poder examinar la posibilidad de que puedan sustituirlo en el proceso tradicional.

Debido a esto, en 1979, Berezowsky y Sefton [3] compararon la recuperación de oro y plata por medio de diversos sistemas lixiviantes, como lo son: soluciones de cianuro, tiourea, salmuera y soluciones de tiosulfato sobre residuos de la lixiviación con oxidación amoniacal de concentrados de sulfuro de cobre.

Para cada sistema estudiaron los posibles parámetros responsables de la solubilización de los valores de oro y de plata como: concentración de reactivos, temperatura, tiempo de residencia y grado de extracción de cobre.

Para los primeros tres sistemas se encontró que presentan alto consumo de reactivos, a demás de, presentar bajos porcentajes de extracción comparados con los realizados con el sistema de tiosulfato. Los resultados de la lixiviación con tiosulfato indicaron que la presencia de iones cúpricos favorece altamente la solubilidad del oro y de plata.

Además, se observó que el porcentaje de extracción de oro no depende del grado de extracción de cobre.

El caso contrario ocurrió en la extracción de plata, posiblemente debido, a que el mecanismo de reacción de extracción es diferente, siendo esta función de la cantidad de cobre que se puede reducir por los iones de tiosulfato.

Durante este proceso Berezowsky y Sefton trabajaron en una atmósfera nitrogenada para evitar reacciones que pudieran causar una degradación del tiosulfato, que se llevan a cabo particularmente en presencia de sulfuros y cobre. En 1981, Tozawa e Inui^[17], mostraron la influencia de la concentración de iones cúpricos en la disolución de oro mediante el empleo de tiosulfato amoniacal, indicando que en ausencia de iones cobre no hay disolución.

Con el incremento de temperatura (Hasta 65 °C) la disolución se incrementó, decaendo posteriormente en el rango de 65 °C a 100 °C. Por lo que se considero que la cantidad de cobre en el primer intervalo de temperatura cataliza la disolución y que el decremento puede deberse a la degradación de iones tiosulfato por oxidación ó bien por la oxidación de los mismos por iones cúpricos, tiosulfato y amoniaco, estableciendo que la disolución de oro es factible termodinámicamente.

Sin embargo, no explicaron, porque decae la extracción de oro con el incremento de la concentración de Cu^{2+} , o porque la extracción es nula en ausencia del mismo ión Cu^{2+} .

Wan [19] explicó el papel catalítico del cobre en la lixiviación de los minerales preciosos, en términos de que era necesario que las especies de Cu^{2+} y Cu^+ estén presentes en la solución en equilibrio para poder efectuar la lixiviación. Así también para una mejor explicación construyó diagramas de Eh-pH, en los cuales hace un realce de las especies predominantes de los complejos que se forman en el sistema de lixiviación Tiosulfato-Amoniaco-Cobre-Agua. Además presentó diagramas de distribución de todas las especies de iones complejos en equilibrio.

Enfatizó la importancia de que se encuentre presente un agente oxidante, para que se pueda mantener el equilibrio $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en el sistema. En el año de 2003 en la quinta conferencia internacional de Hidrometalurgia, se presentó el trabajo “Un nuevo sistema de tiosulfato para la lixiviación de oro sin el uso de cobre y amoniaco” por Jinxing Ji [1], Chris Fleming [2], West-Sells [1], Ralph P. Hack [3]; Placer Dome Technical Services Ltd. [1] 323 Alexander St.; Vancouver, B.C., V6A 1C4, Canada. SGS Lakefield Research [2] 185 Concession St.; Lakefield, Ontario, K0L 2H0, Canada. Placer Dome Technical Services Ltd; 1600-1055 Dunsmuir St.; Vancouver, B.C., V7X 1P1, Canada

En el cual desarrollaron pruebas mediante el uso de una autoclave modelo T316 en minerales de pre-robo con un alto contenido de carbón a temperaturas de 40 a 80 °C y una presión parcial de oxígeno de 10 a 100 psig.

Las pruebas experimentales se desarrollaron con las siguientes características: el pH de la pulpa fue ajustado usando una solución de hidróxido de sodio antes de la lixiviación, y medido a temperatura ambiente después de ésta.

Algo de suma importancia es que el pH de la pulpa no debe de medirse ni ajustarse durante la lixiviación por condiciones de operación debido a la temperatura y presión que se maneja.

Antes de que la solución de tiosulfato de sodio sea introducida, se debe de detener el agitador e inmediatamente después de que la solución sea vertido, la agitación fue reiniciada, introduciéndole oxígeno puro (> 99.5 % O₂) para llevar la presión de la autoclave hasta el nivel deseado.

REPRESENTACION GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS

CARACTERIZACION DE LA MUESTRA MINERAL

La muestra mineral que fue usada para los experimentos de la lixiviación fue completamente caracterizada por análisis químico y un procedimiento de diagnostico de lixiviación. La ley del mineral de cabezas fue de entre 9-10 g/t de Au, de la cual cerca del 20 % fue recuperable por métodos gravimétricos como el uso del concentrador *KNELSON*. Las demás impurezas de la muestra mineral fueron resumidas como se puede ver en la *Tabla 4.2.1*, hubo un alto nivel de carbonato en la muestra de mineral. Este carbonato se asocia únicamente con el calcio, el mineral contenía 25.5 % de CaCO₃. Por lo tanto, la muestra de mineral tenía una capacidad de neutralización de ácido fuerte.

Pudiéndose predecir con base en estos resultados que la máxima extracción de oro con el uso de tiosulfato debe estar alrededor de 82,3% para esta mena en particular. En realidad, como una recuperación alta de oro no podrá ser realizada debido al pre-robo de minerales con un alto contenido de carbón ó para la precipitación de oro disuelto.

En un caso donde un residuo de lixiviación con tiosulfato fue sujeto al procedimiento de diagnostico de lixiviación estándar, se encontró que el 62,3% del oro fue obtenido de la solución rica.

En la mayoría de los casos, la mayor parte del oro perdido puede ser recuperado mediante el uso de una resina después de la lixiviación, debido a que la resina es fuertemente adsorbente, esta podría dejar en la obsolescencia a los materiales del procedimiento de pre-robo, y/o porque hubo un cambio en el equilibrio cuando la concentración disuelta de oro se redujo.

El objetivo de este estudio fue el de analizar el efecto que produce la concentración del tiosulfato de sodio, la temperatura de lixiviación y la presión de oxígeno que se maneja durante el proceso y la importancia que tienen para crear las condiciones de formación del politionato.

En el primer caso que es el efecto de la concentración del tiosulfato se muestra en la *Figura.IV.II.II*. Para estas pruebas el pH de las pulpas fue ajustado en el principio, y nunca fue medido ni ajustado durante la lixiviación.

Al término de la lixiviación, el pH de la pulpa se midió después de que su temperatura regreso a la temperatura ambiente.

A pesar de que el pH de la solución de pulpa inicial es diferente del de la solución de pulpa final, se mantuvo en un intervalo de 8,5 a 8,7 debido a los efectos amortiguadores de los carbonatos presentes en el mineral.

Llegando a la conclusión de que el grado de la lixiviación de oro fue rápido a una concentración de 0.1 M (15.8 g/l) y 0.2 M (31.6 g/l) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pero se redujo un poco a una concentración de 0,05 M (7.9 g/l) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Normalmente, una concentración más alta de tiosulfato conduce a una mayor extracción de valores de oro aunque también produce un mayor consumo de tiosulfato. En estos tres casos, el consumo de tiosulfato fue de 15, 9 y 7 kg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /t-min, respectivamente en concentraciones de 0,2, 0,1 y 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

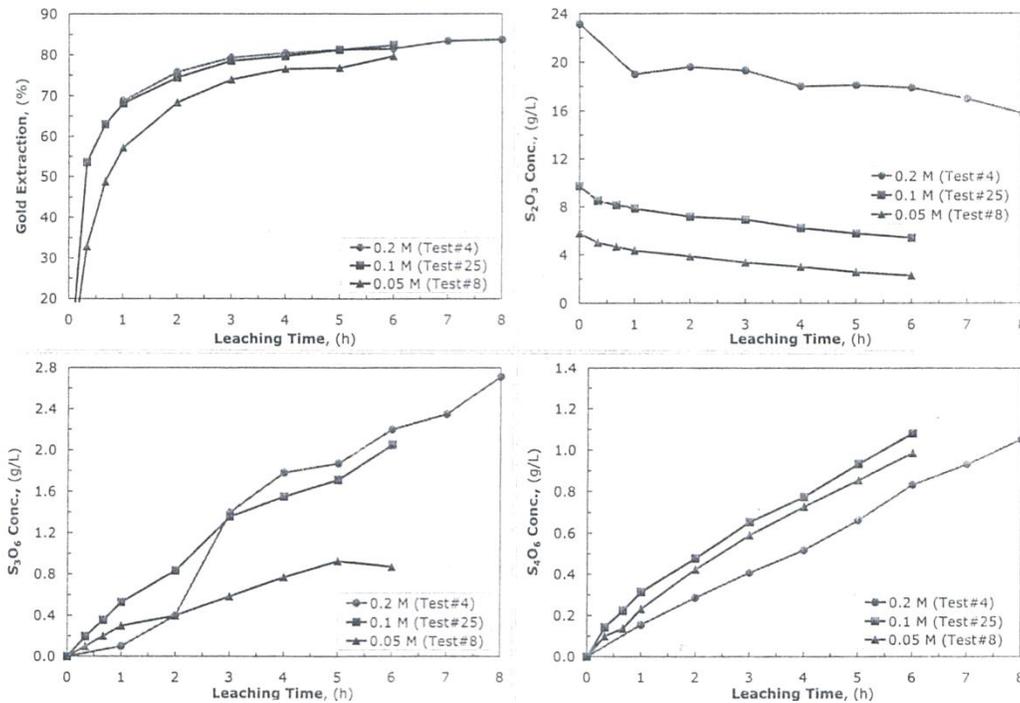


Fig.IV.II.II Efecto de la concentración de tiosulfato en la extracción de oro y la degradación del tiosulfato (Se utilizo agua destilada para moler, el mineral que se utilizo fue el 80% del acumulado a un tamaño de 75 μm , 60 $^{\circ}\text{C}$, 100 psig de O_2 , autoclave SS de 2 l, 730 rpm de agitación, la densidad de pulpa fue del 33%, el pH inicial de la pulpa fue de 12 para la prueba No.4 y No.8 y de 11 para la prueba No.25.

El segundo parámetro por analizar en éste estudio fue la temperatura, proponiéndose tres temperaturas para su análisis las cuales fueron: 40, 60 y 80 $^{\circ}\text{C}$, tratando de recuperar el calor que se utilizó para su tratamiento y su reutilización, el calor puede ser recuperado y reciclado de manera efectiva. Obteniéndose los siguientes resultados que se muestran en la Figura IV.II.III.

1ra. Parte Marco Teórico

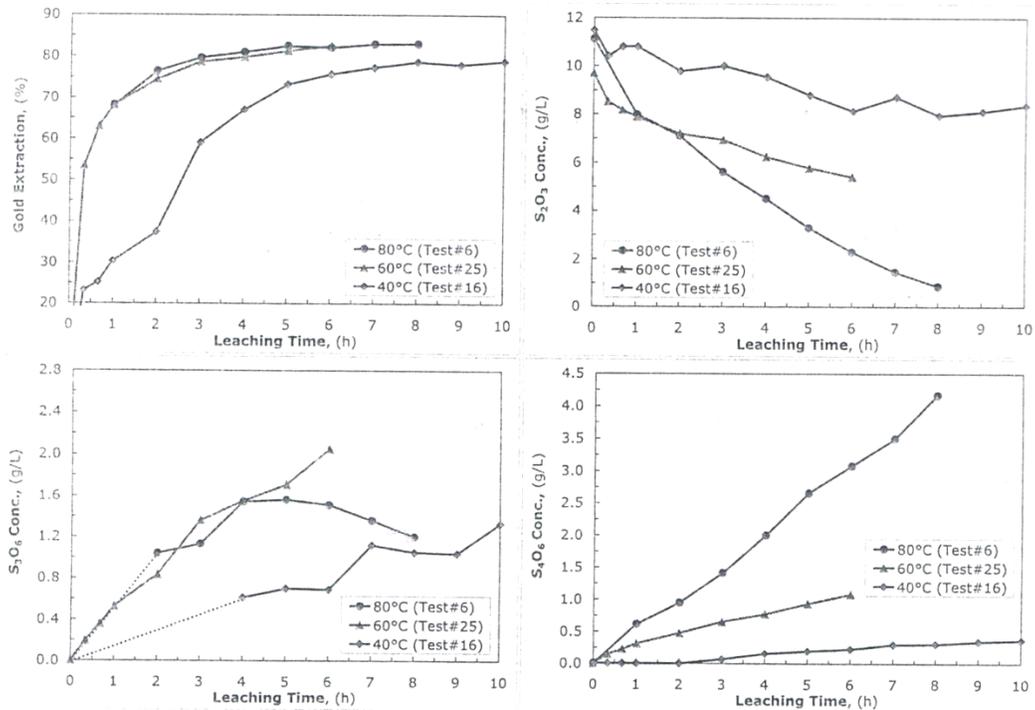


Fig. IV.II.III Efecto de la temperatura sobre la extracción de oro y la degradación del tiosulfato (Se utilizó agua destilada para la molienda, el mineral utilizado fue el 80% del acumulado con un tamaño de 75 μm , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 M, 100 psig de O_2 , una autoclave SS de 2 l, 730 rpm de agitación, pulpa de 33% densidad y el pH inicial de la pulpa fue de 12 para la prueba No.6 y No.16 y de 11 para la prueba No.25).

Concluyendo que a una temperatura más baja y con un tiempo de residencia de lixiviación prolongado puede ser más efectivo para la extracción del oro que a una temperatura alta y un tiempo de residencia menor.

Para el tercer parámetro se sabe que para conseguir una buena cinética de lixiviación además de tener una temperatura alta, se requiere de una presión parcial de oxígeno alta. Por lo que en éste estudio se decidió que las presiones con las que se trabajaría serían: 10 psig, 30 psig y por último 100 psig. Mostrándose los resultados obtenidos en la Figura IV.II.IV.

Concluyendo que a 10 psig de O_2 se produjeron resultados ligeramente más pobres que los obtenidos con la utilización de 100 psig O_2 . Por lo tanto en el caso específico de esta muestra 100 psig es la presión a la cual se extrajeron las mayores cantidades de oro.

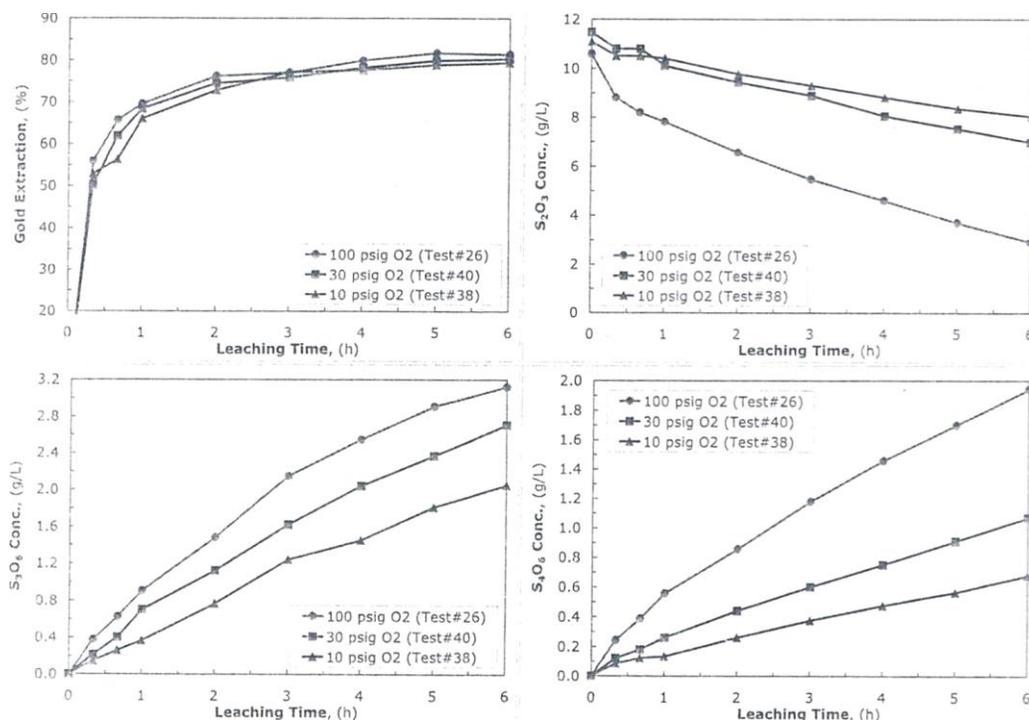


Fig. IV.II.IV. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la extracción de oro y la degradación de tiosulfato (Se utilizó agua destilada para la molienda, el mineral utilizado fue el 80% del acumulado con un tamaño de 75 μm , 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 60 $^\circ\text{C}$, autoclave SS de 2 l, 730 rpm de agitación, una pulpa de 50% de densidad y pH inicial de 11).

En otro estudio realizado en el año 2011 por los investigadores: G. Tiburcio Munive, M.A. Encinas Romero, A. Valenzuela Soto, J.L. Valenzuela García, J.H. Coronado López y J.R. Parga Torres, se comparó la eficiencia del tiosulfato de sodio contra la obtenida con el uso de cianuro de sodio para la lixiviación de un mineral refractario y observar la recuperación en ambos sistemas de los valores de oro y plata.

El estudio se llevó a cabo mediante pruebas de botella rodante o también conocidas como pruebas en frascos, empleando mineral con un tamaño de partícula de $-3/8''$ y un tiempo de residencia del mineral de 48 horas. La muestra que se recibió fue de 30 Kg con un tamaño de malla de $+2''$ proveniente de una mina del estado de Guanajuato. Los reactivos químicos que se utilizaron en la lixiviación con cianuro de sodio (NaCN) y tiosulfato compuesto son: hidróxido de sodio (NaOH) y tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH) y cianuro de sodio (NaCN) de grado reactivo de la marca comercial Sigma-Aldrich. Las especies minerales fueron determinadas por difracción de rayos X (DRX) y se utilizó un equipo marca Bruker, modelo D8, se tomaron alícuotas cada 4 horas para cuantificar el oro y plata en solución.

El pH de las pruebas de lixiviación con tiosulfato de sodio y cianuro de sodio se ajustó con hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), respectivamente.

Obteniendo como resultado una extracción de oro no mayor al 23% con cianuro de sodio, presentando variaciones en el pH, por lo que se tuvo que agregar más álcali al igual que cianuro, debido a las características ácidas del mineral. Mientras que, en la lixiviación con tiosulfato de sodio se obtuvo recuperaciones de hasta el 82% de oro y se observó que el pH se mantiene estable, por lo tanto, no se requiere agregar más álcali, ni tiosulfato.

Además se determinó con base en las pruebas que el consumo de tiosulfato es del orden de 6.0 kg/t de mineral, mientras que, el consumo de cianuro de sodio es 2.3 kg/t y varía respecto a la relación líquido-sólido. También, se estableció que en la lixiviación con cianuro el consumo de hidróxido de calcio es de 2.3 kg/t y en la lixiviación con tiosulfato el consumo de hidróxido de sodio es de 0.8 kg/t. Las impurezas (Fe, Pb, Zn Mn, Sb y As) en los licores de tiosulfato y cianuro de sodio indican que se encuentra en proporciones mínimas (<20 ppm).

Llegando a los siguientes resultados:

1. El tiosulfato de sodio compuesto representa una alternativa técnica viable a futuro y podría llegar a sustituir al cianuro debido a su baja toxicidad. Además, el tiosulfato de sodio permanece estable. Esto permite aprovecharlo y reutilizarlo. Por otra parte, el tiosulfato de amonio como agente lixivante, se pierde debido a su evaporación y descomposición a temperaturas relativamente altas como las que se presentan en el Estado de Sonora, lo cual se ve reflejado en las bajas extracciones de oro y plata.
2. El tiosulfato de sodio compuesto, disuelve al cobre presente en el mineral, lo cual favorece el proceso, ya que este actúa como oxidante del oro.
3. A pH < 9.5, la disolución de oro y plata con tiosulfato de sodio compuesto disminuye. Lo anterior, se puede atribuir a la inestabilidad del complejo cuprotetramina, que actúa como oxidante en la disolución de oro.

Para el cianuro de sodio en prueba de botellas por 48 horas, se observan extracciones de oro del 15.13%, mientras que, en las pruebas realizadas con tiosulfato se logra extraer hasta el 82.53%

5. Estudio mineralógico de la muestra

El estudio mineralógico (ver *Anexo 1*), se realizó con el fin de tener información mineralógica de la zona, esto debido a que no se cuenta con datos precisos de las posibles mineralizaciones de donde se extrajeron las muestras.

El objetivo de este estudio consistente principalmente en identificar las especies minerales presentes en la muestra de material, así como tratar de cuantificar la variación en porcentaje de los minerales que pudieran afectar a los procesos de lixiviación o disolverse con los elementos de interés como lo es en este caso el Au.

Para la realización del estudio se utilizó la técnica de petrografía aplicando luz paralela, luz polarizada (nicoses cruzados) y luz reflejada, que consiste en el análisis microscópico de una sección delgada y una briqueta, para su posterior caracterización mineral, características texturales, porcentajes de las fases minerales, alteraciones presentes, etc., siendo realizado por el Ing. Juan Carlos Cruz Ocampo. El análisis se realizó a una muestra (en sección delgada y en briqueta) pétreo.

La roca analizada corresponde a una roca de *zona de alteración: Oxidación y Silicificación*. Además presenta características de brechamiento o removilización. También hay presencia de mineralización de óxidos e hidróxidos de Fe (hematita, y goethita-limonita), como producto de reemplazamiento de sulfuros. En los estudios realizados, no es posible distinguir la presencia de minerales preciosos (Au), tal como lo citan los solicitantes del estudio. Sin embargo, existe la posibilidad de que dichos metales preciosos se encuentren asociados a la silicificación u oxidación.

Con base en los resultados que se obtuvieron con el estudio no se debió continuar con el proceso de extracción del Au, aunque con anterioridad, se realizaron pruebas cualitativas para poder determinar la presencia de este metal siendo estas positivas, se decidió anexarse como referencia en posibles estudios posteriores.

Aunque con la formación recibida durante la licenciatura, se puede concluir que el oro presente no se detectó debido a que se encuentra asociado a otros elementos como la sílice (pudiendo estar como oro refractario) o también como oro micrométrico presente en los óxidos y/o asociado a los sulfuros de fierro aun presentes en la muestra como lo es el caso de la pirita.

6. Desarrollo experimental.

Primero se pesan las tres muestras registrando las masas correspondientes de cada una, para después realizarles una preparación mecánica y mandar a analizarlas para conocer las leyes de oro de cada una. De las tres zonas se tomó la zona oxidada para los estudios de lixiviación con los diferentes lixiviantes por presentar la mayor ley de oro, y la malla -250 por ser la granulometría en donde se tiene mayor liberación. Los resultados de los análisis de copelación indican las leyes de Oro y Plata en la Tabla 6.1. Tomando en cuenta estos resultados, se optó que la mejor muestra para trabajar será la de la zona oxidada.

Tabla 6.1. Leyes de las muestras

Muestra	Au g/t	Ag g/t
Zona de Óxidos	1.00	48
Zona de Sulfuros	0.21	6
Zona de Transición	0.18	0.18

Después que se tuvieron los análisis por copelación con las leyes correspondientes se volvió a hacer un análisis granulométrico de la muestra zona de óxidos a -100, -150, -230 y por último a -250 mallas, con el fin de ver a que tamaño de grano existía una mejor liberación de las partículas de oro, los resultados se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Ley de Au a -100, -200, -230 y -250 mallas

Con. Laboratorio	Identificación Del Interesado	Au g/t	Ag g/t
836	Óxidos -100 #	1.35	8
837	Óxidos -150 #	(0.73)	6
838	Óxidos -230 #	1.68	4
839	Óxidos -250 #	2.25	4

Nota: El valor del análisis de Au en la malla -150 se le puso paréntesis debido a que posiblemente es incorrecto al no seguir la secuencia de mayor contenido de Au a menor tamaño de partícula.

Después se establecieron los parámetros que se mantendrían constantes y variables durante el estudio de lixiviación utilizando cianuro y tiosulfato de sodio, tomando en cuenta que la cantidad de material es limitado (3.8 kg) y que en cada prueba se necesitaran 100 g, se decidió realizar 12 pruebas de las cuales 4 se destinaron para el cálculo de la cal necesaria para evitar la hidrólisis del KCN por tanto la formación del ácido cianhídrico, esto en el proceso de cianuración en frascos, 4 para el proceso en sí y las otras 4 se destinaron para el proceso de lixiviación alcalina con tiosulfato de sodio para determinar su eficiencia.

Las primeras 3 pruebas se realizaron utilizando solamente agua desionizada para realizar el cálculo de la solubilidad máxima que tendrá la cal, para ésto se utilizó 300 ml de agua destilada y 5, 10 y 25 g de azúcar de piloncillo, agregándole 2 g de CaO a cada una de las soluciones, dejándolas reaccionar por un lapso de 24 h y con una velocidad de rotación de 600 rpm.

Una vez realizado ésto y sabiendo cual será la solubilidad máxima que tiene la cal, se procederá a realizar el cálculo de la cantidad necesaria de cal en el mineral y evitar una posible formación del ácido cianhídrico ésto en un tiempo de 24 h y 600 rpm.

Para terminar y sabiendo ya cual es la cantidad de CaO necesaria se procedió a realizar la lixiviación de la muestra en pruebas denominadas “Pruebas en Frascos”.

Para conocer el cianuro que se tuvo que agregar primero se determinó la cantidad exacta de oro y de plata presentes en la muestra, aunque los análisis solo se hayan realizado para oro, después de ésto se determinó por medio de la ecuación general de cianuración, para la cual solo se tomó en cuenta los elementos de interés que en este caso son el oro y plata, calculada la cantidad de cianuro para el primer frasco, se utilizó la misma más 20 % como factor de seguridad en el segundo frasco y para el tercero y cuarto, se adicionó una unidad más que la del segundo frasco y dos unidades más respectivamente por 24, 48 y 72 h los cuales se dejaron destapados para que la solución (pulpa) interaccione con los elementos del medio (gases).

Para el tiosulfato de sodio al igual que con el cianuro de potasio primero se calculó estequiométricamente la cantidad de reactivo que se utilizará en las lixivaciones, una vez hecho esto se agregó 2.5, 3.5 veces más y en un último frasco 4.5 veces la cantidad estequiométrica necesaria.

La razón por la cual se adicionó mayores cantidades del reactivo lixivante tanto en la cianuración como con el tiosulfato de sodio, fue debido a que de acuerdo al análisis petrográfico se encuentran minerales de Cu y Fe, los cuales son consumidores de estos reactivos.

Es necesario mencionar que no se realizó un análisis químico cuantitativo de la muestra por lo que no se sabía en qué magnitud estaban presentes.

Los tiempos de lixiviación con tiosulfato fueron de 0.5, 2, 4 y 6 h, al término de las cuales se extrajo parte de la solución enriquecida para su posterior análisis.

Las soluciones ricas de cianuración y los sólidos residuales se enviaron al laboratorio para su análisis, para saber cuánto oro se quedó en las colas del proceso. En el caso del tiosulfato sólo se realizó un análisis de las soluciones ricas mediante el empleo de la copelación.

Con los resultados obtenidos en ambos procesos. Se valora la recuperación para ambos medios lixiviantes.

6.1. Preparación mecánica de la muestra.

Se pesaron las tres diferentes muestras, denominadas zona de óxidos, zona de transición y zona de sulfuros, obtenidas de la sierra de Oaxaca; los resultados se muestran en la Tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1. Pesos de las muestras

Muestra	Masa kg
Muestra 1 Zona de Óxidos	3.8
Muestra 2 Zona de Transición	2.2
Muestra 3 Zona de Sulfuros	1.5

Una vez registradas las masas de las muestras, se llevarón a una reducción de tamaño mediante el uso de una trituradora de quijada de dimensiones 2" x 4" marca *Denver* Figura VI.I.I



Fig. VI.I.I. Trituradora de quijada 2" x 4"

Después se llevaron a una trituración secundaria utilizando una trituradora de impacto Figura VI.I.II, en la cual se redujo aún más el tamaño, seguido de una clasificación granulométrica por el tamiz de malla $\frac{1}{4}$, lo de $+$ $\frac{1}{4}$ se volvió a mandar a trituración con el fin de reducir aún más el tamaño y poderlo anexar a lo que ya cumplía con el tamaño de $- \frac{1}{4}$, después de esto se realizó un primer cuarteo con el uso de un partidior *Jones* esto para obtener una muestra representativa de cada uno de los materiales ya mencionados, como paso posterior para cada muestra se llevo a un pulverizador *Braun* Figura VI.I.III.

Modificando significativamente la tensión ejercida sobre las bandas para ir reduciendo paulatinamente el tamaño del material y evitar un posible sobre esfuerzo del motor y consecuentemente evitar dañar el equipo, realizando un segundo cuarteo para reducir la cantidad de material con la que se trabajó la muestra elegida del cuarteo se le realizó un segundo tamizado a malla 6 ésto para revisar cómo se encontraba la disminución de tamaño que iba teniendo el material, una vez realizado esto, se volvió a pulverizar la muestra pero ahora con una mayor tensión de la banda para tratar de que la muestra llegara a pasar la 100 utilizando para su clasificación un cernidor rotap, en donde, lo que aun contaba con un tamaño de +100 mallas se redujo de tamaño con un metate hasta hacer que toda la muestra del segundo cuarteo pasara la malla.



Fig. VI.I.II. Trituradora de Impacto



Fig. VI.I.III. Pulverizador *Braun*

Una vez logrado que las muestras pasaran la malla -100 se pesaron 100 g de cada una y se enviaron a analizar por copelación, para conocer exactamente las leyes de oro en el mineral.

6.2. Material y reactivos utilizados.

Material

- Envases de plástico con taparrosca
- Agitador
- Frascos de reactivo (Ámbar)
- Matraces volumétricos
- Matraces Erlenmeyer
- Vasos de precipitados
- Pipeta de 25 ml
- Pera
- Buretas

Reactivos

- Tiosulfato de sodio pentahidratado
- Agua des ionizada
- Cal viva
- Piloncillo
- Hidróxido de sodio
- Cianuro de potasio
- Ácido oxálico
- Nitrato de plata
- Yoduro de potasio
- Fenolftaleína
- Metanol

6.3. Determinación de la solubilidad máxima de la cal utilizada en las pruebas para la obtención de los parámetros de cianuración del mineral.

Cuando una solución de sacarosa se trata con hidróxidos metálicos en condiciones adecuadas, se forma una turbidez coloidal gris o precipitados escamosos. Estos son compuestos de sacarosa y los hidróxidos del metal, por ejemplo, 1 mol de sacarosa con 1 mol de hidróxido de calcio se puede expresar por la fórmula:



Estos tipos de fórmulas que se encuentran en la literatura no expresan el contenido real de agua debido a la naturaleza coloidal de los compuestos formados.

Los Sacaratos de calcio son muy solubles, excepto el sacarato tricálcico, en consecuencia la cal presenta una solubilidad mayor en soluciones de azúcar que en agua.

Y como el objeto de la cal en el proceso de cianuración, es neutralizar la acidez del mineral y consecuentemente proteger al cianuro de la descomposición, el constituyente importante del reactivo es su propia alcalinidad la cual debe determinarse en términos de CaO como:

- a) *Alcalinidad aprovechable de la cal, es decir, la cantidad de CaO soluble en agua.*
- b) *Cal útil o soluble en ácido acético*
- c) *Cal total en el reactivo empleado*

PROCEDIMIENTO

Para determinar la alcalinidad aprovechable, se pesan dos gramos de CaO grado reactivo analítico y se ponen en un frasco de ácido (2.600 l) en el que previamente se han puesto 5 g de azúcar de caña (preferible de pilón) disueltos en un litro de agua agitándose por un lapso de 10 min para disolver los grumos que pudiera tener el piloncillo, después de esto se agrego la cal, se tapó los frascos y se llevaron a una agitación continua en rodillos durante 2 h y a una velocidad de 600 rpm.

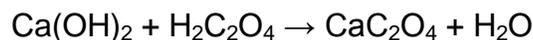
Terminada la agitación, se tomaron con una pipeta 25 cm³ ó 25 ml de solución los cuales se analizarán por CaO por medio de un método volumétrico basado en la precipitación de los oxalatos de calcio presentes en la solución, mediante la adición de ácido oxálico a la solución con cal, una vez extraídos los 25 ml, se

depositaron en un vaso de precipitados de 100 ml, y se realizó la determinación de CaO mediante la adición de un indicador llamado fenolftaleína.

Para la preparación del ácido oxálico se siguió el siguiente procedimiento, tomando en cuenta la ecuación: $N_1V_1=N_2V_2$ y sabiendo que 1 ml de ácido gastado equivaldrá a 0.01% de CaO, entonces tendremos que:

$$\% CaO = \frac{V_{H_2C_2O_4} \times N_{H_2C_2O_4} \times m_{eq \text{ de } CaO}}{25 \text{ ml}} \times 100 \%$$

Teniendo en cuenta la siguiente reacción química.



Para la obtención del equivalente gramo químico del óxido de calcio se divide su masa molecular entre dos por la siguiente razón:

$$\begin{array}{r} 2 \text{ [g] de } CaO \text{ - } 100 \text{ ml} \\ x \text{ - } 25 \text{ ml} \end{array}$$

$$\text{Entonces se tiene que: } \left(\frac{0.50 \text{ g de } CaO}{25 \text{ ml}} \right) \left(\frac{Ca(OH)_2}{56 \text{ g de } CaO} \right) = 0.6607 \left[\text{g de } Ca(OH)_2 / 25 \text{ ml} \right]$$

$$\text{Y se sabe también que: } 2 \left[\frac{\text{mg de } CaO}{\text{ml}} \right] \times 25 \text{ ml} = 50 \text{ mg de } CaO$$

Por lo tanto un equivalente gramo químico del óxido de calcio se obtendría de la siguiente manera:

$$\frac{1 \text{ eq gramo químico}}{1 \text{ l}} = 56 \text{ g de } Ca^{+2}O^{-2} = 1 \text{ M}$$

$$56 \text{ g de } CaO = 1 \text{ M} \approx 28 \text{ g de } CaO = 0.5 \text{ M} = 1 \text{ N}$$

$$28 \text{ g de } CaO = 0.5 \text{ M} = 1 \text{ N} \approx 2.8 \text{ [g] de } CaO = 0.1 \text{ N}$$

$$2.8 \text{ g de } CaO = 0.1 \text{ N} \approx 0.28 \text{ g de } CaO = 0.01 \text{ N} = 280 \text{ mg de } CaO = 0.01 \text{ N}$$

El equivalente gramo químico se define como la masa molecular relativa de un elemento dividido entre el n° de valencia, hidrógenos ó hidróxidos, para un ácido, el equivalente gramo químico es la cantidad en gramos que produce un mol de H^+ , mientras que para una base, el equivalente gramo químico es la cantidad en gramos que produce un mol de OH^- , como se muestra a continuación:



Entonces para conocer el miliequivalente dividimos el equivalente entre 1000 y tenemos que:

$$\frac{1_{eq} \text{ gramo químico} / 1000}{1000 \text{ ml} / 1000} = \frac{28}{\frac{1000}{1 \text{ l}}} = 0.028 \left[\frac{m_{eq}}{l} \right]$$

El % de CaO es el porcentaje de CaO en la solución (0.01%). Entonces despejamos N y sustituimos valores.

$$N_{H_2C_2O_4} = \frac{25 \text{ ml} \times 0.01 \frac{g}{l}}{1 \text{ ml} \times 0.028 \frac{g}{m_{eq}} \times 100 g} = 0.0892 N$$

Y sabiendo que una solución 1 N de ácido oxálico contiene 63 g/l

$$6H \rightarrow 6$$

$$2C \rightarrow 24$$

$$6O \rightarrow 96 = 126/2 = 63$$

$$63 g \rightarrow 1 N$$

$$X \rightarrow 0.0892 N$$

Por lo tanto $x = 5.625 g$ de $H_2C_2O_4$ diluidos en 1000 ml de agua destilada.

En la Tabla 6.3. Se muestran los resultados que se obtuvieron utilizando azúcar de piloncillo:

Tabla 6.3. Disolución máxima de la cal

g de sacarosa por 100 g de solución.	Consumo de ácido oxálico ml	g de CaO en 25 ml de solución.
5	15.0	0.037
10	16.6	0.041
20	17.5	0.043

Por lo que se demuestra que es mejor el uso de pilón para realizar las pruebas debido a que se tiene un mayor consumo de reactivo con el azúcar de caña refinada, pudiendo deberse a los procesos que se le dan para su refinación.

Después se procedió a obtener la solubilidad máxima que tendrá la cal que se agregará al proceso de cianuración utilizando los g de CaO que se obtuvieron en la prueba anterior, quedando de la siguiente manera:

Sabiendo que se disolvieron 2 g de CaO (grado reactivo) en 1000 ml de agua desionizada se tiene,

$$\frac{2 \text{ g}}{1000 \text{ ml}} = 2 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

$$\frac{50 \text{ mg}}{25 \text{ ml}} \rightarrow 25 \text{ ml} \left(\frac{2 \text{ mg}}{\text{ml}} \right) = 50 \text{ mg}$$

Entonces se tiene que:

$$25 \times 0.15 = 0.03 / 100 \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \rightarrow \frac{30 \text{ mg de CaO}}{50 \text{ mg}} = 0.6 \times 100 = 60 \%$$

$$0.04 / 100 \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \rightarrow \frac{40 \text{ mg de CaO}}{50 \text{ mg}} = 0.8 \times 100 = 80\%$$

$$0.04 / 100 \times \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \rightarrow \frac{40 \text{ mg de CaO}}{50 \text{ mg}} = 0.8 \times 100 = 80\%$$

Por lo tanto la solubilidad máxima de la cal que se utilizo es de 80 %.

6.4. Determinación del consumo probable de cal del mineral fresco.

Esta determinación consiste en estimar la cantidad de CaO que se consume debido a la presencia de elementos afines al Ca, esto con el objeto de obtener un pH cercano a 12; lo cual evitará la posible hidrólisis del cianuro una vez que se ha agregado este. Entonces se obtiene primero la cal que se agregará al primer frasco, quedando de la siguiente manera:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ g} & \rightarrow & 1000 \text{ ml} \\ X & \rightarrow & 300 \text{ ml} \end{array}$$

Por lo que tenemos que $X = 0.6$

Quedando de la siguiente manera: $\frac{0.6 \text{ g de CaO}}{300 \text{ ml}}$

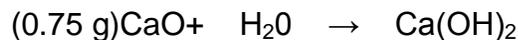
Entonces se tendrán que agregar 0.75 g de CaO a la solución para proteger al mineral fresco, cumpliéndose con esto que se mantendrá el 80 % de solubilidad máxima de la cal.

CÁLCULO DEL pH TEÓRICO

Tomándose en cuenta la ecuación VI.4., en la cual se representa la descomposición del hidróxido de calcio:



Se tiene primero que



$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Quedando ésto de la siguiente manera:

$$0.75 \text{ g CaO} \times \frac{(74)\text{Ca(OH)}_2}{(56)\text{CaO}} = 0.99 \text{ g de Ca(OH)}_2$$

$$0.99 \text{ g Ca(OH)}_2 \times \frac{(68)2(\text{OH}^-)}{(74)\text{Ca(OH)}_2} = 0.90 \text{ g de (OH}^-)$$

$$\frac{0.90 \text{ g de OH}^-}{17 \text{ gmol OH}^-} = 0.05 \text{ moles de OH}^-$$

Por lo tanto una vez que se tienen los moles de OH^- , se determina el valor del pH teórico.

$$pH^+ + pOH = 14$$

Y de la reacción VII.III.I; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2(\text{OH})^-$, se obtiene el valor de pOH , quedando de la siguiente manera:

$$pOH = -\log[\text{OH}^-]$$

$$pOH = -\log 0.05$$

$$pOH = -[-1.30]$$

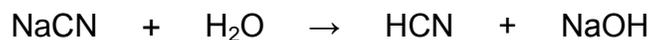
$$pOH = 1.30$$

Ahora despejamos el pH^+ de la formula, la cual nos queda: $pH^+ = 14 - pOH$. Entonces una vez esto tenemos que:

$$pH^+ = 14 - 1.30 = 12.7$$

Por lo que el valor del pH^+ teórico que se obtuvo fue de 12.7, por lo que debido a esto se tiene que el valor en la práctica del pH^+ deberá de estar entre 10.5 a 11.

Además con esto se asegura que se neutralizara la acidez del mineral y la formación del ácido cianhídrico, el cual tiene como ecuación la siguiente:



Esta prueba se llevó a cabo en frascos de vidrio ámbar tipo reactivo (1 galón), los cuales contienen una solución (pulpa) con una dilución de 3:1, es decir, se agregaron 300 ml de agua con 100 g de mineral con una granulometría de - 250 mallas, variándose la adición de cal de la siguiente manera.

Tabla. 6.4. Adición de CaO en la prueba de consumo probable de cal

Frasco	1	2	3	4	5	6
CaO g	0.75	1.0	1.25	1.5	2	3

Llevándose los frascos una vez preparados a una agitación en rodillos en un lapso de 2 h y 600 rpm respectivamente.

El consumo probable de cal se determinó por un método volumétrico basado en la precipitación del oxalato de calcio (CaC_2O_4) por medio de la adición de ácido oxálico a 25 ml de la solución utilizando como indicador fenolftaleína con el cual la solución que se a dejado precipitar primero y filtrada después obtendrá un tono color fiusha. El punto final de la titulación fue cuando se observó la aparición de la primera turbidez blanca de la solución.

Obteniéndose los siguientes resultados

Tabla 6.4.1. ml de ácido oxálico gastado en las pruebas para la determinación del consumo probable de cal.

	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3	Frasco 4	Frasco 5	Frasco 6
g de CaO	0.75	1.00	1.25	1.50	2.00	3.00
ml de ácido oxálico	9.50	11.00	12.30	16.60	23.20	31.20

Y sabiendo que 1 ml de ácido gastado es correspondiente a 0.01 % de CaO presente en la solución tomada, tenemos que:

Tabla 6.4.2. Equivalencia de ml de ácido oxálico gastados en las pruebas en % de CaO

ml de H ₂ C ₂ O ₄	% de CaO
9.50	0.095
11.00	0.110
12.30	0.123
16.60	0.166
23.20	0.232
31.20	0.312

El consumo probable de cal fue aquella cantidad que dio como resultado 0.10 % de CaO en la solución por la siguiente razón:

La cal una vez que se encuentra en solución se hidrata de la siguiente manera



Y teniendo fija la concentración de CaO, la cual es igual a 0.10 % además de la dilución de la pulpa (3:1) se tienen las siguientes relaciones:

Molaridad de la solución [M]

$$[M] = \frac{\text{Moles de Soluta}}{\text{Litro de Disolvente}} \quad ; \quad \text{moles} = \frac{\text{Masa}}{\text{Peso Molecular}}$$

Peso Molecular (Ca[OH]₂) = 74 g

Sabiendo que.

g de Ca(OH) ₂		ml de Disolvente	
0.1	→	100	
X	→	300	X = 0.3 g de Ca(OH) ₂

Por lo tanto

g de Ca(OH) ₂		ml de Disolvente
0.3	→	300
X	→	1000

$X = 1.0$ g de Ca(OH)₂ por litro de disolución.

$$[M] = 1.0 \times \frac{\text{g de Ca(OH)}_2}{\text{l de solución}} \times \frac{1 \text{ mol de Ca(OH)}_2}{74 \text{ g de Ca(OH)}_2} = 0.0135 \text{ M}$$

Conociendo la siguiente relación de pH se tiene:

$$p^+ = 14 + \log[\text{OH}] \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Entonces queda de la siguiente manera una vez que se sustituye la molaridad y se obtiene el valor de pH.

$$pH = 14 + \log(0.0135) = 12.3$$

$$pH = 12.3$$

Como el valor de pH obtenido es parecido al valor de pH teórico se concluye que este valor de Ca(OH)₂ es suficiente para satisfacer la alcalinidad de la solución y además prevenir la formación del HCN. Entonces la variación del CaO en la determinación del consumo probable de cal del mineral fresco quedo de la siguiente manera:

Tabla 6.4.3. Cantidad de cal agregada tomando como base el 100% de disolución y tomando como base el 80 % de la disolución máxima.

	Frasco	1	2	3	4	5	6
100%	CaO kg/ton	7.5	10	12.5	15	20	30
80%	CaO kg/ton	33.7	46	61.7	63.5	66.2	83

6.5. Determinación del álcali protector del mineral fresco.

El objetivo de ésta determinación es saber cuál es la cantidad correcta de CaO, que se necesita para impedir la hidrólisis en este caso del KCN, así como también tendrá la función de neutralizar a los constituyentes ácidos presentes en la muestra y para lo cual se necesita tener un pH cercano a 12.

Esta prueba se realizó de la misma forma que la prueba anterior en la cual se obtuvo la solubilidad máxima de la cal, pero ahora adicionando la cantidad 100 g de mineral y 300 ml de agua.

Llegando a la conclusión de que con 2 g de CaO es suficiente para mantener el pH de la solución, así como también para mantener la acides que pudiera producirse por parte de los sulfuros aun presentes en la muestra baja.

Entonces lo que prosiguió una vez terminado esto es el cálculo del cianuro que se necesitara para lixiviar los valores de oro y plata presentes en 100 g de muestra, tomando como base que la ley es de 1.5 g/ton.

6.6. Cálculo del NaCN y del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que se utilizarán en la lixiviación del mineral.

Antes de realizarse el cálculo del cianuro necesario que se utilizará en el proceso de lixiviación, se realizó el cálculo de la cantidad exacta de valores de oro y de plata que tienen contenidos en los 100 g de muestra que se procesarán.

De la siguiente manera:

- Primero Obtenemos los valores de Au

Se sabe que la ley presente de Au es de 1.5 g/ton

$$\begin{array}{rcl} 1.5 \text{ g} & \rightarrow & 10^6 \text{ g} \\ X & \rightarrow & 100 \text{ g} \end{array}$$

Entonces tenemos que: $X = 0.00015 \text{ g}$ de Au

$$0.00015 \text{ g de Au} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 0.150 \text{ mg}$$

Por lo tanto existen 0.150 mg de Au en 100 g de muestra

- Segundo obtenemos los valores de Ag

Se sabe que la ley presente de Ag es de 48 g/ton

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ g} & \rightarrow & 10^6 \text{ g} \\ X & \rightarrow & 100 \text{ g} \end{array}$$

Entonces tenemos que: $X = 0.0004 \text{ g}$ de Au

$$0.0004 \text{ g de Au} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 0.4 \text{ mg}$$

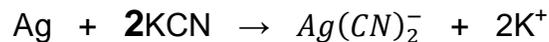
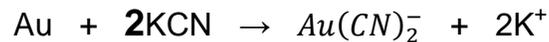
Por lo tanto existen 0.4 mg de Au en 100 g de muestra

Entonces la cantidad de oro y de plata presentes en 100 g de muestra sería la siguiente.

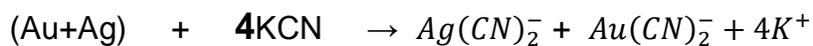
$$X_{\text{Tot}} = \text{mg de Au} + \text{mg de Ag}$$

$$X_{\text{Tot}} = 0.00015 \text{ mg de Au} + 0.0004 \text{ mg de Ag} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Después de obtener los contenidos verdaderos de oro y plata presentes en los 100 g de muestra, se tomo en cuenta la reacción general de cianuración para poder obtener los gramos de cianuro que se tendrán que agregar, quedando de la siguiente manera:



Sabemos que el peso molecular del oro y de la plata es: 197 y 107 g/mol respectivamente, entonces:



$$304 \text{ g} \quad - \quad 264 \text{ g}$$

$$5.5 \times 10^{-4} \text{ g} \quad - \quad x$$

Entonces tenemos que $X = 0.00047 \text{ g}$ de KCN, $0.00047 \text{ g de KCN} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 0.4776 \text{ mg}$ de KCN.

Por lo que con el uso de cianuro de potasio se requerirán de 0.4776 mg de KCN para lixiviar $5.5 \times 10^{-4} \text{ g}$ de oro y de plata que se encuentran contenidos en 100 g de muestra; mientras que con el NaCN y realizando un proceso similar al que se realizó con el cianuro de potasio se requerirán de 0.29373 mg para lixiviar $5.5 \times 10^{-4} \text{ g}$ de oro y plata que se encuentran contenidos en 100 g de muestra.

En este caso en particular se utilizó el cianuro de potasio debido a que no se cuenta con el cianuro de sodio, aunque a nivel industrial la lixiviación con éste cianuro sería antieconómica debido a que en el mercado tiene un mayor costo que el cianuro de sodio.

Entonces para la adición de cianuro se realizo de la siguiente manera: Al primer frasco se le agrego el doble de la cantidad estequiometrica obtenida ($0.4776 \times 2 = 0.95$), Al segundo frasco se le agrego un 20 % más de la cantidad estequiometrica calculada para el primero, Al tercer frasco se le adicionó una unidad más que la que se agregó al segundo frasco y por ultimo al cuarto frasco se le agregó dos unidades más que las que se adicionaron al segundo frasco.

Tabla 6.6. Cantidad de KCN adicionada a cada frasco.

Frasco	mg KCN (Adicionado)
1	9.50
2	11.40
3	21.40
4	31.40

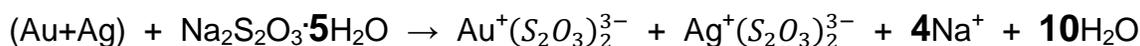
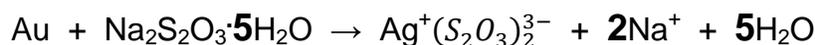
Después de que se calculo el cianuro necesario para el proceso de lixiviación se procedió a realizar las pruebas que como ya se ha mencionado antes se les llama "Pruebas en Frascos", para ésto se utilizarón 4 frascos ámbar tipo reactivo, en donde se agrego el CaO necesario para que se evite la posible formación del ácido cianhídrico que se determino con anterioridad y que fue de 2 g, 300 ml de agua destilada y 100 g de mineral.

Dejándose reaccionar por espacio de 24, 48 y 72 h al término de las cuales se tomaran muestras para su análisis por un método volumétrico, para la determinación de cianuro libre Presente en la solución.

Y de este modo saber la cantidad exacta de éste que se debe de adicionar de nuevo para mantener en equilibrio la solución que se está tratando.

CALCULO DEL TIOSULFATO DE SODIO QUE SE UTILIZARÁ EN LA LIXIVIACIÓN.

Al igual que con la cianuración después de obtener los contenidos verdaderos de oro y de plata presentes en los 100 g de muestra, se tomo en cuenta la reacción general de lixiviación para poder obtener los gramos de tiosulfato que se tendrán que agregar, quedando de la siguiente manera:



$$304 \text{ g} \quad - \quad 247.94 \times 2 = 495.88$$

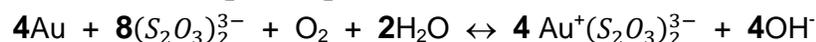
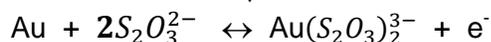
$$304 \text{ g} \quad - \quad 495.88$$

$$5.5 \times 10^{-4} \text{ g} \quad - \quad X$$

Por lo que tenemos que $X = 8.971 \times 10^{-3} \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) = 8.971 \text{ mg}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ la cuales la cantidad estequiometrica necesaria para lixiviar $5.5 \times 10^{-4} \text{ g}$ de Au más Ag presentes en 100 g de muestra de mineral.



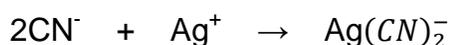
↓



6.7. Cálculo del CN⁻ libre presente en la solución lixiviada

Una vez que se dejó que la pulpa reaccionara con el cianuro 24, 48 y por último 72 h, se extrajo parte de la solución, la cual se dejó asentar para evitar que permanecieran sólidos en solución, y una vez clarificada, se tomó una alícuota de 25 ml con la ayuda de una pipeta y una pera para la succión de la solución para filtrarla y posteriormente depositarla en un vaso de precipitados de 100 ml.

Después se tituló la solución por un método volumétrico en el cual se precipita AgI utilizando AgNO₃ (grado reactivo analítico) y el KI (como indicador) al 5 %, como se muestra en la siguiente reacción:



Cuando hay un ligero exceso de CN⁻ se forma el precipitado Ag(Ag(CN)₂⁻) y al añadir el I⁻ se forma el AgI el cual es más insoluble que el anterior y por lo tanto más detectable, produciéndose además el Ag(CN)₂⁻. La solución de AgNO₃ se preparó de tal manera que 1 ml de solución de Nitrato de plata equivale a 10 mg/l de cianuro cuando se toma una alícuota de 5 ml de la solución problema.

Esto se logró disolviendo 0.6522 g de nitrato de plata (AgNO₃) en agua hasta disolver totalmente los cristales y después aforándolo hasta 1 l. En la Tabla 6.7 se muestran las titulaciones para la determinación del cianuro libre al término de las primeras 24 h.

Tabla 6.7. Titulación de la muestra obtenida a las 24 h

MUESTRA 1				
24 h				
MUESTRA	mg de KCN	ml de AgNO₃	ml de AgNO₃	ml Totales de AgNO₃
		Toma 1	Toma 2	Medidos en Bureta
1	9.50	0.80	0.80	0.16
2	11.40	0.10	0.10	0.20
3	21.40	0.20	0.20	0.40
4	31.40	0.30	0.30	0.60

Entonces para la determinación del cianuro libre, se realiza lo siguiente:

24 h

Considerando que:

$$1 \text{ ml } \frac{\text{AgNO}_3}{\text{l}} \approx 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{l}}$$

1ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.16 \text{ ml de } \text{AgNO}_3 \times 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{l}} = 1.7 \text{ mg/l de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$9.5 \text{ mg} - 0.16 \text{ mg} = 9.34 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.16 mg de KCN para que se mantenga el peso de 9.5 mg de cianuro originales.

2da. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.20 \text{ ml de } \text{AgNO}_3 \times 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{l}} = 2.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$11.40 \text{ mg} - 0.20 \text{ mg} = 11.20 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.20 mg de KCN para que se mantenga el peso de 11.40 mg de cianuro originales.

3ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.40 \text{ ml de } \text{AgNO}_3 \times 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{l}} = 4.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$21.40 \text{ mg} - 0.40 \text{ mg} = 21.0 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.40 mg de KCN para que se mantenga el peso de 21.40 mg de cianuro originales.

4ta. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.60 \text{ ml de } AgNO_3 \times 10 \frac{\text{mg CN}}{\text{l}} = 6.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Después para obtener la cantidad de cianuro que se debe de adicionar de nuevo a la solución se realiza la diferencia del cianuro agregado al inicio menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 0.60 \text{ mg} = 30.8 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.60 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

48 h

En la Tabla 6.7.1. se muestran las titulaciones para cianuro libre al término de las 48 h de proceso.

Tabla 6.7.1. Titulación de la muestra obtenida a las 48 h

MUESTRA 2				
48 h				
MUESTRA	mg de KCN	ml de AgNO₃	ml de AgNO₃	ml Totales de AgNO₃
		Toma 1	Toma 2	Medidos en Bureta
1	9.50	0.10	0.10	0.20
2	11.40	0.20	0.20	0.40
3	21.40	0.30	0.30	0.60
4	31.40	0.40	0.40	0.80

Para la cual se realiza análogamente el mismo procedimiento que a las 24 h de proceso en la cual se obtuvo los resultados que se muestran enseguida:

1ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.20 \times 10 = 2.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$9.50 \text{ mg} - 0.20 \text{ mg} = 9.30 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de adicionar 0.20 mg de KCN para que se mantenga el peso de 9.50 mg de cianuro originales.

2da. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.30 \times 10 = 3.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$11.40 \text{ mg} - 0.30 \text{ mg} = 11.10 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.30 mg de KCN para que se mantenga el peso de 11.40 mg de cianuro originales.

3ra. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.60 \times 10 = 6.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 0.60 \text{ mg} = 30.8 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.60 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

4ta. Muestra

Primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$8.0 \times 10 = 8.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$31.40 \text{ mg} - 0.80 \text{ mg} = 30.60 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.80 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

72 h

En la Tabla 6.7.2. se muestran las titulaciones para cianuro libre al término de las 72 h de proceso.

Tabla 6.7.2. Titulación de la muestra obtenida a las 72 h

MUESTRA 3				
72 h				
MUESTRA	mg de KCN	ml de AgNO₃	ml de AgNO₃	ml Totales de AgNO₃
		Toma 1	Toma 2	Medidos en Bureta
1	9.50	0.10	0.10	0.20
2	11.40	0.20	0.20	0.40
3	21.40	0.40	0.40	0.80
4	31.40	0.50	0.50	1.00

1ra. Muestra

Para el desarrollo de esta titulación se realizó de manera análoga como para 24 y 48 h, en donde primero se obtiene la concentración del cianuro en solución.

$$0.20 \times 10 = 2.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$9.50 \text{ mg} - 0.20 \text{ mg} = 9.30 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.30 mg de KCN para que se mantenga el peso de 9.50 mg de cianuro originales.

2da. Muestra

Concentración del cianuro en solución.

$$0.40 \times 10 = 4.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$11.40 \text{ mg} - 0.40 \text{ mg} = 11.00 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.40 mg de KCN para que se mantenga el peso de 11.40 mg de cianuro originales.

3ra. Muestra

Concentración del cianuro en solución.

$$0.80 \times 10 = 8.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

$$21.40 \text{ mg} - 0.80 \text{ mg} = 20.60 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 0.80 mg de KCN para que se mantenga el peso de 21.40 mg de cianuro originales.

4ta. Muestra

Concentración del cianuro en solución.

$$1.00 \times 10 = 1.0 \text{ mg/l de cianuro}$$

Para el cianuro que se debe de agregar se realiza la diferencia del cianuro agregado menos el cianuro titulado, quedando de la siguiente manera.

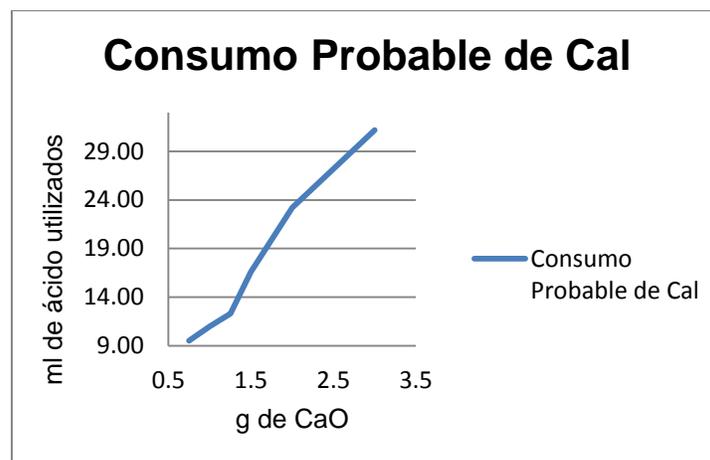
$$31.40 \text{ mg} - 1.00 \text{ mg} = 30.00 \text{ mg de CN}^-$$

Por lo que se deberá de agregar 1.00 mg de KCN para que se mantenga el peso de 31.40 mg de cianuro originales.

7. Representación gráfica y discusión de los resultados

7.1. Resultados del consumo probable de cal del mineral fresco

La Tabla 7.1., representa las cantidades de CaO añadidas al mineral fresco. Como se ha podido observar a partir de los resultados obtenidos, un aumento en la cantidad de cal corresponde a una mayor proporción de ésta en solución, en forma de Ca^{2+} y OH^- , detectándose de ésta manera un porcentaje mayor de CaO en solución, como se muestra en la Gráfica 7.1. y en la Tabla 7.1.



Gráfica. 7.1. Consumo de CaO del mineral, después de la titulación con ácido oxálico.

Para poder conocer la cantidad de cal necesaria para neutralizar los constituyentes ácidos del mineral y mantener una alcalinidad del orden de 12, se tomo en cuenta el argumento en el cual se dice y se considera que con un porcentaje de CaO del orden de 0.1% se obtiene un pH de 12 aproximadamente.

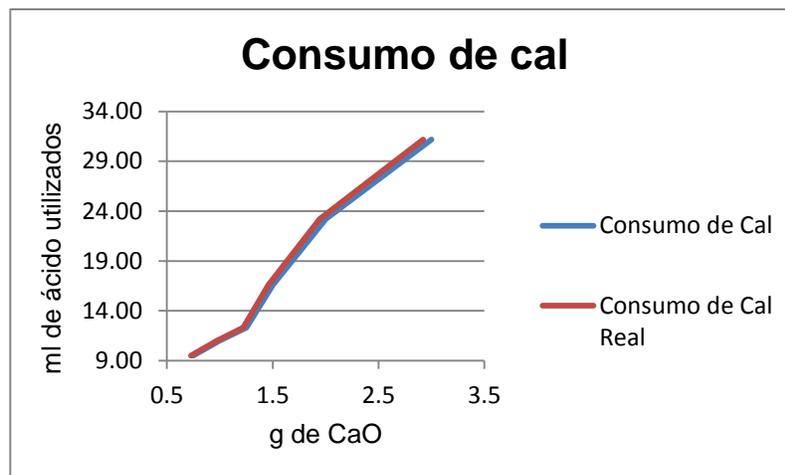
Tabla 7.1. Consumo de CaO del mineral fresco después de la titulación para CaO.

Consumo probable de CaO				
g de CaO Adicionados	ml de Ácido Gastados	% de CaO	g de CaO Titulados	g de CaO Reales Gastados
0.75	9.50	0.095	0.023	0.727
1.00	11.00	0.110	0.027	0.973
1.25	12.30	0.123	0.030	1.220
1.50	16.60	0.166	0.041	1.459
2.00	23.20	0.232	0.058	1.942
3.00	31.20	0.312	0.078	2.922

Por lo tanto se puede concluir que si esta existiendo un consumo de CaO, ya que tomando como ejemplo la primera muestra de la Tabla 7.1, se adicionó la cantidad de 0.75 g de CaO y se titulan solo 0.027 g de CaO, y como para obtener el CaO utilizado realmente se tiene que realizar la diferencia de la cal probable menos la Cal posible que en este caso es $0.75 \text{ g} - 0.027 \text{ g} = 0.727 \text{ g}$ de CaO.

El consumo de cal, como ya se mencionó con anterioridad corresponde a la neutralización de los constituyentes ácidos que presenta el mineral y el cual también proporciona la seguridad de que se evitara la hidrólisis de el cianuro de potasio en este caso y por lo consiguiente la formación del ácido cianhídrico.

En la Grafica 7.1.1. se representa el consumo de cal teórico el cual se obtuvo de la disolución máxima de la cal, que en este caso es de 80 % y el consumo de cal real que se tuvo después de la titulación para determinar el % de CaO presente.



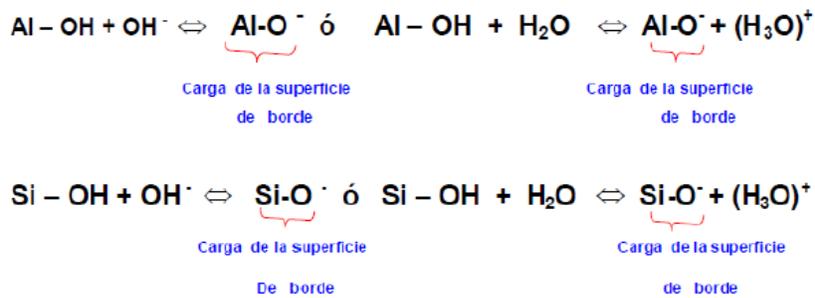
Gráfica 7.1.1. Comparación del consumo de cal teórico contra el consumo de cal real

Tomando como base que en el análisis mineralógico se reportó un 32 % de materiales arcillosos, el proceso presentara un fenómeno denominado pregrobbing, en el cual los cambios de pendiente, indican que las arcillas realizan durante la lixiviación procesos de adsorción y desorción en determinados periodos de tiempo [43].

Enseguida se describe el comportamiento que presentan las arcillas durante el proceso de pregrobbing en la cianuración y el cual es parecido o se podría decir que es igual al que presentan menas con un alto contenido de carbón.

Cuando aumenta el porcentaje de adsorción, el oro se adsorbe como complejo aurocianuro-dipolo de agua entre las hojas o entre las caras de la arcilla Figura VII.I., debido a la presencia de iones sodio o calcio presentes entre ellas y también

sobre los bordes de las hojas. El oro entre las hojas o entre caras, será muy difícil de recuperar y se ubicará tal como indica la Figura VII.I.II., mientras que la otra parte que está adsorbido sobre los bordes; se podrá recuperar, si se mantiene un buen control del proceso en donde el pH juega un rol importante. Luego, continúa la disminución en el porcentaje de adsorción (aumento en el porcentaje de extracción del oro), debido a reacciones exotérmicas en los bordes de las hojas (cambio en la energía libre ΔG del condensador molecular de la doble capa eléctrica). Entonces la superficie del borde se carga negativamente, posteriormente dicha superficie se carga positivamente produciendo una especie de sobretensión en el condensador molecular, en consecuencia se producen las siguientes reacciones reversibles [43]:



En donde se observa que los protones H^+ procedentes de los OH^- de los bordes se combinan con los dipolos de H_2O transformándose en iones (H_3O^+) dejando libre al ión aurocianuro $[\text{Au}(\text{CN}_2)]^-$. A partir de este momento comienza a aumentar el porcentaje de extracción del oro y plata, pero no en su totalidad, debido a que el otro grupo quedó atrapado entre las hojas.



Fig. VII.I. Moléculas de agua ligadas al ión aurocianuro (rojo) que ingresan entre las hojas de la estructura de la arcilla, que van a ser extraídos por los iones sodio o de calcio que están entre dichas laminas y por los iones OH^- situados en los bordes [43].

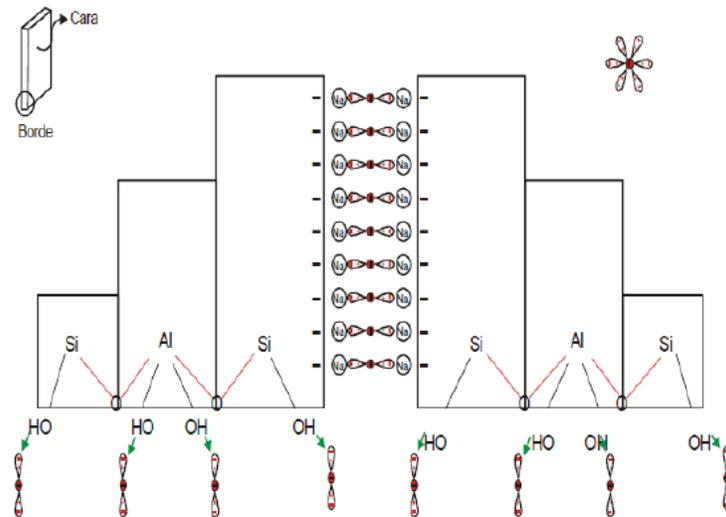
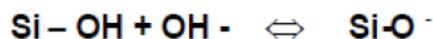
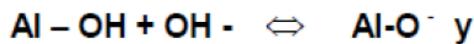


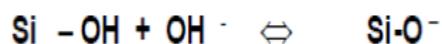
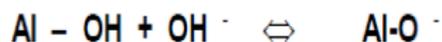
Fig.VII.I.II. Las reacciones mostradas, ocurren debido a [43]:

$$\underbrace{\text{PH}}_{10 \text{ a } 10,5} > \text{pH}_{\text{pzc, borde}} \approx 6,5$$



Según las características fisicoquímicas de superficie (altos valores en su superficie específica e intercambio iónico) hay dos posibilidades: montmorillonita sódica o montmorillonita cálcica. Analizando la propiedad de intercambio catiónico, la configuración electrónica, el potencial de ionización del sodio y del calcio, el ión más reactivo resulta ser el sodio, entonces la arcilla que produce el efecto pregrobbing es la montmorillonita sódica.

Al realizar las pruebas de adsorción y extracción del oro de las muestras se observa que hay intervalos donde existen fluctuaciones en los respectivos porcentajes de adsorción y extracción del oro, esto es debido a la acción de los protones H^+ procedentes de los iones OH^- ubicados en la superficie de los bordes cuyas reacciones son:



Estas reacciones ocurren porque: $\text{pH}_{\text{medio}} > \text{pH}_{\text{pzc, borde}} \approx 6.5$.

Las reacciones en la superficie de los bordes son reversibles, por lo cual entonces habrá procesos de adsorción y posteriormente desorción en los intervalos de tiempo que indican las curvas de porcentaje de adsorción y extracción en función del tiempo de lixiviación. El descenso en el porcentaje de extracción del oro, se deben también a la adsorción de los iones aurocianuro entre las hojas tipo T-O-T de la montmorillonita sódica pero este fenómeno no es reversible [43].

El ión aurocianuro que se encuentra entre las caras de las hojas, será muy difícil de recuperar, porque el contacto con la solución cianurada es prácticamente nulo. Es probable que el oro que está ubicado entre las caras, cerca de los bordes de las hojas, se pueda recuperar, puesto que en esta posición logra un ligero contacto con la solución cianurada.

Una vez mencionado esto se podrá comprender más fácilmente el comportamiento que presentan las gráficas en lo que respecta a las fluctuaciones en los diferentes tiempos en ambos sistemas lixiviantes.

7.2. Comparación de los resultados obtenidos de la extracción de Au y Ag mediante el uso de cianuro y con tiosulfato de sodio

PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO DE POTASIO.

Para el caso del primer sistema de lixiviación se adicionó cianuro como se mencionó en la Tabla. 6.6. a cada uno de los cuatro frascos utilizados, dejándose reaccionar por un lapso de 24 h, 48 h y 72 h. A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron después de un tiempo de 24 h.

La solución está compuesta por 100 g de mineral, 300 ml de agua, 9.50, 11.40, 21.40 y 31.40 mg de cianuro y 2 g de CaO, al término del cual se toma 25 ml de solución una vez que se ha dejado asentar y filtrada posteriormente, ésto se realizó para evitar pérdidas de material, las cuales pudieran afectar los resultados obtenidos.

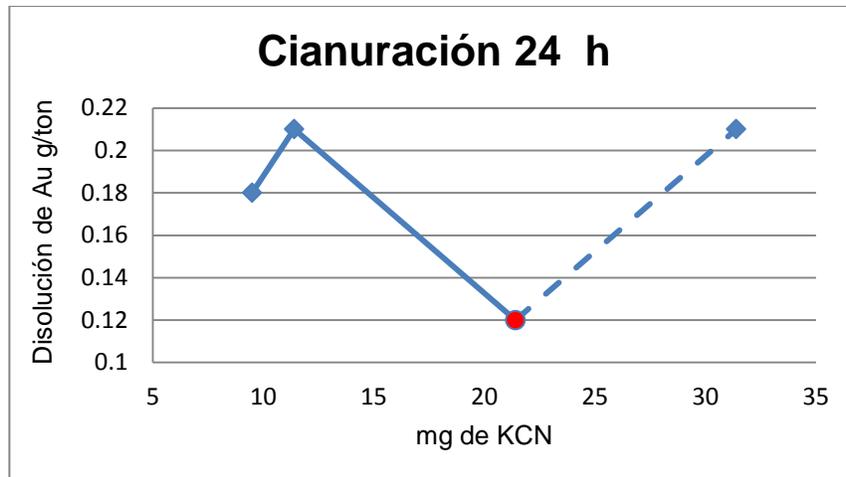
En la Tabla 7.2. se muestran los resultados que se obtuvieron a las 24 h, en los cuales se puede ver que ya existe una extracción considerable de cianuro, aunque a los 21.40 mg de KCN existe una disminución de la recuperación la cual es de 0.03 unidades, podría deberse, a que ésta muestra es la que coincide con la que tuvo un cambio de coloración, que probablemente pudiera deberse a la oxidación de la plata o que a esta concentración de cianuro se hubieran formado algunos otros complejos aparte de los de oro más afines a éste, los cuales pudieran haber provocado este cambio de tono en la muestra.

Aunque por otra parte más adelante se verá que a ésta misma concentración ya existe una mayor extracción de valores de oro, pero aquí influye también que existe un mayor tiempo de residencia del mineral que se encuentra en contacto con la solución de cianuro.

Tabla. 7.2. Resultados de 24 h de lixiviación.

mg de KCN	Disolución g/ton
9.50	0.18
11.40	0.21
21.40	0.12
31.40	0.21

En la Gráfica 7.2. se muestra el comportamiento de las diferentes pulpas en las primeras 24 h de reacción, en la cual se puede ver que en el frasco que se adicionó 21.40 mg de cianuro, existe una menor disolución de los valores de oro, la cual fue de tan solo 21.40 g/ton.



Grafica. 7.2. Proceso de cianuración a las primeras 24 h de reacción.

Mientras que a las 48 h de proceso, ya existe un comportamiento más uniforme que el que se tuvo a las 24 h de proceso, esto debido a que ya no existió un descenso tan drástico de los valores extraídos.

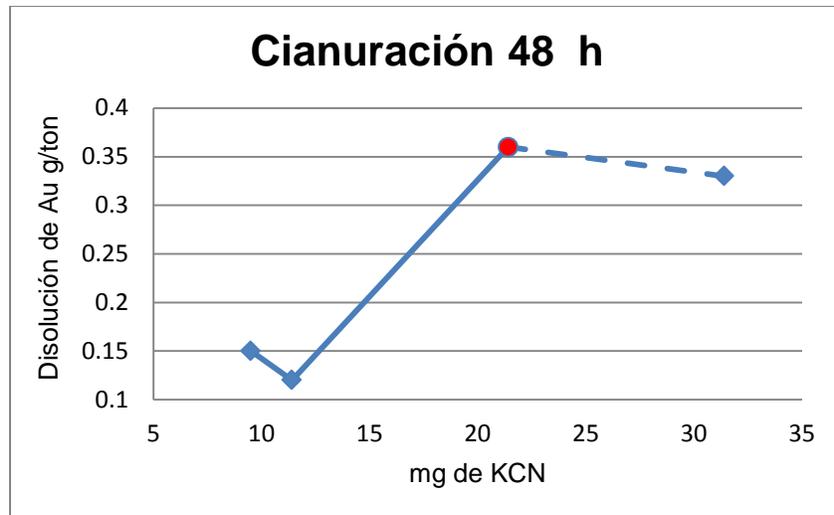
En la tabla 7.2.1. se puede ver que a 21.40 mg de KCN añadidos ya existe una mayor recuperación de oro que la que se tuvo a las 24 h de proceso, en la cual hay una diferencia de 0.08 g/ton de oro.

Aunque a las 72 h existe un descenso de la recuperación de los valores de oro, se considero que los resultados obtenidos en este lapso son los mejores, aunque a las 72 h existe una mejor recuperación, se tendría que analizar la viabilidad de este, ya que se tendría un mayor consumo de insumos y se tendría que analizar el costo-beneficio del proceso.

Tabla. 7.2.1. Resultados de 48 h de lixiviación.

mg de KCN	Disolución g/ton
9.50	0.15
11.40	0.12
21.40	0.36
31.40	0.33

En la Gráfica 7.2.1. se muestra el comportamiento del proceso de cianuración hasta las 48 h que se establecieron como parámetro para la segunda toma de muestras para su posterior análisis para la determinación del cianuro libre presente en ésta.



Gráfica. 7.2.1 Proceso de cianuración a las primeras 48 h de reacción.

Como se muestra en la Tabla 7.2.2. A las 72 h de proceso existe una mayor recuperación de valores de Au, aunque como ya se dijo se tiene que analizar su aplicación a la mena, ya que a nivel laboratorio podría resultar interesante, pero a nivel industria se necesitaría de un mayor consumo de insumos para realizarla.

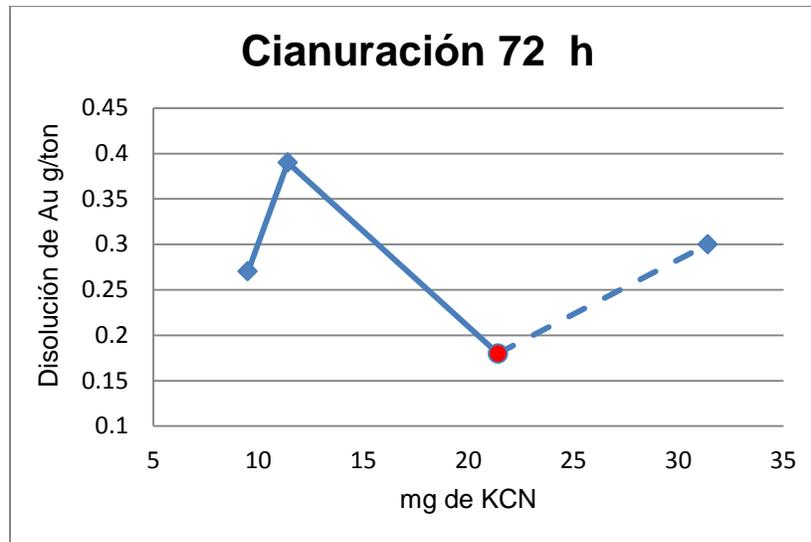
Así como también los resultados terminados en este lapso, son menos uniformes que los que se obtuvieron a las 48 h pero más uniformes que los obtenidos a las 24 h.

En lo que respecta a la muestra a la cual se le agregó 21.40 mg de KCN, la cual es la que siguió presentando el cambio de tonalidad desde la primera toma de muestra, presentó de nuevo un descenso en la recuperación de los valores. Por lo que se concluyó que la muestra que se extrajo a las 48 h es la más factible para su realización.

Tabla. 7.2.2. Resultados de 72 h de lixiviación.

mg de KCN	Disolución g/ton
9.50	0.27
11.40	0.39
21.40	0.18
31.40	0.30

Para concluir con el sistema de lixiviación alcalina se estableció un tiempo de 72 h, y en el cual la mena presenta un comportamiento que se muestra en la Gráfica 7.2.2., en el cual el punto de referencia que se estableció fue cuando se agregó 21.40 mg de KCN, en el cual vuelve a existir un descenso en la recuperación de los valores de Au.



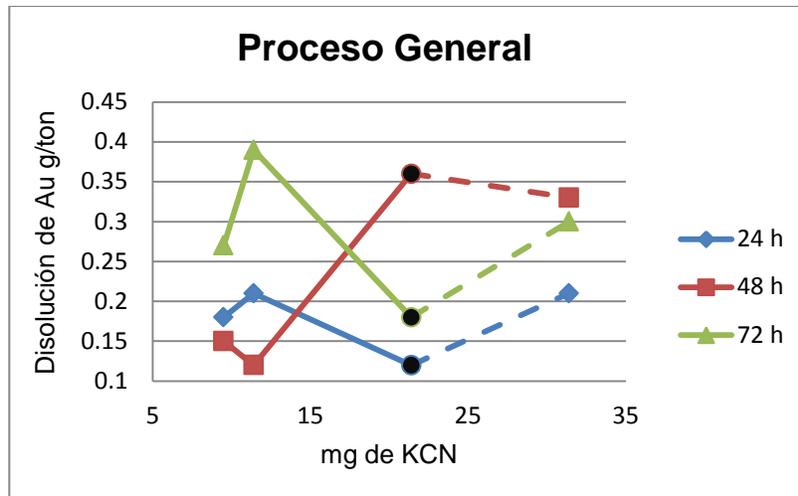
Gráfica. 7.2.2. Proceso de cianuración a las 72 h de reacción.

Haciendo un análisis comparativo de los resultados obtenidos en los lapsos de tiempo establecidos, ver como se muestra en la Tabla 7.2.3., los mejores resultados para este caso se obtienen a las 48 y 72 h.

Pero como se puede observar en la Gráfica 7.2.3. la prueba a 72 h, presenta una mejor extracción con 9.50 y 11.40 mg de KCN, aunque a una mayor cantidad de cianuro agregada presentan un descenso en la extracción de Au, pudiéndose deber a las razones ya mencionadas con anterioridad. Mientras que a 48 h comienzan con una extracción baja de Au en 9.50 y 11.40 mg de cianuro, a 21.40 mg la cantidad de Au extraída es muy considerable en comparación con las otras pruebas, por lo cual se considera que para la mena que se está tratando 48 h son suficientes para su lixiviación.

Tabla. 7.2.3. Resultados del proceso general de cianuración.

mg de KCN	Disolución g/ton 24 h	Disolución g/ton 48 h	Disolución g/ton 72 h
9.50	0.18	0.15	0.27
11.40	0.21	0.12	0.39
21.40	0.12	0.36	0.18
31.40	0.21	0.33	0.30



Gráfica. 7.2.3. Comportamiento del proceso general de cianuración.

En lo que respecta a los resultados obtenidos los cuales se muestran en la Tabla 7.2.4. al finalizar las 72 h de cianuración, y después de analizar los resultados obtenidos se tomó la decisión como ya se mencionó antes, de que la prueba a 48 h fue la que dio mejores resultados, siendo 21.40 mg de cianuro la cantidad con la que se obtuvo un porcentaje alto de recuperación como lo muestra la tabla.

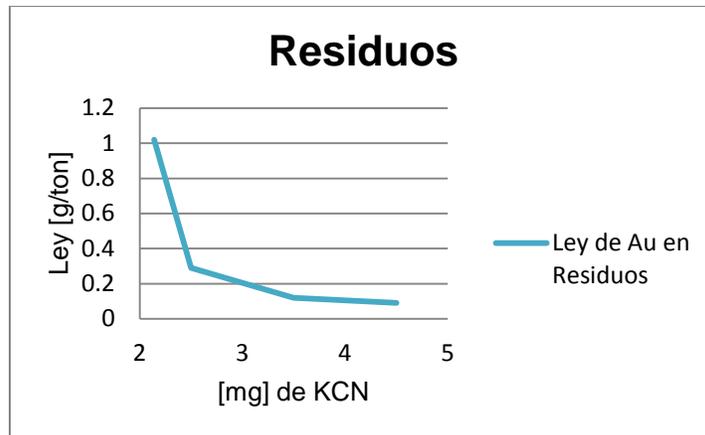
Siendo esta cantidad la que hizo en la muestra que presentara un cambio de tonalidad en comparación con las otras tres, el cual fue un tono grisáceo claro, mientras que las otras tres presentaron un tono marrón claro.

Debido a lo cual se podría interpretar o pudiera pensarse que fue un factor relevante en la cantidad que se extrajo de oro.

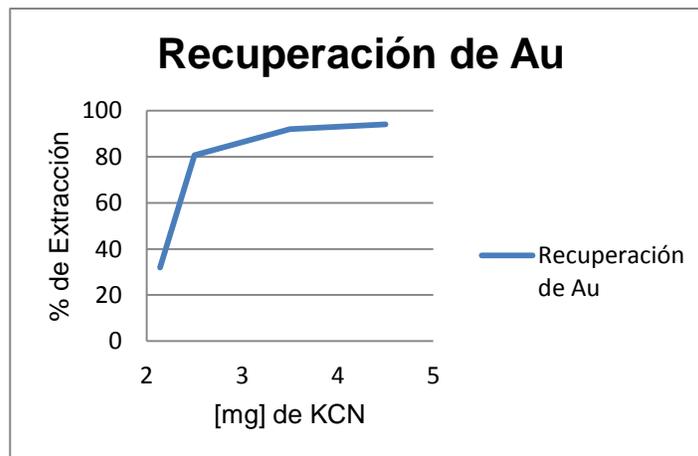
Tabla. 7.2.4. Ley de los residuos y % de extracción en el proceso de cianuración.

RESIDUOS		
mg de KCN	Valores g/ton	% de Extracción
9.50	1.02	32
11.40	0.29	80
21.40	0.12	92
31.40	0.09	94

En la Gráfica 7.2.4. se muestra los valores de oro en los residuos en función de la cantidad de cianuro que se adicionó, en ésta se puede ver que con 31.40 mg de KCN existe tan solo una ley de residuos de 0.09 g/ton de Au, que equivale al 94 % de extracción como se ilustra en la Gráfica 7.2.4., seguido de 21.40 mg con 92 % de extracción, después 11.40 mg de KCN con el 80 % de extracción y finalmente 9.50 mg de KCN con los cuales se pudieron tener una extracción del 32 %.



Gráfica. 7.2.4. Leyes de residuos en la cianuración.



Gráfica. 7.2.5. Comportamiento de la recuperación de Au para la mena.

Los resultados mostrados tanto en la Gráfica 7.2.4. como en la 7.2.5. son los que se obtuvieron al término de 72 h de proceso, por lo que el % de extracción es para 72 h específicamente utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de Extracción} = \frac{L_c - L_r}{L_c} \times 100$$

Dónde:

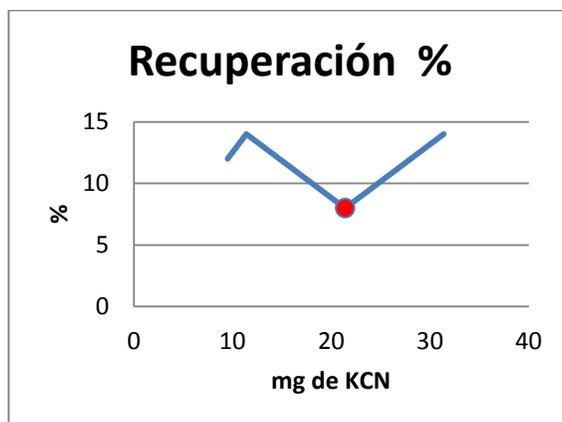
L_c es la ley de cabezas del mineral

L_r es la ley de residuos de lixiviación con cianuro

Para poder obtener el % de recuperación para cada proceso lo que se realizó lo siguiente $(100 \times \text{mg/l}) / 0.5$ y los cuales se muestran en las Tablas 7.2.5, 7.2.6 y 7.2.7. con su representación en las Gráficas 7.2.6., 7.2.7. y 7.2.8.

Tabla. 7.2.5. Recuperación 24 h

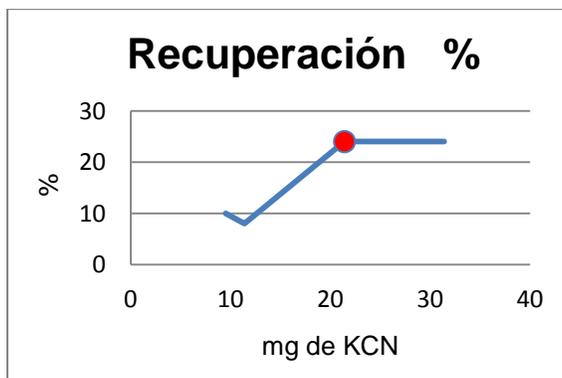
mg de KCN	Recuperación %
9.5	12
11.4	14
21.4	8
31.4	14



Gráfica 7.2.6. % de recuperación a 24 h

Tabla. 7.2.6. Recuperación 48 h

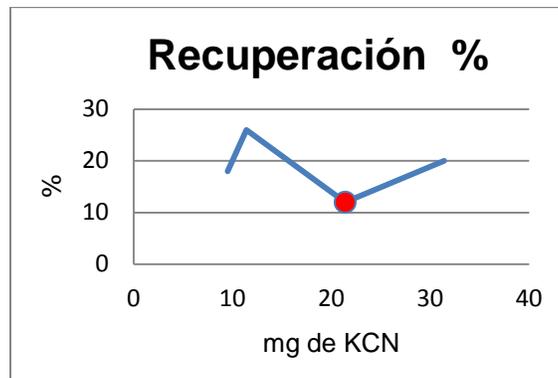
mg de KCN	Recuperación %
9.5	10
11.4	8
21.4	24
31.4	24



Gráfica 7.2.7. % de recuperación a 48 h

Tabla. 7.2.7. Recuperación 72 h

mg de KCN	Recuperación %
9.5	18
11.4	26
21.4	12
31.4	20



Gráfica 7.2.8. % de recuperación a 72 h

Por lo que a 48 h y 21.40 mg de KCN bastará para obtener una buena recuperación, aunque también a 72 h y 11.40 mg de KCN será suficiente, aunque esto requerirá de un mayor empleo tanto de energía como de reactivos por la presencia del O₂ y del efecto que tienen las arcillas sobre la cianuración.

PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO DE SODIO.

En éste sistema de lixiviación se trabajó bajo la premisa de que ha sido poco o muy poco estudiado, por lo cual cabe señalar que los resultados obtenidos en las pruebas son buenos para el tiempo invertido.

Por la investigación que se realizó acerca de este sistema lixivante y con las aportaciones de los Ingenieros Miguel Márquez, Guadalupe Contreras así como el Ingeniero Jorge Órnelas, se sabe que el tiempo de reacción de una mena auro-argentífera con el tiosulfato es grande, por lo que se propuso que se tomaran muestras a la 1/2, 2, 4 y 6 h, ésto para ver el comportamiento de la mena y si existe la posibilidad de que la mineralogía presente en ella permitiera que hubiera extracción de valores de Au. .

En la Tabla 7.2.8. se muestra que a la 1/2 h de haber comenzado las pruebas y después de haber tomado las primeras muestras, ya existe una extracción de oro de la mena, aunque al igual que en el proceso de cianuración, en este existió un

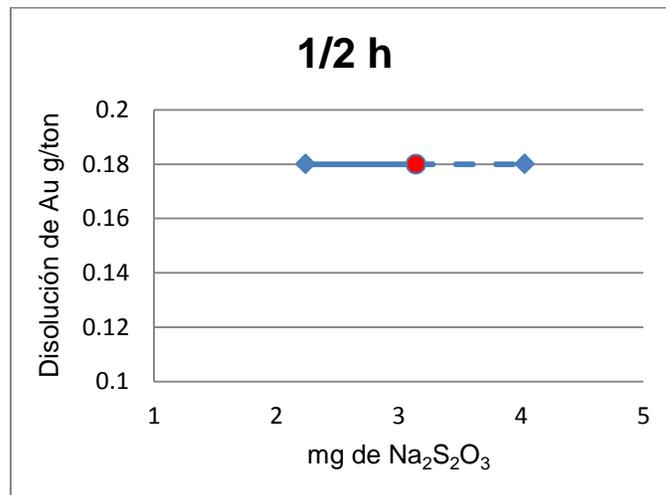
cambio de coloración en la muestra a la cual se le agregó 3.14 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aunque para esta primer toma de muestras se vio que no afecto la extracción como en el caso de la cianuración.

Tabla. 7.2.8. Disolución de Au con tiosulfato a la $\frac{1}{2}$ h.

1ra. Muestra $\frac{1}{2}$ h	
mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Disolución g/ton
2.24	0.18
3.14	0.18
4.03	0.18

En la Grafica 7.2.9. se muestra el comportamiento de la solución hasta la media hora de reacción que es donde se realizo la primera toma de muestra, y en la cual se ve que éste sistema se comporta de una manera constante para las 3 cantidades de lixivante.

Obteniéndose una recuperación máxima de 0.18 g/ton, que comparándolo contra los resultados obtenidos mediante la cianuración sería lo equivalente a 24 h de reacción en el otro sistema.



Gráfica 7.2.9. Disolución de Au para la mena a $\frac{1}{2}$ h

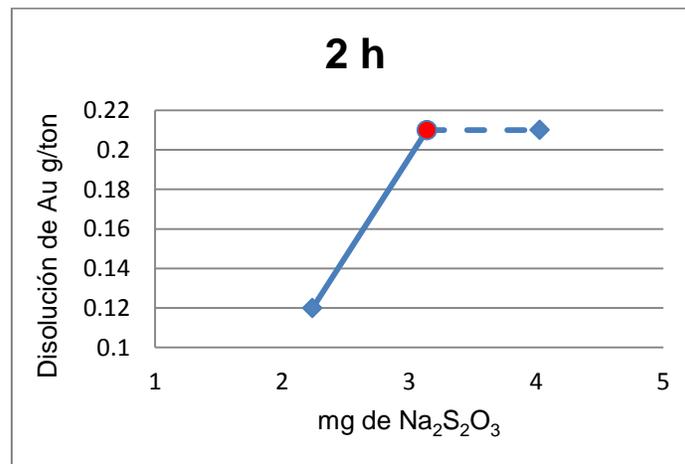
Para dos horas transcurridas de proceso se puede observar mediante la Tabla 7.2.9., que la extracción de valores aumento en 0.03 g/ton, aunque para 3.14 mg de tiosulfato disminuyó la extracción probablemente debido a que existió un mayor contacto de la pulpa con la solución lixivante y por lo tanto pudieron haber existido valores más afines que el oro al tiosulfato.

Mientras que en la Gráfica 7.3. se muestra el comportamiento que tuvo la solución y se puede ver que hasta los 4.03 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ existe un incremento en la extracción de Au en 0.03 g/ton más que a la media hora de prueba para la misma cantidad de tiosulfato.

En este tiempo de reacción ya se volvió a presentar el cambio de coloración en la muestra correspondiente a 4.03 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, el cual fue como en el caso de la cianuración un tono grisáceo, mientras que el de las otras dos cantidades de lixivante fue de un tono marrón claro.

Tabla. 7.2.9. Disolución de Au con tiosulfato a las 2 h

2da. Muestra 2 h	
mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Disolución mg/l
2.24	0.12
3.14	0.21
4.03	0.21



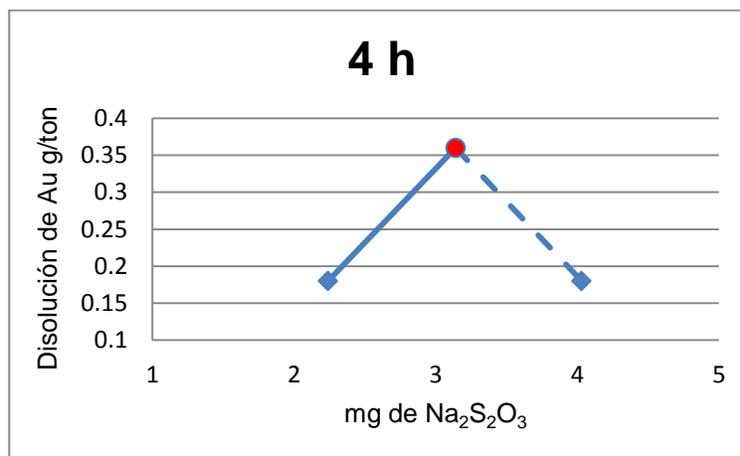
Gráfica 7.3. Disolución de Au para la mena a 2 h

En la tercera prueba correspondiente a las 4 h de reacción y cuyos resultados se muestran en la Tabla 7.3. se puede ver que para 2.24 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ existe una recuperación mayor que el de dos horas de reacción, aunque para 3.14 y 4.03 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ disminuyó la disolución de Au.

Tabla. 7.3. Disolución de Au con tiosulfato a las 4 h

3ra. Muestra 4 h	
mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Disolución g/ton
2.24	0.06
3.14	0.12
4.03	0.06

En la Gráfica 7.3.1. que se muestra a continuación se puede ver claramente la disminución en lo que respecta a la recuperación para 4.03 mg de tiosulfato en 0.03 g/ton.



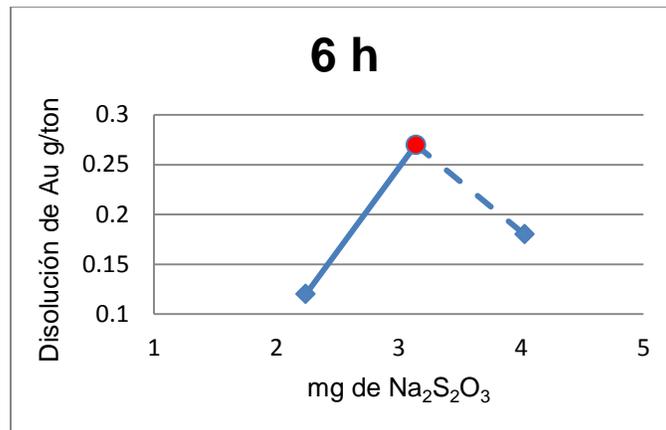
Gráfica 7.3.1. Disolución de Au para la mena a 4 h

Para terminar las pruebas metalúrgicas se tomó una última muestra a las 6 h de reacción, en la cual se puede observar cómo se muestra en la Tabla 7.3.1. que existe una disminución en la recuperación de los valores para 2.24 y para 3.14 mg de tiosulfato, arrojando valores de disolución de 0.12 y 0.27 g/ton de Au.

Aunque para el valor de 3.14 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ agregados, es el que sigue presentando, una mayor extracción de valores de Au como se muestra en la Gráfica 7.3.2., además de que sigue presentando un cambio de tonalidad diferente a las otras dos muestras.

Tabla. 7.3.1. Disolución de Au con tiosulfato a las 6 h

4ta. Muestra 6 h	
mg de Na ₂ S ₂ O ₃	Disolución g/ton
2.24	0.12
3.14	0.27
4.03	0.18



Gráfica 7.3.2. Disolución de Au para la mena a 6 h

En base a los resultados que se muestran en la Tabla 7.3.2. se concluyó que la mejor recuperación de Au fue la que se obtuvo a las 2 h de proceso, ya que es la que presenta en base a los resultados obtenidos un comportamiento más homogéneo en comparación con las otras muestras. Como son los resultados que se obtuvieron a las 4 y 6 h en los cuales existe una disparidad en la recuperación de Au y la cual podría deberse a procesos secundarios ya que se forman complejos diferentes a los del oro.

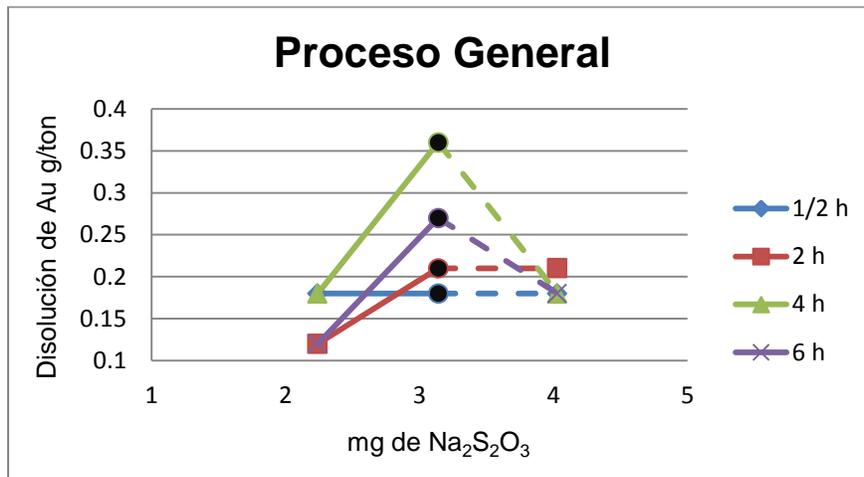
Tabla. 7.3.2. Resultados del proceso general con tiosulfato de sodio.

Proceso general con tiosulfato de sodio				
mg de Na ₂ S ₂ O ₃	Disolución g/ton ½ h	Disolución g/ton 2 h	Disolución g/ton 4 h	Disolución g/ton 6 h
2.24	0.18	0.12	0.18	0.12
3.14	0.18	0.21	0.36	0.27
4.03	0.18	0.21	0.18	0.18

En la Gráfica 7.3.3. se muestra el comportamiento de éste sistema de lixiviación alcalina y con el cual se concluye que para 3.14 mg y 2 h de reacción, existe la mayor extracción de los valores de oro.

Aunque se deja abierta la posibilidad de estudiar el comportamiento de la mena en un tiempo más prolongado y así poder comparar los resultados que se obtengan con los que ya se obtuvieron en estas pruebas.

Además de que se concluye que este sistema de lixiviación alcalina también es factible para aplicarlo a la mena que se trató.



Gráfica 7.3.3. Comportamiento del proceso general de lixiviación con tiosulfato de sodio.

Análogamente de cómo se realizó la recuperación con cianuro se realizó lo mismo para el tiosulfato obteniendo los resultados que se muestran enseguida en las Tablas 7.3.3., 7.3.4., 7.3.5. y 7.3.6.

Tabla. 7.3.3. Recuperación 1/2 h

mg de Na ₂ S ₂ O ₃	Recuperación %
2.24	12
3.14	12
4.02	12

Tabla. 7.3.4. Recuperación 2 h

mg de Na ₂ S ₂ O ₃	Recuperación %
2.24	8
3.14	14
4.02	14

Tabla. 7.3.5. Recuperación 4 h

mg de Na ₂ S ₂ O ₃	Recuperación %
2.24	12
3.14	24
4.02	12

Tabla. 7.3.6. Recuperación 6 h

mg de Na ₂ S ₂ O ₃	Recuperación %
2.24	8
3.14	18
4.02	12

Por lo que a 4 h y 3.14 mg de Na₂S₂O₃ bastará para obtener una buena recuperación, aunque también a 6 h y 3.14 mg de Na₂S₂O₃ será suficiente, aunque esto requerirá de un mayor empleo tanto de energía como de reactivos por el efecto que tienen las arcillas sobre muestra.

COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN ALCALINA

Una vez que se tienen graficados los resultados de los procesos se decidió tomar los que se obtuvieron a las 48 h de reacción en el caso de la cianuración y los que se obtuvieron a las 2 h de proceso en el caso del tiosulfato, por las razones antes mencionadas, y como se muestra en la Tabla 7.3.7. para un menor uso de reactivo existe una mayor extracción de valores, aunque sería mucho menor la cantidad de reactivo que se utilizaría si en lugar de la utilización del KCN se hubiera utilizado el NaCN, que como ya se mencionó en el subtema 6.6 realizando el mismo proceso para el cálculo necesario del cianuro que se utilizó para las pruebas se puede ver que si se utilizara cianuro de sodio sería la utilización de menos reactivo lixivante.

Además de que con la utilización del cianuro no se necesita del uso de reactivos adicionales para lograr una estabilidad mayor en los complejos formados, como lo es el caso del tiosulfato ya sea de Amonio o de Sodio en este caso.

Tabla. 7.3.7. Resultados de la cianuración vs los resultados con tiosulfato de sodio.

Comparación de resultados			
Proceso de cianuración 48 h		Proceso con tiosulfato 2 h	
mg de KCN	Disolución de Au g/ton	mg de Na₂S₂O₃	Disolución de Au g/ton
9.50	0.15	2.24	0.12
11.40	0.12	3.14	0.21
21.40	0.36	4.03	0.21
31.40	0.33		

Aunque como han concluido muchos investigadores alrededor del planeta la diferencia de estos dos sistemas radica en que con el tiosulfato de sodio no se deben de neutralizar valores como en el caso de la cianuración, en la cual se debe de cuidar la cantidad de cianuro libre presente en las pulpas de los residuos, así como también cuidar el pH para evitar la posible formación del ácido cianhídrico.

7.3. Descripción e influencia de las variables a manejar en la lixiviación con tiosulfato de sodio.

Para este sistema de lixiviación se planteo la idea de que las variables que se manejarían serian: La concentración del tiosulfato, la velocidad de agitación, el tiempo de residencia del mineral en la solución de tiosulfato y por último una posible aplicación de presión de O₂ elevada, aunque se tuvieron que reducir esas variables a solo la concentración de tiosulfato que se agregaría y el tiempo de residencia del mineral, ésto debido a la limitación por parte de la cantidad de mineral disponible.

Para la primera variable se manejo que se tendría que adicionar el 20 % más de la cantidad estequiometrica necesaria para la extracción de los valores presentes en 100 g de mineral, 3.5 veces la cantidad estequiometrica y por ultimo 4.5 veces la cantidad estequiometrica necesaria.

Ésto se realizo también asi, para asegurar la lixiviación de la muestra debido a la antigüedad del reactivo.

Para la segunda variable se manejo primero un tiempo de ½ h, después de 2, 4 y 6 h, aunque por los antecedentes descritos con anterioridad se sabe que este tipo de lixivaciones (Sin el uso de cobre y amoniaco) requiere de un tiempo más largo para que suceda la reacción, por lo que estas se propusieron arbitrariamente para observar el comportamiento del mineral a este tipo de reactivo.

Aunque para este sistema de lixiviación queda mucho por realizar tomando en cuenta las demás variables propuestas se tendrá que hacer un mayor énfasis en tratar de buscar un reactivo que permita una mayor estabilidad del tiosulfato de sodio y con esto asegurar una mayor estabilidad del complejo formado con los valores Auro-Argentíferos, con la premisa de tratar de evitar pérdida de valores durante el proceso.

Asi como también ver los resultados que se obtendrían al utilizar este sistema de lixiviación alcalina en un medio con altas presiones de oxigeno, asi como estudiar los aspectos económicos y ambientales con los cuales tal vez se podría tomar la decisión de cambiar el sistema tradicional de lixiviación que en este caso es la Cianuración por éste sistema.

Conclusiones

En éste trabajo se obtuvieron bajas recuperaciones de Au tanto en la cianuración como en la lixiviación con tiosulfato de sodio, debido a las siguientes posibles causas:

- 1.) La muestra al no estar completamente oxidada y presentar un porcentaje de sulfuros, pudo haber generado degradación tanto del cianuro como por parte del tiosulfato.
- 2.) La presencia de arcillas en las posibles variedades (montmorillonita sódica o cálcica, illita, etc.), causa la adsorción irreversible del complejo cianuro de oro entre las caras de las arcillas, no así la adsorción reversible en los cantos de la arcilla. Esto explica los marcados cambios de las pendientes en las gráficas de recuperación vs. tiempo, ya que se tiene un proceso de adsorción – desorción del complejo cianurado de oro en función del tiempo.
- 3.) Se utilizaron sólo cantidades un poco mayores a la estequiometrica para la disolución del Au y Ag tanto en la cianuración (0.00095 -0.00314 % KCN, 9.5 a 31.4 ppm) como también en la lixiviación con tiosulfato, con lo cual parte de los reactivos pudieron haber reaccionado con otros elementos. En la práctica cotidiana se utilizan concentraciones diluidas entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón).

De los reactivos de lixiviación cianuro de potasio y tiosulfato de sodio, a pesar de sus bajas concentraciones se observó que el cianuro tiene un mejor desempeño que el tiosulfato de sodio para este mineral en particular.

Recomendaciones

Se debe de realizar un estudio mineralógico más profundo, empezando por la parte local hasta llegar a la parte regional de la zona, esto para tener un mayor conocimiento del comportamiento de los cuerpos, así como también para tener una mayor certeza de los minerales presentes en la zona y el porcentaje en el que se encuentran presentes.

Se debe de realizar un estudio posterior con el sistema de tiosulfato de sodio a esta mena más a detalle en este se debe de tomar en cuenta, todas las posibles variables que pudieran afectar a este proceso de lixiviación alcalina, como pudiera ser el tiempo de residencia del mineral, la velocidad de agitación, la concentración del reactivo, la búsqueda de un estabilizador para que el tiosulfato de sodio tenga una mayor eficiencia en la extracción de los valores.

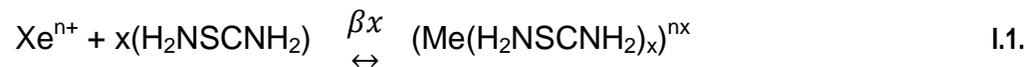
Se debe de realizar un posible uso de lixiviación a presiones parciales de oxígeno altas (La respuesta de la mena a una lixiviación en autoclave).

1. Trabajos a futuro en la lixiviación de metales preciosos.

1.1. El uso del tiosulfato de amonio como agentes lixiviantes

Se han investigado varios agentes lixiviantes, tales como: Sulfitos, Haluros y Tiourea por mencionar algunos para la lixiviación de menas Auro-Argentíferas, dentro de los cuales la tiourea es la que se ha considerado la más relevante como lo menciona J.B. Hisky [39].

La tiourea de fórmula química (H_2NSCNH_2) es un compuesto orgánico que se disuelve en agua y produce complejos estables en soluciones ácidas cuando reacciona con los metales tal y como lo indica la siguiente reacción.



Donde:

Me, es el metal.

n, es la Valencia del metal.

x, es el coeficiente estequiométrico ó de coordinación.

βx , es la constante de formación de la reacción.

Aunque la tiourea presenta ventajas y desventajas como cualquier otro sistema de agente lixivante, dentro de las cuales se encuentran las siguientes:

Ventajas

- Casi no existe problema alguno de contaminación.
- No consume CaO debido a que la tiourea reacciona sobre el oro y la plata en soluciones ácidas.
- Existe una disolución más rápida de los valores de oro y de plata.
- Puede usarse este sistema lixivante en minerales refractarios de oro y de plata como lo pudiera ser la Hessita (Ag_2Te), Caragirita (AgCl) por mencionar algunos.
- La solubilidad y la naturaleza catódica de este complejo (Metal-Tiourea), hace a el proceso más selectivo en lo que respecta a la recuperación de los valores de oro y de plata.

Desventajas

- El uso de elementos oxidantes tales como O_3 , Fe^{3+} , H_2O_2 , por mencionar algunos.
- La presencia de una cantidad excesiva de iones Fe^{3+} podría llegar a ocasionar un serio problema debido a que se consumiría grandes cantidades de tiourea.
- Este método en particular se considera antieconómico cuando existe la presencia de otros metales como podría ser el caso de los metales

llamados de transición debido a la formación de complejos de estos con la tiourea.

- d) Cuando lo que se desea es lixiviar concentrados no se recomienda el uso de este método de lixiviación, debido al gran consumo de reactivo que se tendría.

1.2. El uso de la lixiviación a presión para la extracción de metales preciosos

Ya que generalmente se requiere de grandes periodos de reacción en el proceso de cianuración tradicional, los cuales van desde 10 hasta 50 h y en algunos casos aun mayores, esto con objeto de obtener mayores recuperaciones.

Por lo cual a lo largo de esta década se han realizado muchas investigaciones con el objeto de reducir el tiempo de lixiviación sin disminuir su eficiencia. Entre los factores que se han investigado incluyen un gran incremento en la presión parcial de O₂, yendo desde 0.2 bar hasta los 50 bar y el incremento en la temperatura que va desde 20 hasta 120 °C, siendo la primera la temperatura a la cual se lleva a cabo la lixiviación y la segunda es a la cual se lleva a cabo la lixiviación en autoclave.

Además de los factores antes mencionados también se han realizado investigaciones acerca de la descomposición del cianuro por oxidación a altas temperaturas y presiones parciales de oxígeno igualmente elevadas.

Para que se lleve a cabo este tipo de lixiviación, se ha investigado y se sigue investigando un equipo denominado tubo reactor o tubo digestor [2].

VENTAJAS DE LA TECNOLOGIA DEL TUBO DIGESTOR.

- a) Sólo tiene una parte mecánica, la cual consta de varias partes móviles (bomba de pistón con membrana).
- b) Involucra velocidades de grandes flujos, lo que trae consigo una transferencia de masa más efectiva a lo mismo que un intercambio calorífico mayor que el que se logra en autoclaves con agitadores mecánicos.
- c) Los altos coeficientes de transferencia de calor permiten un área pequeña en el intercambio calorífico.
- d) Los tiempos de reacción se reducen hasta 15 min.
- e) Permite una mejor y más rápida manipulación del equipo así como poder realizar un mantenimiento más simple

Imágenes



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

a) Muestra (M_1) representativa de la zona oxidada, la cual después de los análisis químicos correspondientes fue la que se seleccionó para realizar las pruebas con los sistemas de lixiviación alcalina. b) Muestra (M_2) representativa de la zona de transición. c) Muestra (M_3) representativa de la zona sulfurada. d) Determinación del peso de la muestra (M_1) correspondiente a la zona de óxidos. e) Determinación del peso de la muestra (M_2) correspondiente a la zona de sulfuros. f) Determinación del peso de la muestra (M_3) correspondiente a la zona de transición.

2da. Parte Pruebas Experimentales



(g)



(h)



(i)



(j)



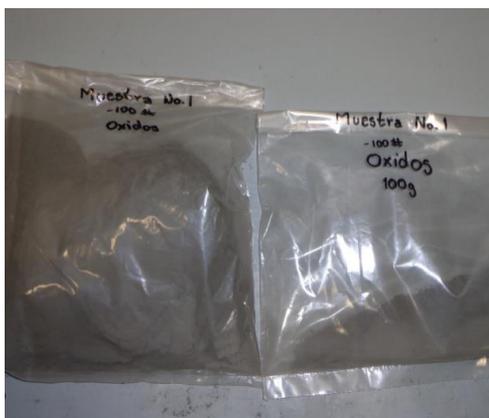
(k)



(l)

g) Preparación mecánica de la muestra correspondiente a una trituration mediante el empleo de una quebradora de quijada de 2" x 4" marca *DENVER*. h) Clasificación de las muestras según su origen y la granulometría a la cual se encuentren. i) Calentamiento con el uso de etanol para una mayor oxidación de 2 g de muestra a -100 #, esto para lograr una mayor oxidación y por lo consiguiente una mayor liberación de los valores presentes de oro. j) tostación de la muestra mediante el uso de alcohol etílico y madera 2 g de muestra a -100 #, y por lo consiguiente una mayor liberación de los valores presentes de

oro. k) Oxidación fisicoquímica de la muestra con el uso de Acido Nítrico, para una mayor oxidación del azufre presente en 2 g de muestra a -100 #, en un lapso de 24 h y por lo consiguiente una mayor liberación de los valores presentes de oro, aunque en este caso se perdieron los valores de plata presentes en la muestra. l) Muestra utilizada para las pruebas de lixiviación con cianuro y tiosulfato de sodio a -1/4 y 6 # correspondientemente, y a las cuales se les redujo aun más de tamaño utilizando un pulverizador de discos de la marca *BRAUN*.



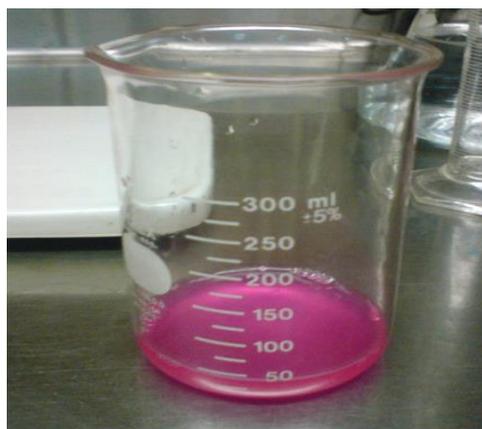
(m)



(n)



(ñ)



(o)



(p)



(q)

2da. Parte Pruebas Experimentales

m) Muestra que se utilizo en las pruebas metalúrgicas para el cálculo del consumo probable de cal las cuales tienen un tamaño de -100 #, n) Tipo de frasco utilizado en las pruebas metalúrgicas de cianuración y de lixiviación mediante el uso de tiosulfato de sodio, ñ) Solución antes de la titulación para CaO en la prueba de la disolución máxima de cal, o) Solución antes de la titulación para CaO en la prueba de consumo probable de cal, previa a la cianuración, p) Comprobación de un correcto funcionamiento del papel pH antes de proceder a utilizarlo para comprobar el potencial de hidrogeno de la solución, q) Comprobación del pH de las muestras de consumo probable de cal antes de su titulación, como paso previo a la cianuración.



(r)



(s)



(t)



(u)



(v)



(w)

2da. Parte Pruebas Experimentales

r) pH de las muestras usando el papel pH, s) Agitación de las muestras de lixiviación alcalina con el uso de cianuro de potasio en este caso y posterior a este proceso con el uso de tiosulfato de sodio. En el caso de las primeras se dejó que reaccionarán en un tiempo de 24 h, 48 h y 72 h, Por otra parte para el tiosulfato de sodio se dejó reaccionar la solución por un lapso de $\frac{1}{2}$ h, 2 h, 4 h y 6 h. t) Material necesario para la toma de muestras para el proceso de cianuración y la posterior determinación del cianuro que se tendrá que volver a adicionar. u) Toma de muestra perteneciente al proceso de cianuración. v) Muestras del proceso de cianuración en proceso de asentamiento, esto para evitar la pérdida de material de la solución y evitar errores en el proceso de titulación con nitrato de plata para determinar la cantidad de cianuro libre presente. w) Preparación del filtro para la solución de cianuro de potasio y evitar pérdidas de material en el proceso.



(x)



(y)



(z)



(a')

x) Sistema para el filtrado de la solución cianurada una vez que se ha preparado el filtro correspondiente. y) Identificación de los residuos de cianuración dependiendo de los mg agregados de cianuro de potasio. z) Extracción del agua en los residuos de cianuración, para su posterior secado en el horno. a') Secado de la solución de residuos de las muestras de lixiviación utilizando el sistema de cianuración, en un horno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 40 minutos.

2da. Parte Pruebas Experimentales



(b')



(c')



(d')



(é')

b') Soluciones enriquecidas por medio de el sistema de lixiviación alcalina utilizando tiosulfato de sodio. c') Solución enriquecida obtenida de la lixiviación alcalina con tiosulfato de sodio (8.36 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), en la que cabe hacer notar el cambio de tonalidad que presenta en comparación con las otras dos muestras las cuales presentan un tono marrón claro, mientras que la esta presenta un tono grisáceo oscuro. d') Solución enriquecida obtenida de la lixiviación alcalina con tiosulfato de sodio (11.70 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). e') Solución enriquecida obtenida de la lixiviación alcalina con tiosulfato de sodio (15.04 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Bibliografía

1ra. Parte **MARCO TEORICO**

- [1] Bosqui, F.L., y Dorr: Cyanidation and concentration for gold and silver ores, McGrall-Hill, New York (1950)., pág-3-14
- [2] H.B. Pietsch y M.T. Rathje: Research of pressure leaching of ores containing precious metals. Erzemetal., 36(1983)., pág-261-264.
- [3] Elsner., Jal. F. prak. Chem. (1846)37, pág-441-6
- [4] Janin., Min. Ind. (1892)1, pág-239.
- [5] Bodlaender., Ztsch. Angew. Chem (1896), pág-583-7
- [6] Barsky, Swinson y Hardley., Trans. A.I.M.M.E. (1934)112, pág-660
- [7] Julian & Smart. Cyaniding Gold and Silver Ores., pág-90
- [8] Julian & Smart. E., 1903, Cyaniding Gold and Silver
- [9] Maclaurin. J.S. 1893, The Dissolution of Gold in a Solution of Potassium Cyanide; J. Chem. Soc., v.63. pág-724-738
- [10] Barsky, Swinson and Headley. Chemistry of Cyanidation Am. Cyanamid. Co. Tech. Paper 21
- [11] Maclaurin J.S., 1895. Action of Potassium Cyanide Solution on New Zealand Gold and Silver; J. Chem. Soc. v. 67, pág-199-212
- [12] Kameda. M., 1949. Fundamental Studies on Solution of Au in Cyanide Solutions II. On Equations of Reactions and Effects of Cyanide Strenght and Others Variables on Dissolution Rate. 15 ed., v.3, pág-223-230
- [13] Harned. M.S., and Owen, B.B., 1958, The Physichal Chemistry of Electrolitic Solution: Rehinhold, New York
- [14] Combi, L., 1958, Cyanidation of Gold and Analogous Metals by Hidrocyanic Acid and Oxigen; Att, Accad, nazl Lincei, Rend. Classe sci. fis., mat. E nat., v.24, pág-129-131; CA v.52, pág-14473f
- [15] W.H.A., 1919, The Solubility of Gold in Cyanide Solutions; J. Chem. Metall. Min. Soc., S Africa, v.20., pág-1-8
- [16] Kudryck., v., and Kellogg H.H., 1954, Mechanism and Rate-Controlling Factors in the Dissolutions of Gold in Cyanide Solutions; J. Metals, v.6., pág-541-548

- [17] Kakowskii, I.A., and Kholmanskikh, Yu. B., (The Kinetics of the Silver Cyaniding Process): Izvest Akad. Nank SSK, Otdol. Tech. Nauk, Met. I toplivo, v.1959 (5), pág-97-106
- [18] Barsky, Swinson and Headley. Chemistry of Cyanidation Am. Cyanamid. Co. Tech. Paper 21.
- [19] Habashi F., Kynetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. Montana College of Mineral Science and Technology. v. 59(1967), pág-29-34
- [20] Sulman. I.M.M. Vol. X, pág-127
- [21] Leaver and Woolf. Copper & Zinc in Cyanidation-Sulphides-Acid Precipitation, Tech. Paper 494(1931). U.S. Bureau of Mines
- [22] Headley and Kentro: Copper Cyanogen Complex in Cyanidation. Trans. C.J.M.M., 48, 1945, pág-237-251
- [23] Clennell. The Cyanide Handbook, pág-80
- [24] Virgos. I.M.M., Vol. X, pág-109
- [25] Williams. Chemistry of Cyanogen Compounds
- [26] Zangew. Chem. 44, pág-383-5(1931)
- [27] Research Conducted in Mineral Dressing Laboratory on the American Cyanamid Co.
- [28] American Institute Mining & Metallurgical Engineer Transactions, pág-369(1930)
- [29] Trans Inst. Min. & Met., v.42 (1933), pág-298 y pág-251
- [30] Rosell W., Inst. Min. & Met., v.42 (1938), pág-251
- [31] Hadley N. & H. Tabachnick; Chemistry of Cyanidation. Am. Cyanamid Co., v.23 (1958)
- [32] Berezowsky, R. M. G. s. y Sefton, V.B. 1979, "Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulfate Leaching". Trabajo presentado en 108th AIME Annual Meeting; New Orland, Lousiana, Feb 18-22
- [33] Tozawa, K., Innui, Y., and Umetsu, Y., 1981, "Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulphate Solution", Trabajo presentado en 110th AIME Annual Meetig., Chicago Illinois.
- [34] Briones Gallardo Roberto, año, "Modelo Matemático para la Lixiviación de Plata con el Sistema Tiosulfato-Amoniaco-Cobre", Tesis para Obtener el Grado de Maestria en Ingenieria Quimica, UAM Iztapalapa, Mexico Distrito Federal.

[35] Munive G. Tiburcio, M.A. Encinas Romero, A. Valenzuela Soto, J.L. Valenzuela García, J.H. Coronado López y J.R. Parga Torres, 2011, “Estudio comparativo de la lixiviación de un mineral refractario con cianuro de sodio y tiosulfato de sodio para la recuperación de oro y plata”.

[36] Lara Monge Francisco, “Subproyecto –Asistencia Técnica y Capacitación para el Desarrollo Técnico y empresarial de Almar-“, 2006.

[38] López-Pérez^{1, 2}, F. Nava-Alonso¹ y J.C. Fuentes-Aceituno¹, ¹CINVESTAV Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km.13.5 Ramos Arizpe, Coahuila, México 25900, juan.fuentes@cinvestav.edu.mx, ²Servicios Administrativos Peñoles S.A. de C.V., Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico Prolongación Colón 950. Torreón, Coahuila, México 27268. “Estudio Cinético de la Lixiviación de Oro a Partir de un Mineral con Alto Contenido de Hierro Empleando el Sistema de Tiosulfato”.

[39] Jinxing Ji, Chris Fleming, Paul G. West-Sells, Ralph P. Hackl. Placer Dome Technical Services Ltd. 323 Alexander St.; Vancouver, B.C., V6A 1C4; SGS Lakefield Research 185 Concession St.; Lakefield, Ontario, K0L 2H0; Placer Dome Technical Services Ltd. 1600-1055 Dunsmuir St.; Vancouver, B.C., V7X 1P1, Canada. “A Novel Thiosulfate System for Leaching Gold Without the use of Copper and Ammonia”, Hydrometallurgy 2003 – Presentado en la 5ta. Conferencia Internacional en honor del profesor Ian Ritchie-volumen 1: Lixiviación y Purificación de Soluciones.

[40] Kondos*P.D., G. Deschênes, R. M. Morrison; Elsevier, Hydrometallurgy, v.39 (1995) pág-235-250, “Process Optimization Studies in Gold Cyanidation”, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, 555 Booth Street, Ottawa, Ont. K1A 0G1, Canada.

[41] Deschênes G., “Advances in the Cyanidation of Gold”, Developments in Mineral Processing, v.15 Chapter 20. CANMET, Natural Resources Canada, Ottawa, Canada, 2005.

[42] Breuer P.L., M.I. Jeffrey, Elsevier, Hydrometallurgy, v.65 (2002) pág-145-157, “An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia”, Department of Chemical Engineering, Monash University, 3168 Clayton, Victoria, Australia.

[43] Visurraga Reinoso Roberto Antonio; Tesis para obtener el título de ingeniero metalurgista, “Efecto de las arcillas en la cianuración de oro en pilas o montones”, Lima, Perú. 2007.

[44] Mark J. Longsdon, MSc, Karen Hagelstein, PhD, Terry I. Mudder, PhD; “El manejo del cianuro en la extracción del oro”, consejo internacional de metales y medio ambiente, 294 Albert Street, Suite 506, Ottawa, Ontario Canadá K1P 6E6, 2001.

2da. Parte **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

[1] David Contreras Castro, Boletín No.8 “ Experimentación de Minerales de Oro y Plata por el Proceso de Cianuración”, 2da. Edición, Comisión de Fomento Minero, México D.F. 1967.

[2] Villafuerte Sanchez Lorenzo, Tesis para obtener el Título de Ingeniero Químico Metalúrgico, “Determinación de los Parámetros de Cianuración del Mineral Auro-Argetífero de la Mina *EL AGUAJE* de Guanacevi, Durango, México D.F. 1985.

[3] F. Nava-Alonso*, E. Elorza-Rodríguez*, A. Uribe-Salas* y R. Pérez-Garibay*, Revista de Metalurgia, 43 (1), Enero-Febrero, 20-28, 2007. “Análisis Químico de Cianuro en el Proceso de Cianuración: Revisión de los Principales Métodos”.

Mesografia

- <http://www.ingentaconnect.com/content/els/08926875/2001/00000014/00000002/art00172>
- <http://analiticagrupo5.blogspot.mx/>
- http://www.metalurgiaymateriales.mex.tl/blog_50464_ESTUDIO-COMPARATIVO-DE-LA-LIXIVIACION.html
- <http://metal-recovery.blogspot.mx/2012/05/lixiviacion-con-tiosulfato.html>
- <http://www.slideshare.net/jekada/lixiviacion>
- www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/posadas/0103

ANEXO 1

(Estudio mineralógico)

ESTUDIO PETROGRÁFICO DE UNA
MUESTRAS DE MATERIAL PÉTREO
(ROCA) PROCEDENTE DE
SITIO DE INTERÉS.

Solicitado por: Alumno Juan Carlos

.

Elaborado por: Ing. Juan Carlos Cruz Ocampo.

*Departamento de Ingeniería Geológica, DICT.
Facultad de Ingeniería, UNAM.*

Diciembre del 2012

INDICE

OBJETIVO2
MÉTODO DE TRABAJO2
MUESTRA “LÁMINA DELGADA”, (PETROGRAFÍA)4
CLASIFICACIÓN6
MUESTRA “SUPERFICIE PULIDA”, (MINERAGRAFÍA)7
CLASIFICACIÓN8
CUADRO PARAGENÉTICO9
CONCLUSIONES Y COMENTARIOS:10

OBJETIVO

- Realizar un estudio de caracterización petrográfica y minerográfica, consistente en identificar las especies minerales presentes en el material pétreo, que constituyen a la roca, así como la variación en porcentaje de las fases minerales y alteraciones presentes.

MÉTODO DE TRABAJO

Se utilizó la Técnica de petrografía aplicando luz paralela, y luz polarizada (nicoses cruzados) y luz reflejada, que consiste en el análisis microscópico de una sección delgada y una briqueta, para su posterior caracterización mineral, características texturales, porcentajes de las fases minerales, alteraciones presentes, etc., que se presentan en la roca analizada. El análisis se realizó a una muestra (una sección delgada y briqueta) pétreo.

El estudio petrográfico consistió de los siguientes pasos:

- a) Descripción megascópica de la roca, en ejemplar de mano observado al microscopio estereoscópico.
- b) Elaboración de lámina delgada y briqueta.
- c) Análisis y descripción de la lámina delgada y briqueta empleando un microscopio petrográfico-minerográfico (descripción microscópica), marca Carl Zeiss modelo AXIOLAP. Se obtuvieron los porcentajes de cada mineral que constituyen a la roca en muestra total y para los minerales presentes en concentraciones menores al 01% se denominó porcentaje **traza**. La descripción de morfología se obtuvo mediante los términos euhedral (la mayoría de las caras del cristal bien definidas), subhedral (cristales con algunas caras definidas) y anhedral (cristales amorfos sin caras definidas).
- d) Toma de fotomicrografías de campos representativos, con objetivo de 2.5X, 10X y 50X y un ocular de 10X, en todos los casos se tomaron fotomicrografías con luz paralela y nicoles cruzados (mediante la utilización de software KS-300 analizador de imágenes, marca Carl Zeiss).

Los resultados del estudio se presentan a continuación:

Petrografía.

MUESTRA: M1.

DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA: Roca de zona brechada de alteración con oxidación y silicificación.

Fotografía de la muestra de mano.

DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA:

Se aprecia una textura de reemplazamiento por silicificación, una parcial carbonatación y material arcilloso, asociados minerales opacos (óxidos e hidróxidos de Fe).

MINERAL	PORCENTAJE (%)	DESCRIPCIÓN
Cuarzo	59	Se aprecian en microcristales anhedrales formando el mosaico mineral con minerales opacos, diseminados calcita (como producto de carbonatación), y material arcillosos.
Material Arcilloso	03	Presente en cristales anhedrales, asociados a la silicificación y carbonatación.
Calcita	06	Presente en microcristales anhedrales como reemplazamiento y producto de carbonatación incipiente, asociado a silicificación y material arcilloso.
Minerales opacos	32	Se presentan diseminados en el mosaico mineral silicificado y con movilización por sílice.

CLASIFICACIÓN DE LA ROCA: Corresponde a una zona brechada con alteración silicificación, oxidación y parcial o incipiente carbonatación y material arcilloso.

Fotomicrografías de la Muestra:



Fotomicrografía con luz paralela.

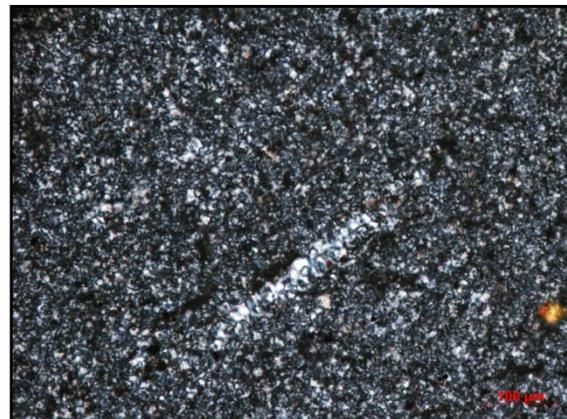


Fotografía con nicoles cruzados.

En las fotomicrografías de la muestra (zona de alteración, petrografía): se aprecia un mosaico mineral compuesto por microcristales de cuarzo amorfo, con diseminados de minerales arcillosos y algunos minerales opacos.

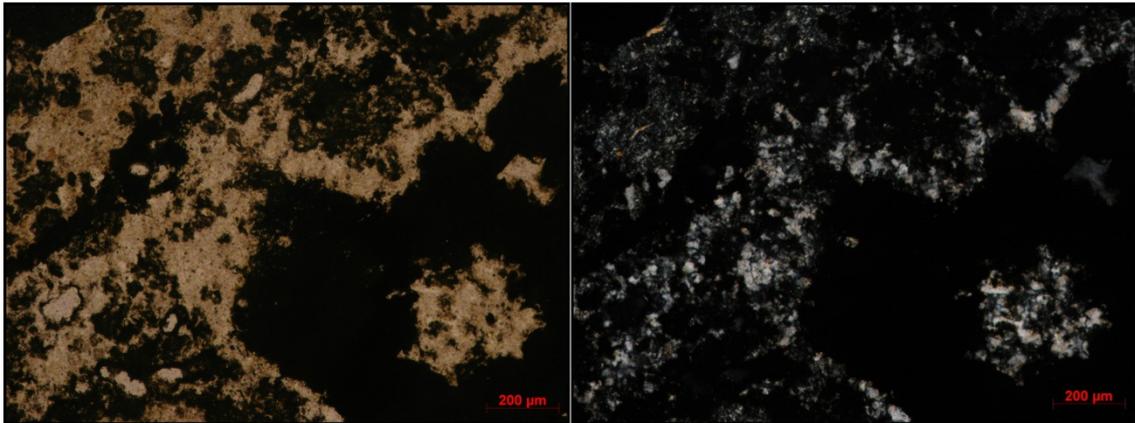


Fotomicrografía con luz paralela.



Fotografía con nicoles cruzados.

En las fotomicrografías de la muestra (zona de alteración, petrografía): se aprecia a mayor detalle un mosaico mineral compuesto por microcristales de cuarzo amorfo, con diseminados de minerales arcillosos y algunos minerales opacos.



Fotomicrografía con luz paralela.

Fotografía con nicoles cruzados.

En las fotomicrografías de la muestra (zona de alteración, petrografía): se aprecia la zona de silicificación con minerales opacos y minerales arcillosos, en ocasiones presencia de carbonatación.

Tabla con síntesis de porcentaje mineral contenido en la muestra (roca).					
FASE MINERAL	CUARZO	MINERALES OPACOS	CALCITA	MATERIAL ARCILLOSO	TOTAL %
MUESTRA					
M1	59	03	06	32	100

Clasificación de la Roca: Corresponde a una zona de brecha con alteración silicificación, oxidación y parcial o incipiente carbonatación y material arcilloso.

ESTUDIO MINERAGRÁFICO

Muestra Clave: M1.

1. DESCRIPCIÓN MEGASCÓPICA: Corresponde a una roca brechada con una zona de alteración por oxidación y silicificación.

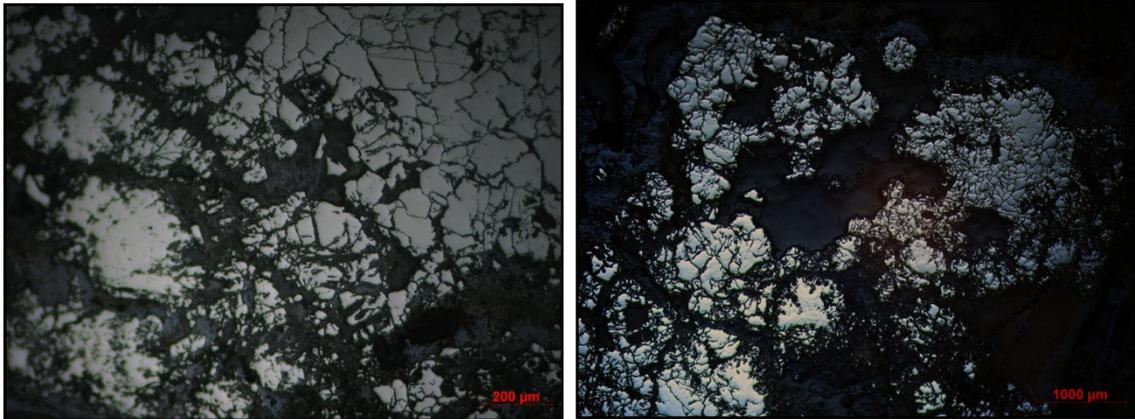
2.- DESCRIPCIÓN MICROSCOPICA: está constituida por microcristales de cuarzo por un proceso de silicificación asociados calcita pro carbonatación y material arcillosos y dentro de los minerales opacos se encuentran hematita, goethita-limonita (que corresponden a un proceso de oxidación), así como pirita y pirrotita.

3. MINERALOGÍA:

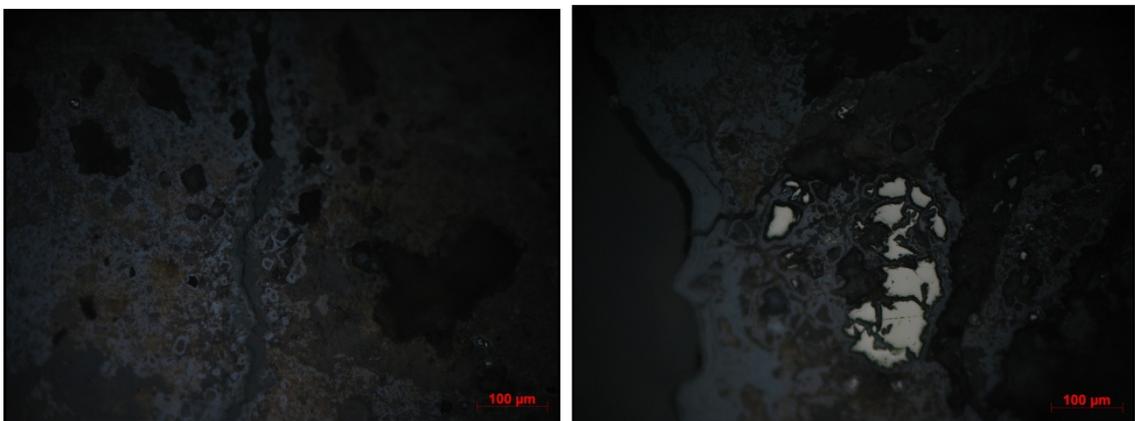
Mineral	Porcentaje (%) de la fase mineral	Características
Pirita	03 %	Presentes en pequeños cristales anhedrales con reemplazamiento parcial a total por pirrotita y hematita, goethita-limonita.
Pirrotita	02 %	Presente en masas irregulares, como reemplazamiento parcial a total de pirita, presenta múltiple fracturamiento y se asocia a hematita, goethita-limonita y minerales translucidos.
Hematita	15 %	Presente como reemplazamiento parcial de pirita, pirrotita, se asocia a mineral translucido y es reemplazado por goethita-limonita.
Goethita-Limonita	26 %	Presente en bandas o textura cooloforme como reemplazamiento parcial de pirrotita, pirita y hematita, asociada a mineral translucido.
Material transparente	54 %	Constituye la porción predominante de esta muestra, compuesta por un mosaico de microcristales de cuarzo en proceso de silicificación asociados a calcita como una carbonatación incipiente y material arcilloso.

4. CLASIFICACIÓN: Zona de alteración, Oxidación y silicificación.

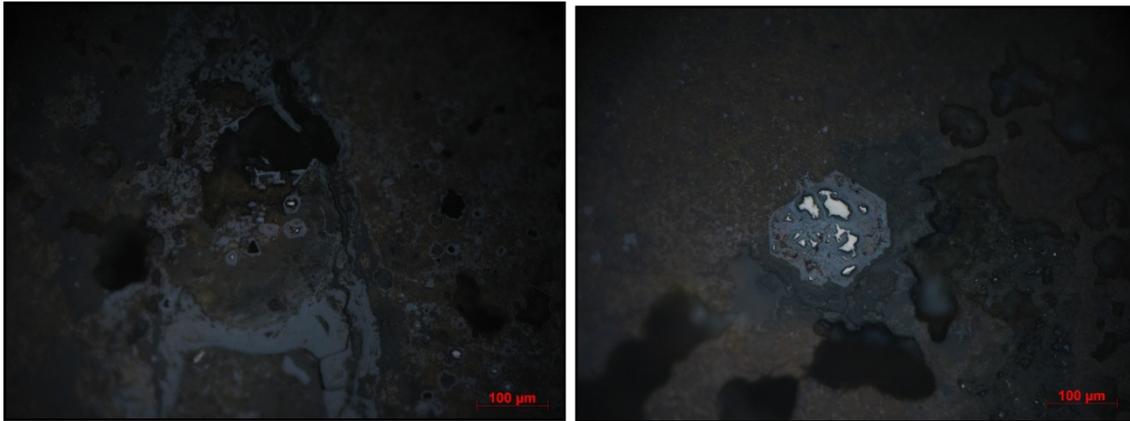
5. FOTOMICROGRAFÍAS:



Fotomicrografías: tomadas con luz reflejada, en dónde se aprecia el detalle del mosaico mineral constituido en una porción de la muestra por islas de cristales de pirita-pirrotita con asociación de hematita, goethita-limolita y minerales translucidos (cuarzo).



Fotomicrografías: tomadas con luz reflejada, en dónde se aprecia el detalle a la izquierda de la relación y asociación con minerales translucidos, con un aspecto de brechamiento y vetillas secundarias, a la derecha se aprecia el reemplazamiento parcial de pirita por hematita y goethita-limonita.



Fotomicrografías: tomadas con luz reflejada, en dónde se aprecia el reemplazamiento parcial de pirita y pirrotita por hematita y goethita-limonita, dejando pseudomorfos como contorno original del cristal euedral.

5. FOTOMICROGRAFÍAS:

Cuadro paragenético propuesto (minerografía)			
Fase Mineral	Etapas I	Etapas II	Etapas III
Pirita	-----		
Pirrotita		-----	
Hematita		-----	-----
Goethita- Limonita			-----
Minerales Translucidos	-----	-----	-----

Comentarios y conclusiones:

- ✚ La roca analizada corresponde a una **Roca de zona de alteración: oxidación y silicificación.**
- ✚ Presenta características de brechamiento o removilización.
- ✚ Las alteraciones son:
 - Silicificación
 - Oxidación.
 - Incipiente carbonatación.
 - Asociados material arcillosos.
- ✚ Hay presencia de mineralización de óxidos e hidróxidos de Fe (hematita, y goethita-limonita), como producto de reemplazamiento de sulfuros.
- ✚ No se aprecia la presencia de minerales preciosos (Au), por los antecedentes mencionados del alumno: Juan Carlos e Ing. Jorge Ornelas.
- ✚ La única posibilidad de tener metales preciosos es que se encuentren asociados a la silicificación u oxidación.



México D.F., Ciudad Universitaria.
Facultad de Ingeniería
UNAM