

Universidad de Guanajuato

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS (CAMPUS GUANAJUATO)

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA

Ozonización y Oxidación Química, como Pretratamiento para Menas de Telururos, para Recuperar los Metales Preciosos Asociados (Au, Ag)

TESIS

PRESENTA:

Francisco Martínez Rodríguez

Para obtener el grado de: Ingeniero Metalúrgico

Director de Tesis: Enrique Elorza Rodríguez

Fecha: Julio de 2019

"Si hay que luchar o crear, es necesario que este ser precedido por el conocimiento más amplio Posible"

Karel Capek

Dedicatoria.

Esta tesis está dedicada en memoria de mi padre Gerardo Martínez Caudillo, quien me animo y motivó para seguir con mis estudios cada día, quien con sus consejos me enseño que el mejor conocimiento que se puede tener es el que aprende uno mismo. Vivió su vida, actuando sobre sus creencias, ayudando tanto familiares como extraños necesitados. Su ejemplo me mantuvo cuando quise rendirme.

Agradecimientos.

A mi director de tesis Dr. Enrique Elorza Rodríguez, por su invaluable apoyo en todo momento en la realización de este trabajo de investigación, gracias por su paciencia, dedicación aportando a mi formación profesional y como ser humano cultivando valores y mi más sincero agradecimiento por toda la ayuda brindada durante todo este tiempo. Asimismo, a mis revisores: Dra. Ma. Mercedes Salazar Hernández, Dra. Fabiola Constanza Nava Alonso e Ingeniero Martín Gabriel Rivera Coronel, por su paciencia y aportaciones a este trabajo, gracias.

A mi madre Abigail me ha permitido cumplir un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer a las adversidades y para no decaer cuando todo parecía complicado o imposible, quien me enseño que incluso la tarea más grande se puede lograr si se hace un paso a la vez.

A mis hermanos Omar Alejando y Gerardo Antonio por su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento y por haberme dado el apoyo para desarrollarme profesionalmente.

A mi novia por apoyarme en todo momento por mis decisiones y enfrentar juntos las adversidades que se nos presentaron y presentaran. Gracias por estar presente en mi vida.

A todos GRACIAS

Resumen

Los jales de El Oro-Tlapujahua han sido motivo de diversas investigaciones, tanto de carácter mineralógico como metalúrgico. La mineralogía reportada por De La Teja (1998), parece ser la más acorde con los resultados que se observan bajo procedimientos estándares de concentración-extracción, De La Teja menciona que la mineralización en el distrito está relacionada a una serie de sulfuros polimetálicos, sulfosales auríferas y argentíferas, oro y plata nativos, así como a un conjunto de seleniuros y telururos raros de plata y oro, los cuales quedan contenidos en una matriz de cuarzo y calcita. De manera general los jales presentan un tamaño fino, los tenores de metales preciosos los hacen pertinentes de considerar: 4.10 g Au/Ton y 75-99 g Ag/Ton.

La concentración por flotación pudiera ser una alternativa que permitiera concentrar los valores de metales preciosos, no obstante, debido a la íntima relación entre las especies de metálicas o de valor y la ganga, las recuperaciones y grado de concentrado sean bajos, la introducción de un modificador y una segunda etapa de limpia es muy probable permitan obtener un concentrado mayor de 50 g Au/Ton. La concentración gravimétrica en K-nelson, aún a velocidades de 120g's y 140g's (2000 y 2150 min⁻¹, respectivamente) no muestran concentración del material; los grados de alimentación y concentrados son prácticamente iguales. La cianuración, tanto a concentraciones normales como a altas de cianuro de sodio sólo recuperan menos del 30.0% del oro. Los pre-tratamientos de tostación a 650 °C y oxidación química con hipoclorito de sodio en medio ácido, conducen a recuperaciones aceptables, 82% y 65% Au, respectivamente. En México, la molienda fina sigue siendo la única alternativa para promover la liberación de los valores de oro incluidos en sulfuros y cuarzo, no obstante, actualmente, la doble refractariedad que presentan algunas menas, p.e. inclusión de Au en sulfuros + materia carbonosa activa, obligan a considerar alternativas que conduzcan a un adecuado tratamiento y mejor aprovechamiento de éstas.

Abstract

The El Oro-Tlapujahua tails have been the subject of several investigations, both mineralogical and metallurgical. The mineralogical report by De La Teja (1998), seems to be the one most consistent with the results observed under standard concentration-extraction procedures. De La Teja mentions that the mineralization in the district is related to a series of polymetallic sulfides, sulfurous auriferous and argentiferous native gold and silver species, as well as a set of rare selenides and tellurides of silver and gold, which are contained in a matrix of quartz and calcite. In general, the tailings present a fine size; d80 = 80 microns, precious metal content in the material makes them relevant to consider, 4.10 g Au / Ton and 75-99 g Ag / Ton.

Flotation could be an alternative that would allow concentrating the values of precious metals, however, due to the intimate relationship between the metallic or value species and the gangue, recoveries and degree of concentrate are low, introduction of a modifier agent and a second cleaner stage is very likely to allow concentration greater than 50 g Au / Ton. The gravimetric concentration in Knelson, even at speeds of 120g's and 140g's (2000 and 2150 min-1) do not show upgrade the material; grade of the feed and concentrate is practically the same. Cyanidation, both at normal and high concentrations of sodium cyanide, only recover less than 30.0% of gold. Roasting pretreatment at 650 °C and chemical oxidation with sodium hypochlorite in acid medium, lead to acceptable recoveries, 82% and 65% Au, respectively. Fine grinding remains as the only alternative to release of gold values included in sulfides and quartz, however, currently, the double refractoriness that some ores present, e.g. inclusion of Au in sulfides + active carbonaceous matter, require considering alternatives that lead to adequate treatment and better use of these natural resources.

Contenido

	Pág. No
Capítulo 1: Introducción	1
Introducción	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Campo y Alcance de Estudio	6
1.3 Justificación del Estudio	8
1.4 Objetivos de la investigación	9
1.5 Hipótesis	9
1.6 Organización de Tesis	10
Capítulo 2: Consideraciones Teóricas De Menas Refractarias	11
2.1 Concepto y Descripción de Refractariedad	11
2.2 Clasificación de las Menas Refractarias	11
2.2.1 Clasificación de los Minerales de Telururos de Oro	13
2.3 Pretratamiento para Minerales Refractarios Telururos	14
2.3.1 Oxidación a Alta Temperatura (Tostación)	15
2.3.2 Oxidación a Alta Presión	17
2.3.3 Oxidación Biológica	20
2.3.4 Oxidación Química	22
2.3.5 Oxidación con Ozono	24
2.4 Flotación de Menas de Metales Preciosos, Presentes como Telururos	
Capítulo 3: Experimentación	28
3.1 Equipo Experimental	28
3.1.1. Celdas de Flotación	28
3.1.2. Concentrador Centrifugo K-nelson	29
3.1.3 Tostación-Cianuración	30
3.1.4 Equipo Pruebas de Ozonización y Oxidación Química	30
3.2 Caracterización Mineralógica de Muestra	31
3.2.1 Caracterización Mineralógica Petrochemin	32
3.2.2 Caracterización Mineralógica Servicio Geológico Mexicano (SGM)	33
3.3 Reactivos	36
3.4.Procedimientos Experimentales	33
3.4.1 Flotación	33
3.4.2 Pruebas de Concentración Gravimétrica	38
3.4.3 Pruebas Tostación-Cianuración	39
3.4.4 Pruebas de Ozonización	42

	Pág. No
3.4.5 Pruebas de Oxidación Química	42
3.5 Análisis Gravimétrico, Vía Seca	42
Capítulo 4: Resultados de Pruebas	45
4.1 Flotación	45
4.2 Concentración Gravimétrica en K-nelson	49
4.3 Cianuración y Tostación-Cianuración	49
4.4 Pretratamientos Oxidativos-Cianuración	53
4.4.1 Ozonización-Cianuración	54
4.4.2 Oxidación Química NaClO-Cianuración	54
Capítulo 5: Discusión de Resultados	56
5.1 Flotación	56
5.2 Concentración Gravimétrica en K-nelson	59
5.3 Pretratamientos Oxidantes-Cianuración	63
5.3.1 Tostación-Cianuración	63
5.3.2 Pretratamientos Oxidantes-Cianuración	66
5.4 Conclusiones	66
5.5 Trabajo a Futuro	71
Bibliografía	72

Lista de Figuras

Figura No	Descripción	Pág. No
1.1	Diagrama Eh-pH del Te-H ₂ O, en la parte superior, potenciales de oxidantes-complejantes asociados con la extracción de metales preciosos (<i>Pourbaix, 1974, Lorösch, 2001</i>).	2
1.2	Imágenes de silvanita (Au, Ag)2Te4 y calcita sobre oro, depósito de Emperor, Fiji (https://www.mindat.org/loc-18851.html, 2018).	3
1.3	Principales yacimientos de oro y plata en el estado de Sonora los cuales presentan el problema de asociación con teluro (<i>Aguayo, Pérez et al., 1996</i>).	3
2.1	Opciones generales de proceso para pretratamiento en minerales refractarios (<i>La Brooy, Linge et al., 1994</i>).	12
2.2	Clasificación de los minerales refractarios de oro (Yannopoulus, 1991).	13
2.3	Diagramas de presiones parciales de SO ₂ -O ₂ a 600 °C para FeS ₂ y As ₂ O ₃ (<i>Roine, Lamberg et al., 2007</i>).	16

Figura No	Descripción	Pág. No
2.4	La velocidad de oxidación en una autoclave se ve afectada por el tipo de mineral y tiempo de tratamiento (<i>D. R. Weir, 1986</i>).	19
2.5	Diagrama de flujo para el tratamiento de la mena refractaria Aphrodite, incluye como operaciones unitarias: flotación, autoclave, LCCD y CIL <i>(Connelly, 2014).</i>	20
2.6	Diagrama de distribución de las especies de cloro en el agua a 25°C (Marsden and House, 2009).	23
2.7	Diagrama Eh-pH para el sistema S-Fe en condiciones estándar a 25 ° C (<i>Carrillo-Pedroza, Soria-Aguilar et al., 2012</i>).	24
2.8	Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-Fe en condiciones estándar a 25 ° C (<i>Carrillo-Pedroza, Soria-Aguilar et al., 2012</i>).	25
2.9	Efecto del tipo de colector en la curva de recuperación de tiempo para la flotación de teluro en las condiciones de 50 g/Ton de colector, 20 g/Ton de Teric 401, 100 g/Ton de sulfato de cobre y pH 8.0 (<i>Yan and Hariyasa, 1997</i>).	26
2.10	Efecto del pH en la recuperación en el infinito de telurio, bajo las condiciones de 50 g/Ton de colector (PAX o AF211), 20 g/Ton de Teric-401, <u>100 g/Ton de sulfato de cobre</u> (<i>Yan and Hariyasa, 1997</i>).	26
3.1	Celdas de flotación Denver 12-A: a) para primarios y agotativos y b) para limpias y separación de concentrados.	28
3.2	Detalles y esquemas del concentrador gravimétrico K-Nelson, modelo KC-MD3, de laboratorio, capacidad 10 kg.	29
3.3	Fotografías de mufla sin y con crisoles cargados.	30
3.4	Frascos de cianuración dinámica sobre mesa de rodillos	30
3.5	(a) Sistema de ozonización y (b) cianuración de sólidos ozonizados por 24 h.	31
3.6	Sistema para oxidación química usando hipoclorito de sodio (Gómez, 2016).	31
3.7	(a) Partícula de Oro Nativo de 12 micras en forma Incluida dentro del Cuarzo de un tamaño de 70 micras y (b) partícula de Cuarzo de un tamaño de 60 micras mostrando una Inclusión de Oro Nativo de 10 micras (<i>Alvarez, 2018</i>).	33
3.8	Esquema mostrando etapas y condiciones de pruebas de flotación de laboratorio, tipo abierta; colectores Aerophina y MaxGold.	36
3.9	Diagrama de flujo de pruebas de cinética de flotación (Prieto and Elorza, 2013).	37
3.10	Diagramas de flujo básicos para pruebas de concentración gravimétrica usando K-nelson de laboratorio (<i>Laplante</i> , 2000).	38
3.11	Secuencia para la colección del concentrado de oro colectado (<i>Lapante</i> , 2000).	39
3.12	Procedimiento estándar de pruebas de cianuración (Suárez, 2006).	41

Figura No	Descripción	Pág. No
3.13	Arreglo experimental de un GAA (Tickner, Ganly et al., 2017).	44
4.1	Diagrama de flujo del proceso de flotación de la segunda prueba de 1.1 kg, adicionando colector MaxGold, promotor A-404, AEROFROTH-70, CuSO ₄ .	46
4.2	Diagrama de flujo de la prueba de flotación estándar definida para los jales del Monte de San Nicolás (<i>Suárez, 2017; Islas and Elorza, 2018</i>).	48
4.3	Difractogramas de los jales de El Oro (a) antes de pretratamiento y (b) después de 24 horas de pretratamiento a 650 °C.	51
4.4	Cinética de disolución de muestra de oro pre-tratada por oxidación a alta temperatura (650 °C) por 24 horas: 0.50% NaCN, 42% de sólidos, pH 13.0 y 25 °C.	52
4.5	Recuperaciones de oro-plata sobre muestras tostadas por diferentes tiempos, seguidas de 24 horas de cianuración: 42% de sólidos, [NaCN] 0.30%, 9 kg Cal/Ton y 24 horas de cianuración.	53
5.1	Estructura química de los promotores A-31 y A-25 (Bulatovic, 2007; Solvay, 2010).	57
5.2	Reacción para producir el promotor A-404 y su estructura química (Bulatovic, 2007; Solvay, 2010).	58
5.3	Estructura química de las aerophinas (Bulatovic, 2007; Solvay, 2010).	58
5.4	Movimiento de partículas en función de la fuerza de ascenso y centrífuga sobre ellas (<i>Soto, 2012</i>).	61
5.5	(a) Partícula de cuarzo de un tamaño de 60 micras mostrando una inclusión de oro nativo de 10 micras y, (b) Microfotografía mostrando una partícula de plata nativa de 10 micras en forma Incluida dentro del Cuarzo de un tamaño de 120 micras (<i>Alvarez, 2018</i>).	62
5.6	Ventanas o zonas de separación entre especies con base a sus diferencias de densidades y forma, determinadas a partir de las relaciones de Dietrich (<i>Gupta and Yan, 2006</i>).	62
5.7	Recuperaciones de oro y plata de los jales de El Oro, tostando por diferentes tiempos, seguido de cianuración por 24 horas: 0.30% NaCN, 42% w/w, 10.0 kg Cal/Ton, 300 gramos de muestra.	64
5.8	Diagrama de tratamiento de la planta Carlin, Newmont (Baron, Choi et al., 2016).	65
5.9	Resultados de la concentración por flotación, usando un esquema de concentración para metales preciosos.	67
5.10	Resultados de concentración gravimétrica, baja caída de presión de agua lavado y velocidad rotacional máxima 2 150 rpm (140 g's).	67

Figura No	Descripción	Pág. No
5.11	Variación de la densidad de una partícula de una partícula de cuarzo de 10 micras de cuarzo, al ir considerando la asociación de partículas de telururo de oro de diferente diámetro.	68
5.12	Diagrama Eh-pH del telururo de oro; calaverita (AuTe2), y compuestos relacionados (<i>Jayasekera et al., 1996</i>).	69
5.13	Representación de la disolución de AuTe2, en medio ácido (<i>Crundwell, 2013</i>).	69
5.14	Representación de la oxidación del AuTe2, en medio básico seguido de cianuración (Crundwell, 2013).	71
5.15	(a) Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Au-Cl ⁻ -H ₂ O a 25° C incluyendo algunos equilibrios entre cloro y agua: $[Au(III)]=10-2$ M; $[Cl-]=2$ M; $pCl_2=0.1$ atm; $[HClO-]=[Cl-]=6 \times 10-3$ M; $pO2=pH2=1$ atm Diagrama Eh-pH del telururo de oro; calaverita (AuTe ₂), y compuestos relacionados (<i>Marsden and House, 2006</i>).	67

Lista de Tablas

Tabla No	Descripción	Pág. No
1.1	Principales minerales de oro/plata-teluro y su contenido en oro (Marsden and House, 2006).	1
1.2	Minerales de oro, su composición, contenido de oro y propiedades de flotación (<i>Fuerstenau y col., 2007</i>).	4
2.1	Clasificación de minerales refractarios (La Brooy, Linge et al., 1994).	12
2.2	Clasificación de los minerales refractarios de oro (Yannopoulos, 1991).	13
2.3	Propiedades físicas y ubicación del depósito de minerales principales de telururos de oro (<i>P.Korbel and M.Novak, 1999</i>).	14
2.4	Colectores y espumadores comúnmente utilizados para la flotación de telururos de oro (<i>Zhang, Zhang et al., 2010</i>).	27
3.1	Asociaciones del oro y plata, y sus porcentajes de liberación (Alvarez, 2018).	32
3.2	Clasificación metalogenética de las fases minerales opacas contenidas en los jales (<i>De-La-Teja, 1999</i>).	35
3.3	Mineralogía y análisis químicos elementales sobre diferentes muestras de jales, del distrito de El Oro (<i>De-La-Teja</i> , 1999).	35
3.4	Reactivos utilizados durante estudio-experimentación.	36
3.5	Condiciones de tostación de telururos.	40
3.6	Cargas de fundentes para algunos tipos de menas (Haffy, Riley et al., 1965)	43

Tabla No	Descripción	Pág. No
4.1	Distribución de tamaño de partícula de muestra problema.	45
4.2	Leyes y distribuciones de oro y plata en cada fracción del material de jales de El Oro México, e ilustración de resultados en forma gráfica.	46
4.3	Recuperaciones de oro y plata obtenidas en prueba de flotación-1.	47
4.4	Recuperaciones de oro y plata obtenidas en prueba de flotación-2.	47
4.5	Recuperación acumulada de oro-plata a pH de 5, valores de R y K.	47
4.6	Resultados de concentración por flotación con base a mejor prueba de los jales del Monte de San Nicolás (Islas and Elorza, 2018).	48
4.7	Resultados de la prueba de concentración gravimétrica en K-nelson.	49
4.8	Análisis químico composicional por fluorescencia sobre un 1 gramo de muestra de jales de El Oro México, tamaño muestra 100% @ -74 μ m.	49
4.9	Resultados de prueba de cianuración, leyes en sólidos por vía seca y concentraciones en solución por absorción atómica.	50
4.10	Resultados de la prueba de cianuración con 2.0% NaCN en solución.	51
4.11	Resultados de la prueba de tostación, subsecuentemente lixiviada en solución de cianuro, los análisis en sólidos fueron realizados por vía seca.	51
4.12	Análisis químicos y recuperaciones de pruebas tostación por diferentes tiempos, seguidas de cianuración.	52
4.13	Resultados pre-tratamiento con ozono seguido de cianuración: Ozonización 2 horas, flujo de 1 L O_2 /min y $[O_3]$ de 0.02 g/L.	54
4.14	Resultados de oxidación química con hipoclorito de sodio (NaClO) seguida de 24 horas de cianuración; 0.30% NaCN, 42% Sólidos w/w y pH de 11.	55
5.1	Condiciones y resultados de prueba de la concentración de los jales de El Oro, México.	59
5.2	Resultados de concentración gravimétrica en K-nelson, velocidad variable.	61
5.3	Resultados de prueba de cianuración, leyes en sólidos por vía seca y concentraciones en solución por absorción atómica: 0.20 % NaCN, 42 % de sólidos, pH 12.0-12.5, 28 °C, 96 horas y 500 gramos de mineral.	63
5.4	Resultados de la prueba de cianuración con 2.0% NaCN en solución: 2.00 % NaCN, [O ₂] 10 cm ³ /min, 42 % de sólidos, pH 12.0-12.5, 28 °C, 96 horas y 220 gramos de mineral.	63

Tabla No	Descripción	Pág. No
5.5	Resultados de prueba de oxidación con NaClO por dos horas, seguido de cianuración.	66
5.6	Datos termodinámicos de las especies de oro, telururo de oro y relacionadas.	70

Introducción

Tradicionalmente México ha sido un país productor de oro y plata, en el que están en continua expansión y construcción plantas para la recuperación de estos metales. Actualmente dentro de los yacimientos existentes en México se han venido detectando cambios en la mineralización de éstos, sobresaliendo, presencia de minerales como: óxidos de cobre (malaquita, azurita); materia carbonosa de alta actividad pre-robadora, y telururos de oro y/o de plata. Todos ellos, en menor o mayor medida, complican el proceso de extracción.

En relación con telururos de oro y plata, la región de Sonora se caracteriza por ser una zona rica en estos, con más de 30 especies registradas. Es conocido el hecho de que las menas que contienen telururos de oro son difíciles de procesar por el método de cianuración, y existe gran controversia en cuanto a la causa real que origina la dificultad de lixiviación con cianuro para estas especies (*Aguayo, Pérez et al., 1996*). La recuperación de metales preciosos a partir de telururos siempre ha causado problemas y los resultados de investigaciones reportadas son algunas veces contradictorios en cuanto al pretratamiento que se debe seguir para su recuperación (*Ellis, 2005*). Hoy en día se consideran no recuperables o refractarios a la cianuración, y no se están procesando. Los telururos tienen importancia debido al alto contenido de oro que poseen. Hay diferentes telururos, siendo los más importantes los listados en la Tabla-1.1.

Mineral	Fórmula	Sistema cristalino	Contenido Au, %
Calaverita	AuTe ₂	Monoclínico	39.2-42.8
Krennerita	AuTe ₂	Ortorrómbico	30.7-43.9
Silvanita	$(Au, Ag)_2Te_4$	Monoclínico	24.2-29.9
Montbrayita	Au ₂ Te ₃	Triclínico	38.6-44.3
Petzita	Ag ₃ AuTe ₂	Cubico	19.0-25.2
Hessita	Ag ₂ Te	Cubico	4.7% como impureza

Tabla 1.1- Principales minerales de oro/plata-teluro y su contenido en oro (*Marsden and House, 2006*).

Los telururos de metales preciosos, como el oro, son densos (7.5 a 9.5 Ton/m³) y con porcentajes importantes de oro y plata. Generalmente los yacimientos que contienen telururos también contienen oro nativo, así como telururos de otros metales, lo cual hace más complicado el tratamiento (*Marsden and House, 2006*). En general los telururos se disuelven en soluciones alcalinas de cianuro, mucho más lentamente que el oro y plata metálicos siguiendo un mecanismo que no ha sido del todo estudiado. El telurio no forma complejos estables con cianuro, además, como el oro, es un metal relativamente noble. El diagrama de E_h-pH de Te-H₂O, véase Figura 1, muestra que el teluro podría ser oxidado a ion telurato ácido (HTeO₄⁻) o ion telurato (TeO₄²⁻), este último soluble en medios básico. No obstante, en ambos casos, los potenciales de oxidación requeridos para oxidar el metal a estos iones solubles son altos, de manera que el oxígeno, con su moderado poder oxidante (+ 0.25 Voltios, en medio básicos) no es capaz de oxidarlo, y sí lo hace, lo hará lentamente. En medio ácido o neutros, el uso de oxidantes fuertes formara óxidos, v.g. TeO₂, óxido teluroso anhidro o TeO₃.3H₂O ácido ortotelúrico hidratado, pasivándose las superficies.



Figura 1.1- Diagrama Eh-pH del Te-H2O, en la parte superior, potenciales de oxidantescomplejantes asociados con la extracción de metales preciosos (*Pourbaix, 1974; Lorösch, 2001*).

Hoy en día, al profundizar los yacimientos, los telururos de oro y plata han empezado a aparecer con mayor frecuencia y en mayor cantidad, al mismo tiempo aquellos beneficiados normalmente les ocurre lo contrario, es así que estos van adquiriendo importancia y podrían llegar a representar una proporción significativa de las reversas de oro (*Adams, 2005*).

1.1 Antecedentes

En la actualidad, algunos países que empiezan a afrontar el problema de presencia de telururos lo son aquellos que están extrayendo sus menas de sitios cada vez más profundos, p.e. Fiji (depósitos Emperor y Tuvatu); en Europa la zona de los Alpes y los Balcanes, en los Estados Unidos en Colorado, en Asia Central, China, Ucrania y en diversas zonas de Canadá (*Ellis, 2005*). En México, durante más de 50 años la única localización conocida de minerales de telururo fue la mina La Bambolla, en las inmediaciones del poblado de Moctezuma, Sonora. En 1989 se registró la segunda localización en el yacimiento de San Francisco, 145 km al norte de Hermosillo, Sonora México (*Aguayo, Pérez et al., 1996*).



Figura 1.2.- Imágenes de silvanita (Au, Ag)₂Te₄ y calcita sobre oro, depósito de Emperor, Fiji (*https://www.mindat.org/loc-18851.html, 2018*).

La exploración minera por parte de organismos gubernamentales (Servicio Geológico Mexicano, SGS), ha permitido identificar otros yacimientos que presentan especies de telururos de distintos tipos en varios distritos mineros de los estados de Chihuahua, Baja California, San Luis Potosí, Zacatecas y el estado de México; también se señala su ocurrencia en Michoacán, Guanajuato, entre otros *(Ostrooumov and Bustamante, 2012)*. La Figura 1.3 muestra los yacimientos en el estado de Sonora de metales preciosos que contienen telururos, siendo este estado el mayor productor de oro en México. Se puede considerar que los tres principales yacimientos en México de oro/plata asociados al telurio son los de La Bambolla, San Francisco y Mulatos.



Figura 1.3. Principales yacimientos de oro y plata en el estado de Sonora los cuales presentan el problema de asociación con teluro (*Aguayo, Pérez et al., 1996*).

El teluro es un elemento escaso, pero con un espectro amplio de aplicaciones. Su producción está limitada a la obtenida por el tratamiento de los lodos electrolíticos de las refinerías de cobre. De las fuentes alternativas de teluro, los telururos de metales preciosos son atractivos por la asociación natural de estos dos elementos, con la posibilidad de obtener el teluro como subproducto.

Con relación a los metales preciosos, el método más utilizado en el mundo durante más de un siglo para su extracción lo ha sido la cianuración, el proceso consiste en poner en contacto el mineral molido con una solución diluida de cianuro en un pH alrededor de 11. El cianuro disuelve los valores de oro y plata presentes en la mena, una vez disueltos, estos metales son recuperados por electrolisis, adsorción con carbón activado (principalmente oro en solución) o por cementación con polvo de zinc (soluciones con relaciones Ag:Au \geq 50-70:1). El sistema de cianuración ha prevalecido por su sencillez y eficacia, no obstante, las asociaciones con óxidos de cobre, materia carbonosa, especies de teluro confieren a las menas de metales preciosos menor o mayor dificultad de disolución en el sistema cianuro, dificultad que es conocida como refractariedad. La refractariedad es un término usado para describir la dificultad al ser tratados ciertos minerales por métodos convencionales, esta dificultad se presenta por diversas causas. Las recuperaciones de una mena refractaria suelen ser menores a 80%, pudiendo alcanzar valores tan bajos como 10%. Los telururos de oro y plata: buckhornita (AuPb₂BiTe₂Se₃), calaverita (AuTe₂), kostovita (CuAuTe₄), krennerita (AuTe₂), petzita (Ag₃AuTe₂), entre otros son notablemente refractarios. Cuando existe oro nativo libre en estos depósitos, éste puede ser recuperado en menos de 24 horas a un pH de 9.5 y una concentración de cianuro 0.10%, contrariamente los telururos requieren de altas concentraciones de cianuro (2%), pH's de 12.5 y hasta 96 horas de lixiviación, bajo estas condiciones será posible recuperar arriba del 90% de hessita y petzita, la calaverita es muy refractaria a la cianuración (Spry, Chryssoulis et al., 2004).

La información obtenida de las técnicas micro-analíticas de hoy en día, permite evaluar la naturaleza de la especiación de oro en las soluciones fluidas mineralizantes. No obstante, persiste el debate de si los teluros de oro se forman de soluciones complejas teluro-oro, p.e. Fe(SAs)-Au(HTe), Fe(SAs)-Au₂Te o si el teluro es conducido en la fase gaseosa $Te_{2(g)}$ y H₂Te_(g) y subsecuentemente condensa con los metales preciosos en aguas con cloruro. Los telururos aunque no son solubles en medios con cianuro, poseen flotabilidad natural de ahí que puedan ser concentrados usando sólo un espumante, la Tabla 1.2 resume las condiciones de concentración por flotación de oro nativo, electrum, telururos, minerales menores, sulfuros auríferos y otros minerales.

Tabla 1.2 Minerales de oro, su composición, con	ntenido de oro y propiedades de flotación
(Woodcock, Sparrow et al., 2007).	

Mineral	Composición Nominal	Contenido nominal de oro, W%	Colectores para flotación y otras condiciones.	Depresores y otras condiciones.
Metales				
Oro nativo	(Au, Ag, Cu)	80-99.9	Colectores: Xantatos o ditiofosfatos.	
Electrum	(Au, Ag)	35-70	Espumantes: MIBC o Aerofroth 65	Depresores: CaO NaCN, Na ₂ S

Amalgama Nativa		Variable	pH 8-9 con carbonato de sodio. Activadores: CuSO ₄ , SO ₂	
Telururos				
Calaverita	AuTe ₂	43.6		
Kennerita	Au ₄ AgTe ₁₆	26.8		
Sylvanita	AuAgTe ₄	24.2		
Montbroyita	Au ₂ Te ₃	50.7	Sólo espumante, pH 8-9	Depresores: CaO, NaCN.
Petzita	Ag ₃ AuTe ₂	25.4		
Nagyagita	Au (Pb,Sb,Fe) ₈ (S,Te) ₁₁	Variable		
Kostovita	CuAuTe ₄	25.6		
Minerales Meno	res			
Auroestibita	AuSb ₂	44.7		
Aurocuprita	AuCu ₃	50.8	No se sabe muy bien, pero los Xantatos y el MIBC a pH 8 es probable que se efectivo.	No se conoce con claridad.
Maldonita	Au ₂ Bi	65.3		
Sulfuros Aurífer	OS			
Pirita	FeS ₂	Variable	Colectores: Xantatos o ditiofosfatos.	
Arsenopirita	FeAsS	Variable		
Calcopirita	CuFeS ₂	Variable	Espumantes: MIBC o Aerofroth 65	Depresores: NaCN
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	Variable		
Covelita	CuS	Variable	pH 10 con cal	
Calcocita	Cu ₂ S	Variable		
Estibina	Sb ₂ S ₃	Variable		
Otros Minerales				
Agregados Carbonáceos	(C, Au)	Variables	Flotación natural	No se conoce

Los resultados muestran que los procedimientos de concentración por flotación son mucho más fáciles para los telururos, por lo general el proceso de cianuración debe ser precedido por una etapa de oxidación a fin de alcanzar altas recuperaciones de oro. Hoy día la tostación sería una opción simple de tratamiento, no obstante, es un método no amigable ambientalmente hablando; además de alto costo. En el caso particular de los telururos de oro se recomienda flotarlos como un concentrado de sulfuros-telururos; aunque se sugiere sólo usar espumante, es recomendable agregar un colector, posteriormente tostar en lecho fluidizado y la calcina resultante lixiviarla en cianuro recuperando los valores en un proceso de carbón en pulpa (CIP).

Los minerales de telururos de oro, plata y oro-plata disuelven más lentamente que el oro nativo, lo que resulta en bajas eficiencias de extracción. Así mismo, pruebas de disolución sobre calaverita (AuTe₂) y silvanita (AuAg)Te₂ sintéticas, muestran bajas recuperaciones de oro. Jayasekera y col., estudiaron la disolución electroquímica de calaverita en medios ácidos y básicos definiendo que la baja disolución es debida a la pasivación por H₂TeO₃, que protege a la superficie mineral de una oxidación posterior, esta película se supone disuelve a altos pH's (*Jayasekera, Avraamides et al., 1996*).

$$AuTe_{2(s)} + CN^{-} + OH^{-} \rightarrow Au(CN)^{2-} + 2H_2TeO_{3(s)} + 7e^{-}$$
 (1.1)

$$H_2 \text{TeO}_{3(s)} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$$
(1.2)

En base a las reacciones mostradas en las ecuación 1.1 y 1.2 se asume que esta película pasivante puede disolver a altos pH (*Zhang, Zhang et al., 2010*). Para optimizar la disolución de telururos de oro, se recomienda el mantener un pH mayor a 12, adicionar nitrato de plomo y mantener altas concentraciones de oxígeno disuelto, sin embargo, en algunos casos no responden de manera favorable a estas condiciones y es necesario un pretratamiento de cloración o tostación como un proceso de oxidación (*Marsden and House, 2006*); en el caso de tostación, cuando el telururo de oro es calentado en aire a 500°C, esta asociación se rompe produciendo dióxido de teluro y oro metálico, mientras que a temperaturas mayores a 800°c el dióxido producido se sublima (*Ellis, 2005*).En general puede observarse que la extracción de oro en los que éste se encuentra en la forma de telururos es variable, pero baja. Por lo que es conveniente profundizar en la química de su disolución.

1.2 Campo y Alcance de Estudio

Los fundamentos metalúrgicos asociados con este estudio están relacionados a los procesos de extracción y disolución hidrometalúrgicos. Clasificándose dentro de la categoría de los sistemas heterogéneos, específicamente sistemas sólido-líquido. Los cuales pueden incluir disolución de metales puros y disolución de minerales de sus menas, pudiendo envolver la oxidación y/o reducción de especies iónicas sobre una superficie sólida. La recuperación de especies minerales de las menas que los contienen usando disoluciones acuosas, alta temperatura o electricidad, pertenece al campo de la metalurgia extractiva, la que a su vez se divide en tres grandes campos hidrometalurgia, pirometalurgia y electrometalurgia. Los dos primeros son los más ampliamente usados para extraer minerales de sus menas, mientras que el tercero, por su alto costo, es complementario de los primeros o bien es usado para producir metales de alto grado (Sohn and Wadsworth, 1979; Osseo-Asare and Miller, 1982; Habashi, 1999).

Tanto la hidrometalurgia, la pirometalurgia y electrometalurgia son ramas de la metalurgia extractiva, cuyos principios teóricos y viabilidad técnica se encuentran bien sustentados y documentadas. La termodinámica de los procesos hidrometalúrgicos se suele describir en términos de la *química de soluciones y diagramas de Pourbaix*. Si bien es cierto que existen limitantes con respecto a la suficiencia y exactitud de datos termodinámicos, la química de soluciones, la cual posibilita: elaborar diagramas de especiación; plantear y resolver equilibrios químicos complejos de los sistemas; considerar no-idealidad de las soluciones, permite tener

panoramas de los sistemas hidrometalúrgicos muy apegados a la realidad, previendo posibles interferencias o precipitaciones (*Papangelakis*, 2014). Por su parte, los diagramas de Pourbaix, al definir las posibles fases presentes en los sistemas sólido-líquido en términos de las variables E_h y pH, permiten establecer las condiciones necesarias para oxidar o reducir especies. Así, en resumen, la aplicación de la termodinámica en la metalurgia extractiva, es una herramienta esencial en el diseño y desarrollo de los procesos (*Papangelakis*, 2014).

Otro elemento esencial que sustenta los procesos extractivos, es el cinético, este al proporcionar la velocidad a la que se suceden la reacciones, es quizá de mayor relevancia en el desarrollo de los procesos, ya que incide en la economía, y por ende determina la viabilidad técnica o aplicación industrial. El mecanismo y velocidad a la que se desarrollan los procesos extractivos son determinantes para su implementación, de éstos, los hidrometalúrgicos, por lo general se asocian a velocidades que van desde rápidas a lentas, dependiendo ello de las especies minerales a disolver. Contrariamente, los procesos pirometalúrgicos, dadas las altas temperaturas a las que son realizados, se asocian a altas velocidades, por lo que raramente están limitados por velocidad. La cinética de los sistemas hidrometalúrgicos suele estudiarse usando metodologías bien establecidas, a las que casi siempre se asocia el modelo del núcleo sin reaccionar. La definición de la velocidad de reacción y el mecanismo controlante del sistema, permite establecer las condiciones bajo las que se obtendrá la mayor velocidad.

El método tradicional para recuperar oro y plata de sus menas es su lixiviación en disoluciones con cianuro. La cianuración se ha usado por mucho tiempo, ya que, desde su introducción en 1887 dio buenos resultados. No obstante, hoy en día se presentan diversos problemas alrededor del mundo para recuperar estos metales preciosos por cianuración directa. Entre algunos de los principales problemas se tienen: falta de liberación u oclusión en sulfuros minerales (pirita, arsenopirita, pirrotita, etc.); presencia de materia carbonosa de fuerte actividad prerrobadora; intima asociación a sulfuros cianicidas y consumidores de oxígeno (estibinita y arsenopirita); asociación a óxidos de cobre y telururos de oro y/o plata. La presencia de minerales de telururos en estos depósitos es causa de gran refractariedad, problema que se debe estudiar a fondo para una mayor compresión de la mineralogía y refractariedad de estas especies minerales. Identificar las causas de refractariedad y la mineralogía de estas menas resulta indispensable, ya que ello ayudará a proponer procesos que permitan mejorar su recuperación. Las actuales técnicas de caracterización, como: análisis por espectrometría de fluorescencia, rayos-X, difracción de rayos-X, espectroscopia Raman, emisión atómica por plasma (ICP), entre otras, serán herramientas que permitirán-facilitarán establecer las limitaciones y ventajas de los procesamientos/opciones.

La química de disolución del proceso de cianuración, con más de 100 años de uso, es un método que ha sido extensamente estudiado y sus mecanismos se encuentran bien establecidos (*Reynolds, 1945; Habashi, 1966; Habashi, 1967; Hedley and Tabachnick, 1968; Habashi, 1987; Haque, 1992*). Pese a que, hoy día, la extracción con cianuro es motivo de una gran preocupación ambiental, continúa siendo un proceso ampliamente usado debido a la disminución del grado de los depósitos, necesidad de procesar grandes tonelajes y el aumento en la complejidad de la mineralogía.

$$4 \operatorname{Au}^{\circ} + 8 \operatorname{NaCN} + O_2 + 2 \operatorname{H}_2 O \rightarrow 4 \operatorname{NaAu}(\operatorname{CN})_2 + 4 \operatorname{NaOH}$$
(1.3)

Si bien la química del proceso no ha cambiado, ecuación (1.3), el gran desarrollo tecnológico en todos los campos de las ciencias, ha enfocado la investigación al a la construcción y mejora de equipos y optimización de la adición de reactivos, teniéndose así: Isamill, el cual permite liberar el oro finamente diseminado en sulfuros para su posterior cianuración; equipos para titulación en línea de cianuro, lo que ha conlleva a una mejora en su control y dosificación; introducción de oxígeno líquido y equipos de inyección, que se ha traducido en una mejoría de las condiciones de oxidación de los sistemas y con ello mayores velocidades (*Deschenes, 2016*). En los sistemas como la cianuración, que dependen de la transferencia de masa de oxígeno (TMO, o OTR en inglés), esta última frecuentemente es el paso controlante de la velocidad de la reacción de disolución, el uso de oxígeno líquido en los tanques de lixiviación y en las operaciones de oxidación de cianuro, muestran mejores eficiencias que usando oxígeno gaseoso, lo que quizá sea debido a que el coeficiente de transferencia de masa de líquido-líquido es mayor que el correspondiente gas-líquido (*Baxter, 2014*).

Aunque más recientes, los métodos de extracción a alta/baja presión, también han sido ampliamente estudiados y sus principios y aplicabilidad a un sin número de materiales se halla bien demostrada (*Weir and Berezowsky, 1984; Demopoulos and Papangelakis, 1990; Mason, O'Kane et al., 1990; Yannopoulus, 1991; Rojo and Garrido, 2001; Hiskey, 2014)*. Las alternativas de alta presión-temperatura en el tratamiento de menas de oro se ha incrementado como resultado de que las reservas restantes de este son refractarias, siendo necesario repensar en métodos que apliquen a este tipo de menas, al mismo tiempo que se consideren los aspectos económico y **ambiental** (*Connelly, 2014; Zaytsev, Fomenko et al., 2014*). En resumen podemos apuntar que los conceptos teóricos y fundamentos, relacionados a este estudio se encuentran bien documentados en la literatura (*Hiskey, 2014; Papangelakis, 2014*).

1.3 Justificación del Estudio

Si nuestra sociedad mantiene el presente estándar de vida, deberemos investigar y discernir el cómo aprovechar los depósitos de minerales no deseables o de difícil tratamiento, y asimismo incrementar el reciclaje de metales. Todo esto deberá ser conseguido sin pérdidas significativas en la eficiencia y considerando el menor daño o impacto al medio ambiente. Esto último será alcanzable sí y sólo sí nuevos conceptos para el procesamiento-extracción son introducidos.

La recuperación y aprovechamiento de los telururos de oro contenidos en materiales de mena o productos de procesos anteriores implica, primeramente, según párrafos anteriores, la concentración de estos por medios gravimétricos y flotación. Esta concentración es necesaria a fin de elevar el grado del producto, lo que luego permita o facilite la caracterización mineralógica de las especies de oro. Debido a la baja concentración que presenta el oro (1.8-7 gr/ton), su caracterización mineralógica es ardua y consumidora de tiempo, según Gasparrini su caracterización requiere de preparar-observar hasta 5 probetas (*Gasparrini, 1993*). En contraste, un concentrado en el que la ley de oro ha sido elevada a cifras de 230-2,500 g/ton facilitara la identificación y determinación de las relaciones texturales de las especies de telururos con las restantes. En resumen, la justificación de este estudio de concentración-extracción es resultado

de que, para un estudio fundamental: mecanismos de disolución, cinético, potencial Z, entre otros, se precisa de aislar o partir de productos en los que sólo se tenga una especie, desafortunadamente, tanto con los telururos de oro como con las especies de plata (más de 200) no es posible aislar una única especie, generalmente estas menas o materiales suelen presentar dos o más especies de metales preciosos.

1.4 Objetivos de la Investigación

Las menas de telururos de oro y/o plata se caracterizan por contener dos o más especies en diferentes composiciones y/o formas cristalográficas. Cada una de las cuales muestra diferentes grados de extracción, siendo la calaverita la que menor extracción o mayor refractariedad muestra. Si bien el tratamiento de estas menas de telururos se ha venido realizando, con cierto éxito, en localidades como: Colorado (USA), Vatukoula (Fiji), and Kalgoorlie (Western Australia), resulta necesario profundizar en el estudio y desarrollo de procesos/pretratamientos que permitan sobrepasar la naturaleza refractaria de los telururos, y pueda entonces mejorarse la recuperación de los metales preciosos.

Objetivo General.

Evaluar y establecer si el pretratamiento de oxidación ácida con ácido hipocloroso (generado a partir de hipoclorito de sodio) y ozonización permite una disolución de oro y plata bajo diversas condiciones de cianuración en un material con especies de telururos asociada con oro y plata (Au 4.01 g/Ton y, 149.00 g/Ton) del Oro Del oro México.

Particulares.

- 1. Definir las condiciones de tratamiento: tiempo de oxidación, cantidad de hipoclorito, temperatura de la oxidación.
- 2. Concentrar por flotación los materiales del Oro México para producir concentrados con mayor grado de oro, para un posterior tratamiento.
- 3. Prueba comparativa de pretratamiento de ozonación, oxidación química de nuestro material para una posterior cianuración.
- 4. Definir, a través de pruebas, menores tiempos de tostación como pretratamiento, seguido de cianuración estándar.

1.5 Hipótesis

Los telururos de oro, dada su hidrofobicidad natural pueden ser fácilmente concentrable por flotación, contrariamente, y a diferencia del oro nativo, exhiben bajas recuperaciones durante su cianuración directa ($\leq 20\%$), lo que demuestra su naturaleza refractaria. Como hipótesis de este trabajo se establece, primeramente, el aprovechar las características hidrofóbicas naturales de los telururos-seleniuros de oro y plata contenidos en los jales de El Oro, para concentrarlos por flotación y realizar su asertiva caracterización mineralógica y estudio fundamental de extracción. De manera paralela; sobre los jales sin concentrar, evaluar la posibilidad de recuperar los telururos-seleniuros de metales preciosos mediante pretratamientos oxidativos seguidos de cianuración. La fina diseminación propia de los granos de oro, aunado al hecho de

que los telururos (AuTe₂, calaverita); tanto en medio ácido como básico, en presencia de un agente oxidante, disuelven generando especies solubles de teluro y oro sólido, formarán un sinnúmero de islas de Au_(s), sobre las que la subsecuente el oxígeno-cianuro reaccionarán, recuperando los metales preciosos.

1.6 Organización de Tesis

En este primer capítulo denominado "introducción" se mencionan de manera general las fuentes de donde es obtenida la plata. Así mismo se describen en forma resumida algunos problemas asociados con su recuperación y los métodos de tratamiento según la naturaleza o elemento que es causa del problema. Las relaciones texturales o mineralogía de las menas de plata difieran ampliamente y en cierta forma determinan el proceso o procesos que llevan a la concentraciónrecuperación de cualquier metal. El alto precio de la plata de los últimos años, y agotamiento de menas de las que ésta puede ser fácilmente lixiviable a propiciado la explotación de menas de baja ley y refractarias. Los principios teóricos relacionados con el estudio en cuestión se encuentran bien establecidos, no obstante, las características particulares de cada mineral o mena impide que estos puedan ser totalmente generalizados. En el Capítulo 2 se revisan los aspectos teóricos relacionados con la mineralogía y los yacimientos de plata. El tercer capítulo incluye una revisión y exposición resumida de la físico-química de los procesos extractivos hidrometalúrgicos. En el capítulo cuatro se describen los sistemas experimentales y procedimientos usados durante el curso de esta primera parte de nuestra investigación. Finalmente, en el Capítulo 5 se resumen, analizan y discuten los resultados, asimismo se resumen las propuestas de trabajo futuro.

Consideraciones Teóricas Menas Refractarias

Las menas refractarias se presentan a medida que las minas se hacen más profundas y el mineral de oro de fácil tratamiento, poco a poco va siendo remplazando, por especies minerales de compleja composición y mineralogía, lo que suele conducir a bajas recuperaciones de oro bajo una cianuración convencional. Ello abre un campo de estudio e investigación de nuevas alternativas de pretratamiento-procesamiento para este tipo de minerales. Se estima que, la mayoría de los depósitos minerales de metales preciosos de fácil recuperación, también denominados "free-milling", son cada vez menores, siendo así que las operaciones mineras deberán adoptar nuevos procesos/tecnologías para el procesamiento de estas menas refractarias (*La Brooy, Linge et al., 1994; Connelly, 2014; Zaytsev, Fomenko et al., 2014*).

2.1 Concepto y Descripción de Refractariedad

Un mineral se considera refractario cuando la extracción del oro, mediante cianuración convencional es inferior al 80.0 %, inclusive después de una molienda fina. Las propiedades de refractariedad pueden ser debidas a: oclusión de las partículas de oro en minerales sulfurosos (p.e. pirita, arsenopirita, estibina, etc.), materiales de ganga silícea, encapsulación de oro en materiales refractarios como escoria, asociación de oro con telururos, presencia de materiales carbonosos (*Haque, 1992*).

Esta refractariedad de naturaleza física o primaria se debe a la imposibilidad de que el cianuro acceda a las partículas submicroscópicas de oro que están en la red cristalina de nuestro mineral.

2.2 Clasificación de las Menas Refractarias

Las principales formas bajo las que suele presentarse el oro en la naturaleza, principalmente, lo son el oro nativo, una serie de aleaciones de oro (la más importantes es una aleación de oroplata, conocida como electrum) y telururos. El electrum es una variedad de oro nativo que contiene 20% o más de plata, máximo 40%. No hay diferencia mineralógica importante entre el oro nativo y electrum; sus propiedades ópticas y cristalinas son similares. Otras aleaciones y telururos tienen propiedades y estructuras diferentes al electrum y son escasas. Los seleniuros de oro y algunos telururos alojados en minerales de sulfuro de cobre terminan en lodos durante el refinado electrolítico del cobre (*Yannopoulos, 1991*).

Desde el punto de vista de su tratamiento el oro se puede clasificar como; liberable por molienda, complejo y refractario. Los minerales pueden no responder a la cianuración convencional por tres razones:

- En minerales altamente refractarios, el oro puede encontrase ocluido en la matriz mineral, lo que evita que la solución de cianuro disuelva el oro.
- En minerales complejos, minerales cianicidas pueden consumir los reactivos debido a reacciones secundarias, haciendo insuficientes el cianuro y el oxígeno en la pulpa.

• Los componentes del mineral pueden adsorber o precipitar el complejo de cianuro oro disuelto; materia carbonácea y/o arcillas, de modo que los valores disueltos se pierden en los sólidos adsorbentes.

Algunos minerales pueden tener contribuciones de cada uno de estos factores, lo que influirá en la estrategia del procesamiento. La mineralogía del mineral determina el grado de refractariedad y puede clasificarse como se muestra en la Tabla 2.1. El oro puede bloquearse en el mineral huésped por (*La Brooy, Linge et al., 1994*);

- Bloqueo físico en sulfuros, óxidos, silicatos, etc.
- Bloqueo químico como aleaciones de oro o compuestos, p.e. Electrum, telururos de oro, etc.
- Sustitución del oro en la red de sulfuro, solución sólida de oro en arsenopirita. Pasivación de la superficie de oro debido a la formación de finas capas de óxidos secundarios de fierro.

Recuperación	Refractariedad
< 50 % recuperación	Alta
50-80 % recuperación	Moderada
80-90 % recuperación	Media
90-100 % recuperación	No refractaria

Tabla 2.1.- Clasificación de minerales refractarios (La Brooy, Linge et al., 1994).

La refractariedad puede estar asociada a la presencia de minerales conductores, tales como pirita, en cuyo caso se considera que la refractariedad es de naturaleza electroquímica (*Iglesias, Palencia et al., 1992*). Por lo que se requiere de un pretratamiento que disuelva el sulfuro, para dejar el oro disponible para una cianuración posterior. En Australia, la arsenopirita, la pirita y la calcopirita son los principales minerales de sulfuro primarios que bloquean el oro. Las opciones para procesar minerales refractarios son complejas y depende de gran medida de la mineralogía. Las opciones de pretratamientos para menas refractarias se ilustran en la Figura 2.1.



Figura 2.1.- Opciones generales de proceso para pretratamiento en minerales refractarios (*La Brooy, Linge et al., 1994*).

Las dos últimas condiciones de bloqueo provocarán la pérdida de oro por adsorción, Figura 2.2. Gasparrini (1983), señaló una amplia gama de telururos, los cuales exhiben diferentes solubilidades en las disoluciones de cianuro y algunos son insolubles (*Yannopoulos, 1991*).





2.2.1 Clasificación de los Minerales de Telururos de Oro

Se sabe que el oro se asocia comúnmente con el teluro. La coincidencia del teluro con metales nobles como el oro y la plata se atribuye a la naturaleza semimetálica del teluro. La composición varia significativamente en diferentes minerales de teluro. Los telururos de oro se pueden clasificar en seis grupos minerales: calaverita (AuTe₂), silvanita [(Ag, Au)₂Te₄], montroyita (AuSb)₂Te₃, krennerita (Au_{1-x} Ag_x)Te₂, petiza (Ag₃AuTe₂) y muthmannita (Ag,Au)Te₂. Las propiedades físicas y la ubicación de los depósitos de estos seis minerales son listados en Tabla

2.2. La calaverita es la asociación más simple y común de las especies de telururo de oro, siendo el mineral aurífero más común, aparte del oro nativo (*Zhang, Zhang et al., 2010*).

Mineral	Fórmula	Color	Gravedad especifica	Dureza (Escala Mohs)	Locación
Calaverita	AuTe ₂	Blanco plateado o amarillo cobrizo	9.10-9.30	2.5-3.0	Cripple Creek (Estados Unidos); Nagyag (Rumania); Kirkland Lake Gold District y Rouyn District (Canadá); Kalgoorlie (Australia).
Silvanita	(Ag, Au)2Te4	Gris acerado a gris-plata	8.20	1.5-2.0	Cripple Creek (Estados Unidos); Nagyag (Rumania); Bigstone Bay y Kirkland Lake Gold District (Canadá); Kalgoorlie (Australia), Vahatala (Fiji).
Montbrayita	(AuSb) ₂ Te ₃	Cremoso blanco a medio amarillo con blanco	9.94	2.5	RobbMontbray(Canadá); Enasen (Suecia); Changjin (China); Voronezhsky Massif (Rusia).
Krennerita	(Au _{1-x} ,Ag _x)Te ₂	Blanco plateado a amarillo negruzco	8.53	2.5	Sacarîmb, Nagyag y Szekerembe (Rumania).
Petzita	Ag ₃ AuTe ₂	Gris acero brillante a hierro negro	8.70-9.14	2.5	Kalgoorlie (Australia); Viti Levu (Fiji).
Muthmannita	(Ag, Au)Te ₂	Bronce pálido	11.04	2.5	Sacarîmb (Rumania).

Tabla 2.2.- Propiedades físicas y ubicación del depósito de minerales principales de telururos de oro *(Korvel and Novak, 1999).*

2.3 Pretratamiento para Minerales Refractarios Telururos

A diferencia del oro libre, los telururos de oro no disuelven rápidamente en las soluciones de cianuro alcalino convencional. Por lo tanto, se deben aplicar pretratamientos para poder descomponer la matriz u estructura del telururo de oro y así liberar el oro libre. Los métodos generales de procesamiento son: pretratamientos de oxidación, concentración por flotación, y lixiviación (*Zhang, Zhang et al., 2010*).

Los minerales liberables por molienda son aquellos que requieren sólo un pretratamiento físico convencional, como molienda y flotación, para concentrar el oro libre y obtener concentrados para su cianuración. Los minerales refractarios, sin embargo, requieren de una molienda fina y un paso adicional de pretratamiento, como el tostado y la oxidación a presión. La presencia de minerales de telururo de oro puede hacer que un mineral sea refractario, la medida de esto

depende del mineral de telururo presente, además de la asociación mineralógica (Jackman and Sarbutt, 1990).

2.3.1 Oxidación a Alta Temperatura (Tostación)

La tostación puede ser definida como una operación en donde el material es calentado bajo condiciones y temperaturas tales; por debajo del punto de fusión de los constituyentes minerales, que la especie mineral se transformará en otra que podrá ser entonces recuperada por algún proceso subsecuente. Los procesos de tostación usualmente son del tipo oxidante, reductor, sulfatación, clorurante, entre otras. En el caso particular de la sulfatación selectiva, sea de sulfuros metálicos u óxidos, el proceso posee muchos aspectos atractivos. En términos generales, el metal requerido puede ser ya sea selectivamente sulfatado o retenido como tal, mientras que los otros compuestos metálicos son convertidos a óxidos. En el caso más sencillo la lixiviación de la calcina puede hacerse con agua, ésta entonces separa los sulfatos solubles de los óxidos insolubles. La finalidad de la tostación es producir un cambio químico o físico que beneficie el procesamiento posterior y eficientice la ulterior recuperación del metal (*Venkatachalam, 1998*).

La alta temperatura puede descomponer los telururos y liberar residuos de oro, no obstante, una preocupación con el procedimiento es que, durante la tostación por oxidación, la pirita y otros minerales de sulfuro emiten gases de alto impacto al medio ambiente, como SO₂,

$$2 \operatorname{FeS}_2 + 5.5 \operatorname{O}_2 \rightarrow \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + 4 \operatorname{SO}_2 \tag{2.1}$$

Un problema adicional es que una cantidad considerable de oro puede depositarse en la pared interna y otras partes del tostador, y en consecuencia el oro sólo puede recuperarse cuando éste se apaga (*Bindi and Cipriani, 2004*). Estos dos factores son las principales preocupaciones cuando se calcinan minerales de telururos de oro.

El pretratamiento de tostación de minerales-concentrados de oro refractarios tiene por objetivo liberar cualquier oro encapsulado-asociado a sulfuros, arsenopirita o carbón, así como oxidar la materia carbonosa y cualquier posible cianicida. Por lo tanto, una calcina porosa y esponjosa, que no encapsule ni recubra las partículas de oro, es el producto deseado de una tostación. La tostación o "calcinación", como pretratamiento de minerales de oro refractarios que contienen azufre y/o arsénico, antimonio o teluro, es una operación antigua, la recuperación de metales preciosos por tostación-cianuración se considera como una prueba referente (*Yannopoulos, 1991*).

Es posible realizar una multitud de reacciones químicas en la tostación, dependiendo de los minerales del huésped que causan la refractariedad, el exceso de oxidante-reductor y la temperatura son los factores importantes a controlar durante el proceso. Las reacciones de oxidación a alta temperatura de los minerales piríticos y arsenopiríticos son exotérmicas, y las partículas que contienen oro son sitios de generación de calor. La temperatura debe controlarse para evitar la tostación "instantánea", es decir se debe evitar la fusión de la calcina y el bloqueo de los microgramos de oro. En ausencia o deficiencia de aire, son posibles la descomposición de sulfuros y arseniuros,

$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}^\circ$	(2.2)
$4 \operatorname{FeAs}_2 \rightarrow \operatorname{Fe}_4 \operatorname{As} + 7 \operatorname{As}$	(2.3)
FeAsS→FeS+As	(2.4)
$2 \text{FeAsS} + 2 \text{FeS}_2 \rightarrow 4 \text{FeS} + \text{As}_2\text{S}_2$	(2.5)

Dependiendo del exceso de aire y la temperatura predominante, se pueden esperar las siguientes reacciones de oxidación, entre otras.

$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	(2.6)
$4 \operatorname{FeS} + 7 \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + 4 \operatorname{SO}_2$	(2.7)
$3 \operatorname{FeS}_2 + 8 \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_4 + 6 \operatorname{SO}_2$	(2.8)
$3 \text{FeS} + 5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3 \text{O}_4 + 3 \text{SO}_2$	(2.9)
$\operatorname{FeS}_2 + \operatorname{O}_2 \rightarrow \operatorname{FeS} + \operatorname{SO}_2$	(2.10)
$\operatorname{FeS}_2 + 3O_2 \rightarrow \operatorname{FeSO}_4 + SO_2$	(2.11)
$FeAsS+3O_2 \rightarrow FeAsO_4+SO_2$	(2.12)
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	(2.13)
$4 \operatorname{As} + 3 \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{As}_2 \operatorname{O}_3$	(2.14)
$4 \operatorname{As}_4 \operatorname{S}_2 + 7 \operatorname{O}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{As}_2 \operatorname{O}_3 + 4 \operatorname{SO}_2$	(2.15)
$As_2O_3 + O_2 \rightarrow As_2O_5$	(2.16)
$2 \operatorname{FeAsS}_4 \rightarrow \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{As}_2 \operatorname{O}_5$	(2.17)
$FeO+SO_3 \rightarrow FeSO_4$	(2.18)
$3 \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_4 + \operatorname{O}_2 \rightarrow 6 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3$	(2.19)

La termodinámica de los procesos de tostación es posible abordarla en términos de diagramas Log P_{SO2} -Log P_{O2} , la Figura 2.3 ilustra los diagramas FeS₂-O₂ y As₂O₃-O₂, a 600 °C.





La principal reacción la tostación de los concentrados de pirita, o de minerales con refractariedad pirítica, es una reacción exotérmica que produce hematita, no obstante, también es posible formar sulfato de hierro, véase Figura 2.3. La hematita (óxido rojo) es más susceptible a la cianuración que la magnetita, ya que constituye un producto de grano más fino, en el cual las partículas de oro están mejor expuestas que en la magnetita. Con relación al sulfato de hierro, es una especie que reacciona rápidamente con el cianuro y lo consumiría en grandes cantidades, no obstante, es probable que su formación sea baja, como resultado de que la formación del SO₃ disminuye al aumentar la temperatura. Durante la tostación de minerales refractarios, cualquier material carbonoso contenido se oxidará y no se espera que la calcina ocasione pre-robo. En la cloración, pueden tener lugar las siguientes reacciones, produciendo cloruros volátiles (*Yannopoulos, 1991*).

$$2\operatorname{Au}_{(s)} + \operatorname{Cl}_2 \to \operatorname{Au}_2\operatorname{Cl}_2 \tag{2.20}$$

$$2\operatorname{Au}_{(s)} + \operatorname{Cl}_2 \rightarrow \operatorname{Au}_2\operatorname{Cl}_2$$
 (Sublimación a 650 °C) (2.21)

$$2\operatorname{Au}_{(s)} + \operatorname{Fe}_2\operatorname{Cl}_{6(g)} + 3\operatorname{Cl}_2 \longrightarrow 2\operatorname{AuFeCl}_6$$
(2.22)

En presencia de cloro, el cloruro áurico (Au₂Cl₆) se volatiliza entre 200-350°C, y el cloruro de auroso (Au₂Cl₂) tiene una alta presión de vapor por encima de 650°C (*James, 1978*). La Oficina de Minas de EE. UU, ha demostrado experimentalmente que la volatilidad del cloruro de oro se puede potenciar clorurando con cloruro férrico.

$$2\operatorname{Au}_{(s)} + \operatorname{Fe}_2\operatorname{Cl}_{6(g)} + 3\operatorname{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\operatorname{AuFeCl}_{6(g)}$$
(2.23)

La reacción (2.23) anterior se puede revertir a temperaturas superiores a 450°C, recuperándose el oro, mientras que el cloro y el cloruro férrico se reciclan.

$$2\operatorname{AuFeCl}_{6\,(g)} \xrightarrow{450^{\circ}\mathrm{C}} 2\operatorname{Au}_{(s)} + \operatorname{Fe}_{2}\operatorname{Cl}_{6\,(g)} + 3\operatorname{Cl}_{2\,(g)}$$
(2.24)

Dunn ha propuesto una hoja de flujo detallada para el tratamiento de minerales de oro refractarios por cloración y volatilización. El mineral primero se tuesta con aire para oxidar cualquier sulfuro mineral, y enseguida se clora a 350°C (*Dunn, 1982; Dunn, 1983*). Palmer, 1986, abogó por la "extracción rápida de oro" mediante cloración a alta temperatura (y volatilización), "sin la generación de corrientes de desechos nocivos", como si el cloro y los cloruros volátiles no fueran corrientes nocivas. El hecho es que el cloro y la alta temperatura hacen una combinación peligrosa, que debería evitarse en la práctica industrial, si es posible. La tostación con cloruro no es popular en la práctica, principalmente debido a la naturaleza corrosiva y contaminante de la operación (*Palmer, 1986*).

2.3.2 Oxidación a Alta Presión

La aplicación de oxidación a alta presión en minerales de oro refractarios y concentrados; con el fin de mejorar su susceptibilidad a la lixiviación de cianuro, fue demostrada y patentada por primera vez por American Cyanamid Company (*Hedley, 1957*). La extracción de oro de minerales y concentrados con oro ocluido en arsenopirita, pirita, estibina, rejalgar, oropimente y material carbonoso se mejoró de intervalos de 18-86% a valores de 92-99.5%, después de la oxidación a presión entre 225-245 °C.

La química del proceso de la oxidación de arsenopirita y pirita en un medio acuoso a presióntemperatura elevada fue resumida por Berezowsky de la siguiente manera (*Berezowsky*, 1984);

 $4 \text{FeAsS} + 11\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HAsO}_2 + 4 \text{FeSO}_4 \qquad (2.25)$

$$2\operatorname{FeS}_{2} + 7\operatorname{O}_{2} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \rightarrow 4\operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4} + 2\operatorname{FeSO}_{4}$$
(2.26)

$$4\operatorname{FeSO}_{4} + \operatorname{O}_{2} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4} \rightarrow 4\operatorname{Fe}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$(2.27)$$

$$4 \text{HAsO}_2 + 2\text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{AsO}_4$$
(2.28)

En condiciones de oxidación moderadas (100-160 °C), y en presencia de proporciones excesivas de ácido sulfúrico y sulfato férrico, se puede producir azufre elemental como el producto preferido o intermedio de oxidación de arsenopirita o pirita.

$$4 \operatorname{FeAsS} + 5O_2 + 4 \operatorname{H}_2 SO_4 \rightarrow 4 \operatorname{HAsO}_2 + 4 \operatorname{FeSO}_4 + 4 \operatorname{S}^\circ + 2 \operatorname{H}_2 O \qquad (2.29)$$

$$2 \operatorname{FeAsS} + 7 \operatorname{Fe}_2 (SO_4)_3 + 8 \operatorname{H}_2 SO_4 \rightarrow 2 \operatorname{H}_3 A \operatorname{sO}_4 + 16 \operatorname{FeSO}_4 + 2 \operatorname{S}^\circ + 5 \operatorname{H}_2 SO_4 (2.30)$$

La oxidación de pirita con producción simultánea de azufre es rara, pero factible, en ausencia de exceso de oxígeno.

$$\operatorname{FeS}_{2} + 2\operatorname{O}_{2} \to \operatorname{FeSO}_{4} + \operatorname{S}^{\circ} \tag{2.31}$$

$$\operatorname{FeS}_2 + \operatorname{Fe}_2(\operatorname{SO}_4)_3 \rightarrow 3\operatorname{FeSO}_4 + 2\operatorname{S}^\circ$$
 (2.32)

La formación de azufre elemental se ve favorecida, en las etapas iniciales de la oxidación de la pirita, a temperaturas relativamente bajas (90-120 °C) y altas acideces. Dicha generación de azufre elemental durante la oxidación de minerales auríferos y concentrados debe evitarse por lo siguiente.

- Oclusión de sulfuros sin reaccionar por azufre, lo que dificulta la finalización de la oxidación
- Oclusión de partículas de oro, penalizando la extracción por cianuración
- Mayor consumo de cianuro y oxígeno durante la cianuración

Por lo tanto, la oxidación acuosa de sulfuros debe realizarse a presiones que permitan temperaturas superiores a 160 °C, lo anterior para promover la oxidación completa de sulfuros y de cualquier azufre elemental a sulfatos.

$$2S^{\circ}+3O_2+2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \tag{2.33}$$

En condiciones de la oxidación a presión, el hierro y el arsénico pueden precipitar como arseniato férrico.

$$\operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + 2\operatorname{H}_{3}\operatorname{AsO}_{4} \rightarrow 2\operatorname{FeAsO}_{4} + 3\operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4}$$
 (2.34)

La hidrólisis del sulfato férrico puede precipitar hematita, sulfato férrico básico y/o jarosita.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2SO_4$$
(2.35)

$$\operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \rightarrow 2\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})\operatorname{SO}_{4} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4}$$
(2.36)

Jarosita de hidronio

$$3Fe_2(SO_4)_3 + 14H_2O \rightarrow 2H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H_2SO_4$$
 (2.37)

$$3 \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + \operatorname{K}_{2}\operatorname{SO}_{4} + 12 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \rightarrow 2 \operatorname{KFe}_{3}(\operatorname{SO}_{4})(\operatorname{OH})_{6} + 6 \operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4}$$
 (2.38)

Cualquier otro ion de metal en solución (plata, mercurio, plomo) puede precipitar como jarosita, sea sustituyendo los iones de potasio, sodio o hidronio, u ocluyéndose en el precipitado de jarosita.

Las condiciones de oxidación son críticas para la química dentro del autoclave y pueden afectar significativamente la extracción de oro, véase Figura 2.4.



Figura 2.4.- La velocidad de oxidación en una autoclave se ve afectada por el tipo de mineral y tiempo de tratamiento (*Weir and Berezowsky*, 1984).

La oxidación de minerales de oro refractarios piríticos y arsenopiríticos, bajo presión oxidante (POX), ha sido extensamente utilizada en los últimos 30 años, y continúa siendo una opción favorable para un sinnúmero de menas refractarias de oro, no obstante, algunas desventajas que impone el proceso lo son: (a) necesidad de concentrar las menas y (b) alto costo de regalías por su uso. En 2014 Connelly, respecto a esta última menciona que, en el desarrollo del tratamiento de las menas refractarias de oro del proyecto Aphrodite, se evaluaron varios procesos oxidativos, p.e.: POX, tostación, oxidación bacterial, procesos Albion e Intec, sobresaliendo la primera; pese a sus altas regalías, por sus buenos resultados así como por los confirmados desarrollos a Barrick Donilin Alaska, Pueblo Viejo en República Dominicana, entre otros (*Fernández, Collins et al., 2010; Connelly, 2014*).

El proyecto Aphrodite, tratará un concentrado de oro-pirita-arsonopirita con una ley de 46.3 g/Ton por el proceso oxidación POX, con una alimentación a planta a razón de 125 Ton/h: el 59% del oro se encuentra ocluido en la Arsenopirita, 4.5% en la pirita y 0.6% en silicatos. El costo de operación se ha estimado será de 245 AUD (dólares autralianos), mientras que el costo capital será de aproximadamente 110 MAUD. La Figura 2.5 muestra el diagrama de flujo de lo que será la planta de tratamiento (*Connelly, 2014*).



Figura 2.5.- Diagrama de flujo para el tratamiento de la mena refractaria Aphrodite, incluye como operaciones unitarias: flotación, autoclave, LCCD y CIL (*Connelly, 2014*).

2.3.3 Oxidación Biológica

Una alternativa a los métodos alta-presión/temperatura es el pretratamiento microbiano, mediante el cual los minerales de sulfuro de hierro se degradan y los granos de oro encapsulados se liberan y lixivian con cianuro. La biolixiviación de minerales de oro refractarios no es un concepto relativamente nuevo. Parece haberse originado a partir de estudios bacterianos en el Instituto Pasteur, en París, a mediados de la década de 1960 (*Pares, 1964a; Pares, 1964b*). Sus primeras aplicaciones prácticas se produjeron en la URSS a finales de los años setenta. Pruebas comparativas han demostrado que la biolixiviación puede lograr los mismos o mejores resultados que el tostado o la oxidación a presión, en términos de recuperación de oro y economía de procesos^{*}.

El microorganismo de lixiviación utilizado ha sido Thiobacillus ferrooxidans, que puede adaptarse para oxidar hierro y (sulfuro) azufre en condiciones ácidas. Este microorganismo se puede cultivar fácilmente en minerales piríticos y arsenopiríticos. Crece y se multiplica a temperaturas moderadas, pero se inactiva a temperaturas superiores a 40 °C. Por lo tanto, el mineral de biolixiviación con un alto contenido de azufre presenta un problema, ya que las reacciones potenciadas por las bacterias son exotérmicas. Por lo tanto, un sistema de oxidación microbiana para minerales y concentrados de sulfuro debería estar equipado con un sistema de enfriamiento, lo que aumenta el costo operativo.

La química de la oxidación por las bacterias se describe mediante las siguientes ecuaciones:

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$
(2.39)

- $\operatorname{FeS}_{2} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4} + 0.5\operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{FeSO}_{4} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + 2\operatorname{S}^{\circ}$ (2.40)
- $2 \operatorname{FeAsS} + 5.5 \operatorname{O}_2 + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \rightarrow 2 \operatorname{FeSO}_4 + 2 \operatorname{H}_3 \operatorname{AsO}_3$ (2.41)
- $2 \operatorname{FeSO}_4 + 0.5 \operatorname{O}_2 + \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 \to \operatorname{Fe}_2 (\operatorname{SO}_4)_3 \tag{2.42}$
- $H_{3}AsO_{3} + 0.5O_{2} \rightarrow H_{3}AsO_{4}$ (2.43)
- $2S^{\circ} + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 \tag{2.44}$

Además de las reacciones de interés, pueden ocurrir reacciones de neutralización y causar precipitaciones.

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4$$
(2.45)

$$3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 14 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (2.46)$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$
(2.47)

$$H_2SO_4 + CaO + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$
(2.48)

Pooley describió a la T. ferrooxidans y T. thiooxidans - la bacteria más activa en la oxidación de sulfuro- como "bacterias aeróbicas, acidófilas, en forma de bastón, quimiolitoautotróficas", de 1-2 micras de longitud y enumeró sus requisitos de crecimiento (*Pooley, 1987*):

- pH de 1 a 5 (pH óptimo habitual <1.8).
- Temperatura de 35 °C.
- Las fuentes de energía incluyen la oxidación de hierro ferroso, sulfuros y azufre.
- Los nutrientes incluyen nitrógeno, fosfato y trazas de calcio, magnesio y potasio; oxígeno y dióxido de carbono (para síntesis orgánica) del aire.

Los tiobacilos son muy comunes en sitios de minería con minerales de sulfuro; las aguas ácidas de mina son evidencia de su presencia. Se debe obtener un cultivo enriquecido de bacterias de la mina o sitio, donde se originan los minerales a lixiviar, y se utilizará para estudios piloto y, finalmente, en la operación de lixiviación planificada (*Yannopoulos, 1991*).

Existen otros grupos de bacterias, además de T. ferrooxidans y T. thiooxidans, que degradan los minerales de sulfuro de hierro, incluidos algunos que crecen a altas temperaturas termófilos, Los Brierly describieron dos grupos de termófilos adaptables a las operaciones de biolixiviación (*Brierly, 1980*).

- Las bacterias moderadamente termófilas que prosperan y exhiben un crecimiento óptimo en el rango de temperatura de 45 °C a 55 °C.
- Las especies de Sulfolobus extremadamente termófilas, que crecen en el rango de temperatura de 50 °C a 80 °C.

La prueba de oxidación bacteriana tiene el objetivo de optimizar cuatro parámetros:

 El tamaño de partícula óptimo para la lixiviación bacteriana no es estándar para todos los minerales y concentrados, y debe establecerse experimentalmente. La práctica actual parece favorecer la trituración a menos de 35 micras en el tamaño de partícula.

- La concentración de sólidos de la pulpa sobre la cual se realiza la oxidación bacteriana se ha definido como un parámetro crítico, más influyente que incluso la distribución del tamaño de partícula de la alimentación. Las velocidades máximas de lixiviación bacteriana de los minerales de sulfuro ocurren con concentraciones de sólidos del 15% al 20% (*Pooley, 1987*). Las concentraciones excesivas de material de sulfuro pueden causar una reducción muy significativa en el crecimiento de bacterias y en la velocidad de lixiviación, incluso al punto de detener por completo la oxidación del mineral. Además, la concentración de minerales de sulfuro afecta las condiciones químicas en el sistema. Los microorganismos presentes en la lixiviación pueden ser inadecuados para mantener condiciones óptimas de lixiviación a ciertas concentraciones de sulfuro.
- La optimización de la adición de nutrientes debe establecerse durante la prueba, se requieren pequeñas cantidades de potasio, fósforo y nitrógeno en la solución para mantener la acción y el crecimiento bacterianos. Las adiciones de hidrógeno-fosfato de potasio y sulfato de amonio deben optimizarse mediante pruebas.
- Se ha informado que la aireación a flujos relativamente bajas (0.5-1.0 L/min, por litro de lodo) es adecuada para mantener la tasa de oxidación y el crecimiento bacteriano. Debe mantenerse una temperatura de alrededor de 35 °C para una actividad y crecimiento bacterianos óptimos. Como ya se mencionó; en las operaciones a gran escala, los reactores de oxidación bacteriana deben estar equipados con sistemas de refrigeración para mantener la temperatura de funcionamiento.

Un proyecto de lixiviación bio-pila, en el que un mineral de oro refractario se oxida biológicamente en un montón, fue mencionado por Yu-mei (*Yu-mei, 1988*). Después de la oxidación biológica, la alimentación tiene que ser neutralizada con lechada de cal y posteriormente lixiviada con cianuro.

2.3.4 Oxidación Química

Las soluciones con contenido de cloro tienen fuertes capacidades oxidantes y han sido usadas ampliamente como oxidantes en el pretratamiento de aguas y desperdicios. El cloro también puede ser usado en la refinación del oro y el proceso de destrucción del cianuro, pero en este caso nuestro interés se centra en su uso para oxidar el material refractario.

Química del cloro

El gas cloro es altamente soluble en agua y se disuelve para la formación de ácido clorhídrico y acido hipocloroso (*Marsden and House, 2006*).

$$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons Cl_{2(ac)} \qquad K = 6.2 \times 10^{-2}$$
 (2.49)

$$Cl_{2(ac)} + H_2O \Longrightarrow HCl + HOCl \quad K = 4x10^{-4}$$
 (2.50)

El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que se disocia por completo en la solución acuosa diluida:

$$HCl \rightleftharpoons H^{+} + Cl^{-} \qquad K_{a} = 1.0 \tag{2.51}$$

El ácido hipocloroso es un ácido débil;

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- pK_a = 7.5$$
 (2.52)

A valores de pH por debajo de 7.5 predominan las especies hipoclorosas, como se muestra en el diagrama de distribución de las especies de cloro en solución acuosa, véase Figura 2.6. Las dos medias reacciones para la ecuación se pueden escribir de la siguiente manera (Y.C. HA):

$$2\text{HOCl}+2\text{H}+2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2}+2\text{H}_{2}\text{O} \quad \text{E}^{\circ}=+1.64\text{V} \quad (2.53)$$
$$\text{Cl}_{2(ac)}+2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-} \quad \text{E}^{\circ}=+1.358\text{V} \quad (2.54)$$

Se puede observar que las especies hipoclorosa (HOCl) y cloro acuoso ($Cl_{2(aq)}$) son fuertes agentes oxidantes, con HOCl como la especie preferida para la oxidación de sulfuros y para la desactivación de la materia carbonosa.



Figura 2.6.- Diagrama de distribución de las especies de cloro en el agua a 25°C (Marsden and House, 2006).

Por encima de 50 °C, el cloro se disuelve para formar las especies de clorato fuertemente oxidantes (ClO_3^-):

$$3Cl_2 + 3H_2O \rightleftharpoons ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+$$
(2.55)

y,

$$2 \text{ClO}_{3}^{-} + 12 \text{H}^{+} + 10 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2} + 6 \text{H}_{2} \text{O} \quad \text{E}^{\circ} = +1.47 \text{ V}$$
 (2.56)

Alternativamente, las especies de hipoclorito fuertemente oxidantes pueden generarse mediante la adición de sales de hipoclorito inorgánicas a una solución:

$$NaOCl \rightleftharpoons Na^+ + OCl^-$$
 (2.57)

$$Ca(OCl)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + OCl^{-}$$
 (2.58)

La especie de hipoclorito reacciona además con agua para formar ácido hipocloroso con un aumento correspondiente en el pH:

$$OCl^{-} + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^{-}$$
(2.59)

2.3.5 Oxidación con Ozono

Los minerales de sulfuro (p.e., Pirita, FeS₂ y arsenopirita AsFeS₂) son una de las fuentes más importantes de metales de valor, como oro, plata, cobre, zinc, etc. Debido a la fuerte unión del azufre a estos minerales, los metales generalmente se extraen por oxidación química. La oxidación acuosa se puede realizar bajo temperatura y presión elevadas, y también en condiciones ambientales, lo que la hace ambiental y económicamente atractiva (*Deng, 1992*). Por esta razón, se han realizado estudios para optimizar la oxidación acuosa y explorar oxidantes más eficientes. Sin embargo, en la industria minera (especialmente en la extracción de metales preciosos), el uso de ozono como oxidante no se ha discutido en detalle, aunque los experimentos a escala de laboratorio indican que el ozono puede ser una alternativa para superar las desventajas económicas y ecológicas del proceso de extracción acuoso existente.

El ozono tiene un potencial de oxidación muy alto (2.07 V) en comparación con el peróxido de hidrógeno (1.77 V) y el cloro (1.4 V), por lo que es ventajoso su uso en varias aplicaciones *(Hill, Rice et al., 1981)* (*Amberes y Lincoln 1987*). Es importante destacar que el ozono puede crear condiciones favorables para oxidar minerales de sulfuro en medios acuosos. De acuerdo con los diagramas de Eh-pH que se muestran en las Figuras 2.7 y 2.8, las especies de sulfuro, como pirita o pirrotita Figura 2.7 y calcopirita Figura 2.8, se pueden oxidar a sulfato en presencia de un oxidante como ozono, en un rango de pH de 2 a 14; los productos oxidados pueden ser sólidos o soluciones. En condiciones muy ácidas (es decir, pH < 2), es posible disolver metales como iones Fe y Cu. En este contexto, la lixiviación oxidativa con ozono es relevante en sulfuro de cobre-hierro y sulfuros que contienen oro y plata. Además, la lixiviación oxidativa del sulfuro de hierro que contiene carbón también podría tener un impacto positivo en la limpieza del carbón antes de su uso en energía. aplicaciones relacionadas. Carrillo mostró el efecto beneficioso del uso de ozono en procesos de importancia ambiental y comercial, y delineó el papel del ozono en la optimización del proceso (*Carrillo-Pedroza, Soria-Aguilar et al., 2012*).



Figura 2.7.- Diagrama Eh-pH para el sistema S-Fe en condiciones estándar a 25 ° C (*Carrillo-Pedroza, Soria-Aguilar et al., 2012*).



Figura 2.8.- Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-Fe en condiciones estándar a 25 ° C (*Carrillo-Pedroza, Soria-Aguilar et al., 2012*).

2.4 Flotación de Menas de Metales Preciosos, Presentes como Telururos.

Los telururos de oro flotan relativamente bien, sin embargo, es probable que sus recuperaciones se vean afectadas por la presencia de sales solubles de metales pesados (*Bulatovic, 1997*). Estas sales solubles pueden aumentar la hidrofilicidad de la superficie del mineral y dar como resultado una disminución de la flotabilidad. Colectores como xantatos o 2-mercaptobenzotiazol (MBT) se utilizan con frecuencia para mejorar la recuperación y la cinética de flotación de los minerales de telururo. Se obtuvieron velocidades similares de flotación para diferentes telururos cuando se utilizó xantato de potasio amílico (PAX) como colector (*Yan and Hariyasa, 1997*). Cabe señalar que la recuperación total del oro no sólo está determinada por los colectores utilizados, sino también por los modificadores empleados, p.e. cal (*Bulatovic, 1997*).

Smith expuso que, en ausencia de colectores, los telururos podrían flotar preferentemente a los sulfuros. Sólo el sulfato de cobre y el Aerofroth 65 se usaron en sus pruebas. Además, concluyó que el grado del concentrado de telururos podría mejorarse mediante la introducción de una etapa adicional de limpieza. Los experimentos proporcionaron evidencias de la flotabilidad intrínseca de telururos, la cual podría mejorarse si la flotación se realizara en un medio ligeramente ácido (*Smith, 1962; Zhang, Zhang et al., 2010*).

La flotación también fue investigada por Yan y Hariyasa, estos estudiaron la flotación de telururos en muestras de Kalgoorlie del Norte, además estudiaron los efectos del tipo de colector y el pH en la recuperación. La Figura 2.9 muestra que el telururo flota en ausencia de un colector a pH 8, su velocidad es lenta y la recuperación máxima es de sólo el 74%. No obstante, bajo las mismas condiciones, la recuperación de oro puede ser de hasta 88% usando sólo espumante (Teric-401). Asimismo, hay aumento significativo en la recuperación de oro al adicionar algunos colectores. Los colectores preferidos son etil-xantato de sodio (SEX), xantato amílico

de sodio y potasio (PAX) y AP 407. Otros colectores, AF211, AF208, AP 407 y AP 3477 dan como resultado la reducción en las recuperaciones de oro y la velocidad de flotación. El impacto del pH en la recuperación de telururo varía para cada uno de los colectores utilizados. Curvas típicas que muestran la recuperación infinita de telururos frente a pH se muestran en la Figura 2.10 (*Yan and Hariyasa, 1997*).



Figura 2.9.- Efecto del tipo de colector en la curva de recuperación de tiempo para la flotación de teluro en las condiciones de 50 g/Ton de colector, 20 g/Ton de Teric 401, 100 g/Ton de sulfato de cobre y pH 8.0 (*Yan and Hariyasa, 1997*).

<<Al infinito>>, o tiempos razonablemente largos, el valor de pH tiene poco efecto en la recuperación de telururos cuando se utilizó PAX como colector, pero cuando se usó AF 211 como colector, la recuperación final de telururos disminuye drásticamente en el intervalo de pH 8-11. Colectores y espumantes relevantes se tabulan en la Tabla 2.3 (*Zhang, Zhang et al., 2010*).



Figura 2.10.- Efecto del pH en la recuperación en el infinito de teluro, bajo las condiciones de 50 g/Ton de colector (PAX o AF211), 20 g/Ton de Teric-401, 100 g/Ton de sulfato de cobre (*Yan and Hariyasa, 1997*).
Nombre	Uso	Nombre	Fórmula	Manufactura
SEX	Colector	Xantato de etilo de sodio	s s	Qingdao L.T. Chemical
			∕ ∕ ∕ S⁻Na⁺	Co., Ltd.
PAX	Colector	Xantato amílico de potasio	к [.] -s-	Qingdao L.T. Chemical
	C 1		Na* - e	Co., Lia.
AF 208	Colector	Ditiofostato de dietilo de sodio / sodio ditiofosfato de butilo di-secundario		American Cyanamid Co.
AF 211	Colector	Ditiofosfato di- isopropílico de sodio		American Cyanamid Co.
AP 3477	Colector	Tipo Ditiofosfato	R'=C_sH _{2n-1} R=C_sH _{2n-1} HS	American Cyanamid Co.
AP 407	Colector	Mercaptobenzotiazol y promotor aerofloat	$\begin{array}{c} R & \longrightarrow \\ & 0 \\ & S \\ & S \\ R' = C_{s} H_{2s-1} \\ R = C_{s} H_{2s-1} \end{array}$	American Cyanamid Co.
Teric 401	Frother	Éter de polioxipropileno glicol	$R \rightarrow O \rightarrow H$ $R = C_n H_{2n+1}$	ICI Australia Pty, Ltd.
Teric 407	Frother	Éter de polioxipropileno glicol	$R' \longrightarrow O \longrightarrow M$ $R'=C_nH_{2n+1}$	ICI Australia Pty, Ltd.

Tabla 2.3.- Colectores y espumadores comúnmente utilizados para la flotación de telururos de oro (*Zhang, Zhang et al., 2010*).

En este capítulo se describen los diferentes equipos de prueba usados durante el curso de este estudio. La sección 3.1 detalla el equipo de prueba para flotación, concentración gravimétrica, tostación-cianuración, así como el implementado para ozonización y oxidación química usando hipoclorito de sodio. En sección 3.2 se listan las características mineralógicas del material de prueba, la sección 3.3 lista los reactivos utilizados en las pruebas realizadas, 3.4 describe el procedimiento de ensaye. Finalmente, la sección 3.5, detalla los procedimientos de prueba y los métodos de análisis para determinar Au y Ag en los productos de prueba.

3.1 Equipo Experimental

Los equipos de prueba son descritos conforme al orden de las alternativas de estudio investigadas. Las alternativas de concentración: flotación y gravimetría, se realizaron con la finalidad de obtener un concentrado de moderado a alto grado, sobre el que se pudieran realizar y precisar mecanismos de reacción y extensión de las disoluciones.

El resto de las alternativas probadas tuvieron como finalidad, simplemente, recuperar el oro contenido en el material de prueba, como es sabido, los telururo de oro no disuelven rápidamente en las disoluciones de cianuro convencionales, por lo que requieren tratamientos alternativos.

3.1.1. Celdas de Flotación

Las pruebas de flotación fueron realizadas en dos celdas Denver 12-A, ver Figura 3.1. Una de estas celdas se acondiciono para la flotación de primarios y agotativos. Esto implica adosar a la flecha de la máquina un impulsor (9.5 cm Φ) y difusor grande (14.5 cm Φ), y fijar la velocidad de agitación en el tacómetro a 1100 rpm. En todos los casos el recipiente de prueba usado fue el correspondiente al de un volumen de 4.5 litros, que para un kilogramo de muestra proporciona un 20-25% de sólidos (w/w).



Figura 3.1.- Celdas de flotación Denver 12-A: **a**) para primarios y agotativos y **b**) para limpias y separación de concentrados.

Para las etapas de limpia y separación de concentrados, a la segunda celda se le fijo un impulsor de 7 cm Φ y un difusor de 10 cm Φ , la velocidad del tacómetro del impulsor se fijó a 1000 rpm. Los recipientes de prueba utilizados para esta etapa fueron los de 2.5 y 1.4 litros, los que para las cantidades de producto manejadas durante prueba proporcionan porcentajes de sólidos de 10 y 12 %, respectivamente.

Como equipos auxiliares para la realización de las pruebas de concentración por flotación, se utilizaron los enseguida listados:

- Molino de "8 x 8", con una carga de bola de 10.60 kilogramos con un gradiente que va desde 1 ¼" hasta aproximadamente ½". Para moliendas en seco, se cuenta, también, con un molino de 8"x8" con un gradiente de bola semejante al arriba descrito.
- Balanza analítica de 200 gramos de capacidad máxima, y precisión de \pm 0.0001 g.
- Compresor de aire Coleman de 103 litros de capacidad. Provisto de control automático de llenado (<125 lb/pulg²), presión de salida regulable entre 40-90 lb/pulg².
- Filtros de presión, un Denver de 15 cm y un Sepor de 20.5 cm de diámetro, presión trabajo de 60-70 lb/pulg².
- Horno de secado (30x40 cm), capacidad de un 1.3 pies cúbicos, con control de temperatura interno hasta 290 °C.
- Quebradoras de quijada y cono, metate, y pulverizador.

3.1.2. Concentrador Centrifugo K-nelson

Las pruebas de concentración gravimétrica se realizaron en un concentrador K-nelson KC-MD3, véase Figura 3.2, este posee una capacidad de 10 kg, y alcanza velocidades de hasta 120g's.



Figura 3.2.- Detalles y esquemas del concentrador gravimétrico K-Nelson, modelo KC-MD3, de laboratorio, capacidad 10 kg.

Las concentraciones gravimétricas en mesa se realizaron usando un equipo Wifley reconstruido, con superficie de acrílico. La alimentación a los equipos se hizo usando bombas peristálticas,

las cuales se precedieron por tanques de re-pulpamiento provistos por mecanismos agitadores, estos últimos constituidos por una flecha-propela y cabezales Caframo y Heidolph, respectivamente.

3.1.3. Tostación-Cianuración

La tostación del material de prueba se realizó usando una mufla Felisa, la cual alcanza una temperatura máxima de 1200 °C, la Figura 3.3 muestra una fotografía de este equipo.



Figura 3.3.- Fotografías de mufla sin y con crisoles cargados.

Las pruebas de cianuración se realizaron usando botellas ambar de un galón, siendo agitadas sobre una mesa de rodillos por tiempos definidos, según condiciones de prueba, la Figura 3.4 muestra fotografía de botellas sobre mesa de rodillos de agitación.



Figura 3.4.- Frascos de cianuración dinámica sobre mesa de rodillos.

3.1.4. Equipo Pruebas de Ozonización y Oxidación Química

Para las pruebas de ozonización se dispuso de un generador de ozono marca Sagitario, el que con un gasto de oxígeno de 1 L/min al voltaje máximo genera una concentración de ozono de 0.02 g O₃/L, la Figura 3.5, muestra el equipo generador de ozono. El recipiente para contener la

pulpa de material a ozonizar lo constituyó un reactor bafleado de 400 mL, los contenidos fueron agitados por una flecha-propela tipo turbina, los que se adosaron a un cabezal Caframo, con motor de ¹/₄ H.P. de torque constante, la Figura 3.5 muestra el sistema implementado para realizar estas pruebas.



Figura 3.5.- (a) Sistema de ozonización y (b) cianuración de sólidos ozonizados por 24 h.

Por su parte la Figura 3.6 muestra el sistema utilizado para la oxidación química, usando como oxidante hipoclorito de sodio (NaClO).



Figura 3.6.- Sistema para oxidación química usando hipoclorito de sodio (Gómez, 2016).

3.2. Caracterización Mineralógica de Muestra

El material de estudio lo constituyó una muestra de la localidad del Oro México, específicamente jales de las antiguas actividades mineras de este otrora rico y productivo distrito minero. Una primera caracterización, realizada en los laboratorios Petrochemin, es resumida a continuación.

Caracterización Mineralógica Petrochemin

El material se considera refractario, su cianuración arroja recuperaciones muy por debajo del valor referente o límite, 80%. El uso de fluorescencia de rayos-X y caracterización mineralógica no han podido definir el tipo de material o la razón de esta refractariedad mostrada por las especies de metales preciosos. Para la primera, el contenido de compuesto es demasiado bajo para ser detectado, < 10%. Y la caracterización mineralógica realizada, no parece ser congruente con los resultados preliminares observados, tanto de cianuración como de flotación, no obstante ello, los siguientes párrafos resumen-describen las características mineralógicas reportadas para muestra *(Alvarez, 2018)*.

La mineralogía que presenta la muestra se compone principalmente de sulfuros y de óxidos minerales de ganga y de mena, de acuerdo a su proporción relativa en orden descendente es: cuarzo SiO₂, feldespatos, pirita FeS₂, hematita Fe₂O₃, goethita FeO-OH, trazas de esfalerita ZnS, trazas de galena PbS, oro nativo Au, plata nativa Ag, trazas de calcopirita CuFeS₂, la mayoría de los minerales considerados como ganga, se encuentran en forma liberada y asociados entre ellos.

Basándose, únicamente, en el estudio por conteo de partículas de las especies mineralógicas antes descritas, se efectuó la distribución de cada una de las especies que están presentes en la muestra, siendo esta la siguiente, véase Tabla 3.1.

	ESPECIES ORO		Formula		%			
-	Oro Nativo		Au		100.0			
			Oro total	=	100	%		
ESPECIE MINERAL	%	Tamaño Máximo (1) Mínimo- Oro Nativo 1m)	T Pror	'amaño nedio um	Tamaño Máxim	o Mínimo- 10 Ganga	Tamaño Promedio Ganga
Oro Nativo Libre.	65.52	3	3 - 30		9 -			
Oro Nativo Asociado a Cuarzo	10.34	12	- 20		16	50 200		103
Oro Nativo Incluido en Cuarzo.	24.14	3	- 12		8 20 -		140	70
ESPECIE MINERAL	%	Tamaño Máximo F (1) Mínimo- Plata Nativa 111)	T Proi	'amaño nedio um	Tamaño Máxim	o Mínimo- lo Ganga	Tamaño Promedio Ganga
Plata Nativa Libre.	75	5	- 16		8	-		
Plata Nativa Incluido en Cuarzo	. 25	5	- 8		6	40	- 100	70

Tabla 3.1.- Asociaciones del oro y plata, y sus porcentajes de liberación (Alvarez, 2018).

Oro total:

El oro nativo se observa en su mayoría en forma liberada y representa el 65.52 %, el tamaño de partícula de oro libre es también demasiado fina, siendo en promedio de 9 micras. Asociado con cuarzo, el oro nativo representa el 10.34 % y su tamaño promedio de partícula es de 16 micras y el cuarzo mide 103 micras. Otra manera de presentarse el oro nativo es como inclusión en cuarzo que representa el 24.14 %, el tamaño del oro es 8 micras y del cuarzo 70 micras, véase Figura 3.7.

en cuanto a la identificación de las especies de plata, únicamente se identificó plata nativa, y se observa de la siguiente manera: en forma liberada e incluida. en forma liberada representa el 75% y su tamaño promedio de partícula es de 8 micras. también se observó a la plata nativa como inclusión en cuarzo, esta forma representa el 25 % con un tamaño promedio de partícula de 6 micras, mientras que el cuarzo mide en promedio 70 micras (*Alvarez, 2018*).



Figura 3.7.- (a) Partícula de oro nativo de 12 micras en forma incluida dentro del cuarzo de un tamaño de 70 micras y (b) partícula de cuarzo de un tamaño de 60 micras mostrando una inclusión de oro nativo de 10 micras. (*Alvarez, 2018*).

Caracterización Mineralógica Servicio Geológico Mexicano (SGM)

Por otro lado, datos históricos e información del Servicio Geológico Mexicano del distrito, indican que, tanto *Tlalpujahua* como *El Oro*, fueron zonas mineras de esplendor y bonanza. El distrito minero El Oro-Tlalpujahua comprende un área de aproximadamente 230 km², la cual está localizada en los límites de los estados de México y Michoacán, entre las coordenadas geográficas 19°52'00"-19°45'00" de latitud norte y 100°05'00"- 100°20'00" de longitud oeste. Los municipios de El Oro de Hidalgo y Tlalpujahua de Rayón distan apenas 7 km uno del otro, y se puede tener acceso a éstos a través de la carretera federal que va de Atlacomulco a Maravatío o por medio de la autopista México-Guadalajara.

Los jales del distrito minero El Oro-Tlalpujahua (DMOT) han sido objeto de diversos estudios desde hace décadas. Los resultados generales obtenidos marcan interrogaciones de interés específicas y puntuales en relación a las fases mineralógicas metálicas presentes en dichos residuos, ya que se ha detectado la coexistencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y potencialmente económicos (EPE) en cantidades significativas, planteándose la hipótesis general de que los valores metálicos se encuentren contenidos en minerales opacos, concretamente en óxidos y sulfuros, por lo que se considera que un punto clave para su comprensión radica en la determinación de la relación de las fases metálicas y el contenido de dichos elementos (*Corona, Martínez et al., 2007*).

La mineralización en el distrito está relacionada a una serie de sulfuros polimetálicos, sulfosales auríferas y argentíferas, oro y plata nativos, así como a un conjunto de seleniuros y telururos raros de plata y oro (*De La Teja, 1999; Ostrooumov and Bustamante, 2012*), los cuales quedan

contenidos en una matriz de cuarzo y calcita. Las alteraciones asociadas a la mineralización se observan principalmente en los intrusivos relacionados a ésta y consiste en silicificación, seritización y oxidación caracterizada por la presencia de óxidos de hierro y manganeso. De la Teja menciona tres probables etapas hipogénicas y una supergénica, cuyas paragénesis pueden definirse como:

- 1. Pirita-calcopirita-arsenopirita,
- 2. Esfalerita-galena-calcopirita,
- Boulangerita (<u>Pb₅Sb₄S₁₁</u>)-freigbergita (<u>Ag₆Cu₄Fe₂Sb₄S₁₃</u>)-pirargirita-oronaumanita (Ag₂Se)-aguilarita-fischesserita(Ag₃AuSe₂)-crookesita (Cu, Se, Tl y Ag), oro y plata nativos, respectivamente.

El yacimiento ha sido clasificado como un depósito hidrotermal de tipo epitermal, es decir se formó a temperaturas de entre 240 y 160° C. Dicha mineralización está relacionada con la actividad magmática ocurrida en la región durante el Eoceno-Mioceno temprano, hace aproximadamente 24-28 Ma. Los minerales de Tlalpujahua empezaron a trabajarse desde el siglo XVI, los de El Oro, por su parte, comenzaron a explotarse ya entrada la segunda mitad del siglo XVIII. El distrito tiene una historia plagada de altas y bajas en su producción minera, debidas a múltiples factores de índole político, económico y tecnológico, lo cual repercutió notablemente en el desarrollo de la región (*De La Teja, 1999; Ostrooumov and Bustamante, 2012*).

Los jales del distrito minero El Oro-Tlalpujahua presentan contenidos de minerales opacos variables y menores al 5%. Las fases minerales opacas se presentan principalmente como partículas mixtas de tamaño variable entre 10 μ m y 500 μ m y como inclusiones de tamaño inferior a 50 μ m en minerales transparentes como cuarzo y feldespatos. Las partículas monominerales son escasas. Las características texturales principales son el intercrecimiento entre fases minerales opacas y transparentes; el zoneamiento concéntrico; la inclusión de fases opacas en transparentes y viceversa; el remplazamiento a través de los bordes de las partículas y otros rasgos de remplazamiento por alteración.

Los minerales identificados coinciden ampliamente con la paragénesis mineral reportada para el yacimiento, así como con la litología de la región. La mineralogía de los jales consiste en una serie de sulfuros, sulfoseleniuros, sulfosales, óxidos y oxihidróxidos, en los cuales ocurren elementos químicos como Fe, Cu, Pb, As, Au, Ag y Ti.

El oro aparece diseminado en fases sulfurosas y excepcionalmente como una aleación rica en plata incluida en sulfuros y cuarzo. La plata ocurre como elemento esencial en la estructura química de sulfosales y sulfoseleniuros que en algunos casos se encuentran incluidos en cuarzo.

La relación entre la presencia de algunas especies de minerales opacos y el contenido de elementos químicos como Ag, Au, Cu y As presenta también buena correspondencia. Sin embargo, para otros elementos metálicos como el Zn, no se encontraron especies minerales opacas que pudieran ser esencialmente portadoras de estos y, en algunos casos, los contenidos altos de Pb se presentan en niveles donde no se identificó galena. Lo anterior sugiere que dichos elementos podrían encontrarse asociados con otras fases no identificadas y/o transparentes o eventualmente en menor cantidad adsorbidos en oxihidróxidos de Fe.

La Tabla 3.2 resume la clasificación metalogenética de las fases opacas en los jales de El Oro, mientras que la Tabla 3.3, lista el análisis químico realizado sobre diferentes muestras extraídas de estos jales.

Origen hipogénico	Origen supergénico
Pirita (FeS ₂)	Hematita (Fe ₂ O ₃)
Calcopirita (CuFeS ₂)	
Arsenopirita (FeAsS)	Otros minerales no reportados
Pirrotita (Fe11S12)	Ilmenita (FeTiO ₃)
Galena (PbS)	Titanomagnetita (Fe, O, Ti)
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Goethita-limonita (aFeO (OH))
Covelita (CuS)	Otros oxihidróxidos
Freibergita (Ag, Cu, Fe)12(Sb, As)4S13	
Aguilarita (Ag4SeS)	
Au enriquecido en Ag (electrum)	
Tennantita (Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃)	

Tabla 3.2.- Clasificación metalogenética de las fases minerales opacas contenidas en los jales (*De La Teja*, 1999).

Tabla 3.3.- Mineralogía y análisis químicos elementales sobre diferentes muestras de jales, del distrito de El Oro (*De La Teja*, 1999).

Muostro	Minorología	Leyes g	g/Ton	Leyes %				
Muestra	Mineralogia	Au	Ag	Pb	Zn	As	Cu	TiO ₂
E3H1	Py, Gt,	1.6	38.9	0.005	0.0116	0.0051	0.0029	0.20
E3H2	Py, H, Gt	0.9	26.2	0.007	0.0147	0.0064	0.0044	0.30
E3H3	Py, Gn, H	1.7	38.9	0.006	0.0124	0.0055	0.0036	0.30
E3H5	I,Tm, Gn, H, Gt	0.7	2.1	0.002	0.0125	0.0003	0.0017	0.70
E3H6	I, Tm, Mt, Py, Gn, Gt	1.0	5.3	0.002	0.0151	0.0008	0.0018	0.70
E4H2	I, Mt, Py, H	0.3	33.7	0.006	0.0137	0.0053	0.0037	0.30
E5H2	Py, I, H, Gt	1.2	27.7	0.020	0.0486	0.0042	0.0046	0.20
E5H3	A Py, I, H	1.2	46.1	0.012	0.0298	0.0029	0.0043	0.20
E5H4	Py, Gn, I, Gt	1.9	29.7	0.025	0.0438	0.0048	0.0055	0.20
E5H5	Py, Po, Mg, Gn, H, Gt	1.0	39.6	0.018	0.0299	0.0034	0.0044	0.20
E5H6	Po, Gn, Gt	0.6	2.3	0.003	0.0064	0.0005	0.0021	1.10
E7H1	Py, H, Gt	1.7	71.1	0.032	0.0527	0.0030	0.0021	0.10
E7H3	Py, Cp, Apy, Au, Fr, A, Cv, Gt	4.4	178.3	0.016	0.0520	0.0027	0.0314	0.10
E7H4	Py, Cp, A, Fr, H, Gt	1.8	59.8	0.019	0.0451	0.0023	0.0809	0.10
E7H5	I, H, Gt	1.9	12.4	0.003	0.0371	0.0011	0.0041	1.40
E7H6	I, Gn, H	1.3	5.32	0.000	0.0262	0.0007	0.0027	1.90
E7H7	I, Gn, H, Gt	0.8	2.7	0.003	0.0079	0.0007	0.0065	1.40
E9H3	H, Gt	1.2	55.7	0.003	0.0403	0.0034	0.0145	0.40
E9H4	Py, Cp, Mt, H, Gt	2.9	18.3	0.012	0.0198	0.0036	0.0041	0.20
E10H2	Py, Cp, Mt, H, Gt	1.1	29.3	0.005	0.0154	0.0059	0.0033	0.30
E10H4	Cp, H, Gt	1.3	57	0.008	0.0186	0.0072	0.0068	0.20

Pirita=Py, Calcopirita=Cp, Arsenopirita=Apy, Galena=Gn, Ilmenita=I, Titanomagnetita=Tm, Magnetita=Mt, Freibergita=Fr, Aguilarita=A, Oro rico en plata (electrum)=Au, Covelita=Cv, Hematita=H, Goethita=Gt

3.3. Reactivos

Los reactivos utilizados son listados en Tabla 3.4, se indica el grado o pureza y marca de éstos, respecto a los reactivos utilizados en las pruebas de flotación fueron proveídos por Solvay en cajas o kits-muestrarios.

Reactivo	Propiedad/Uso	Pureza	Marca
HC1	Controlador de pH	36.0 %	Fermont
NaCN	Disolución de metales preciosos	> 95.0 %	Monterrey
Cal	Álcali protector	49% CaO soluble	Comercial
NaClO	Agente oxidante	95.0 %	Monterrey
Ozono	Agente oxidante generado a partir de O ₂ industrial	< 95%	Infra
MaxGold	Tionocarbamato modificado, colector minerales de	100%	Solvay
A-404	Di sec butil-ditiofosfato de sodio, Mercaptobenzo- tiazol sódico, promotor metales preciosos	100%	Solvay
CuSO ₄ .5H ₂ O	Activador	< 95%	Peñoles
A-70	Metil Isobutil Carbinol (MIBC), espumante	100%	Solvay
CC-1065	Mezcla de poliglicoles, espumante	100%	EQM
H ₂ SO ₄	Regular pH	> 95%	Fermont

 Tabla 3.4.- Reactivos utilizados durante estudio-experimentación.

3.4. Procedimientos Experimentales

Se describen en esta sección los procedimientos de prueba, siguiendo la secuencia indicada al inicio del capítulo.

3.4.1. Flotación

Se realizaron dos tipos de pruebas de flotación, abiertas y de cinética de flotación a diferentes pH's. Las flotaciones abiertas se basaron en los diagramas de flujo mostrados en la Figura 3.8.



Figura 3.8.- Esquema mostrando etapas y condiciones de pruebas de flotación de laboratorio, tipo abierta; colectores Aerophina y MaxGold.

El procedimiento de las flotaciones de banco abiertas se resume a lo siguiente, 1.10 kilogramos de material son atricionados a altos sólidos (60%) por espacio de cinco (5) minutos, al inició de éste, promotor-colector y activador se adicionan en las cantidades definidas. Transcurrido el tiempo, se adiciona el espumante y se flota un primario por dos y medio (2.5) minutos (28 paletadas por minuto). A las colas de la flotación primaria, nuevamente se les agrega colector y espumante, y enseguida se flota un concentrado agotativo. El concentrado primario se repulpa en celda de 1.4 litros y se flota por espacio de dos (2) minutos, éste último constituye el concentrado final. Finalizado el proceso de prueba, los cuatro productos de prueba son filtrados y secados, y por último pesados y preparados para su análisis químico por el proceso gravimétrico, mejor conocido como vía seca.

Para las pruebas de cinética de flotación, véase Figura 3.9, las cantidades de colector y espumante se reparten de manera que se agrega un cuarto del consumo durante atricionamiento, el segundo cuarto al iniciar el tercer minuto, tercer cuarto al inicio de quinto minuto y el último cuarto al inicio del séptimo minuto. Al termino de prueba; como en el caso previo, cada uno de los concentrados obtenidos y la cola final son ensayados por oro-plata, y los datos usados para obtener la información correspondiente: K, R y tiempos de flotación de etapas.



Figura 3.9.- Diagrama de flujo de pruebas de cinética de flotación (*Prieto and Elorza*, 2013).

Resumiendo, cada tipo de prueba de flotación se realiza con fines específicos, las pruebas abiertas son rutinas sencillas-rápidas que permiten valorar o explorar diferentes escenarios de concentración, la flotación es un proceso que es influenciado por un gran un número de variables, a saber, por más de 200. Con respecto a las pruebas de cinética, la figura anterior muestra la información que proveen, aunque ésta puede utilizarse para diversos fines, básicamente se destina a: (a) determinar tiempos de flotación de las diferentes etapas que constituirán el proceso de concentración, y (b) selección de reactivos.

3.4.2. Pruebas de Concentración Gravimétrica

La gravimetría es un proceso de bajo impacto al medio ambiente, si bien utiliza una gran cantidad de agua, su captación-decantación permite su reciclamiento casi al 100%. En el procesamiento de los minerales de oro, el desarrollo de los concentradores centrífugos: K-nelson y Falcon, los cuales basan la concentración de las diminutas partículas de oro en función de las fuerzas centrifugas que desarrollan en las especies minerales presentes. La Figura 3.10 (a) ilustra el diagrama de flujo utilizado durante pruebas.



Figura 3.10.- Diagramas de flujo básicos para pruebas de concentración gravimétrica usando K-nelson de laboratorio (*Laplante*, 2000).

El procedimiento de pruebas consiste en lo siguiente, sobre el tablero de la velocidad se selecciona una velocidad alta: 70g's, 90g's ó 120g's, enseguida se fija el agua de fluidización y su presión (10-20 kPa); partículas finas requieren velocidades altas y presión-flujo de agua bajos. Enseguida se alimenta la pulpa (25% de sólidos) con una bomba peristáltica a razón de aproximadamente 0.6 kilogramos por minutos. Finalizada la alimentación de pulpa, se cierra el agua de fluidización, dejándose la rotación del concentrador por minuto más, finalmente se para el concentrador, y se colectan los productos de pruebas. Para colectar el concentrado se abre el concentrador, para ello se retira la tapa metálica, se libera el cono y el concentrado se retira con ayuda de agua que se provee a través del tubo de ganso, limpiador.

Las colas se decantan, se repulpan en una cubeta, se colocan sobre un agitador y se toma una muestra de pulpa, la que finalmente se filtra. Los productos se ponen a secar y se afinan para su

envió a análisis químico, la Figura 3.11 muestra la secuencia de la colección del concentrado de una prueba concentración gravimétrica en K-nelson (*Laplante, 2000*).





Tiene un seguro en la parte inferior el cual se debe presionar y girar el cono para extraerlo.

Se gira la rosca en sentido contrario a las manecillas del reloj.

Se extrae el cono.

Se limpia bien el interior del cono.

Figura 3.11.- Secuencia para la colección del concentrado de oro colectado (Laplante, 2000).

En el caso de nuestra muestra problema, las colas de la concentración en K-nelson fueron repulpadas a 25% de sólidos, y enseguida concentradas en una mesa Wifley. La alimentación de pulpa a mesa se realizó, como en el caso previo, usando una bomba peristáltica. Al término de la prueba, se colectaron los productos, se filtraron-secaron y se afinaron para su ensaye.

3.4.3. Pruebas Tostación-Cianuración

Se describen ahora las pruebas de tostación y cianuración, aunque no se cuenta con el equipo adecuado para las primeras, la experiencia ha mostrado que estas pueden ser adecuadamente realizadas usando crisoles y una mufla.

Tostación

Se realizaron un total de seis (6) pruebas de Tostación-Cianuración, y dos de cianuración directa, estas últimas de 0.10% y 0.20% de NaCN, respectivamente. Las tostaciones fueron realizadas a 600 °C en una mufla Felisa de control manual y pantalla digital, provista de sensor de temperatura tipo K, con dimensiones internas de 20 x 28 x 22 cm, corriente alterna de 220 Volts y programables de 50 a 1100 °C.

En todos los casos, las muestras a tostar fueron lavadas por la malla 100 para retirar la materia orgánica. Lavadas las porciones de muestra, se filtraron y se secaron a 110 °C. Para continuar con el proceso de tostación, se homogeneizó la muestra por el método de manteo, tomándose 100 gramos de mineral por crisol, a intervalos regulares de tiempo, los crisoles de muestra se extrajeron y fueron remezclados, ello con la finalidad de exponer al aire el total de muestra. Por cada prueba se prepararon 4 crisoles, teniéndose la relación mostrada en la Tabla 3.5.

Tiempo	Cantidad de	Cantidad de
Tostación (h)	Crisoles	Mena/Crisol
1	4	100
2	4	100
4	4	100
8	4	100
16	4	100
24	4	100

Tabla 3.5.- Condiciones de tostación de telururos.

Las muestras así calcinadas se llevaron a una lixiviación en disoluciones de cianuro, bajo condiciones estándar, p.e. 300 gramos de muestra; [NaCN] de 0.30% (3000 ppm NaCN); 42% sólidos en peso; cal de 10 kg/Ton y tiempo de cianuración de 24 horas.

Cianuración

Las pruebas de cianuración se realizaron usando el método dinámico, botellas y máquina de rodillos de agitación. Los parámetros de estas pruebas suelen establecerse en base a la experiencia o a partir de valores sugeridos en la literatura. Como ejemplo de estos último tenemos que, McClelland sugiere los siguientes parámetros: (1) agua para proporcionar 40 a 50% de sólidos, (2) cal en una cantidad que dé un pH de 10.5, (3) cianuro de sodio en una concentración de 1 kg/m³ (0.10%) y (4) 6, 12, 24,..., 72 horas de agitación (*McClelland, 1988*).

Aunque es posible que haya algunas variantes durante la realización de pruebas como: separación de muestra en una fracción fina y gruesa, moler y separar el material en fracciones *(Contreras, 1967)*, el procedimiento abajo listado puede ser considerado como estándar.

- 1. Se pesa una cantidad específica de muestra (200-500 g) del material a cianurar.
- 2. Con ayuda de un embudo se transfiere el total de la muestra a la botella de vidrio, la cual ha sido previamente identificada.
- 3. Se agrega agua en una cantidad previamente definida, ésta puede ser desde la misma cantidad en gramos de mineral o hasta seis veces el peso del mineral de prueba (dilución de 1:1 a 6:1), en nuestro caso se agregó para tener 42% de sólidos en peso.
- 4. Se adiciona cal en la cantidad necesaria para proporcionar un pH de 10.5-12. La cantidad de cal agregada en una prueba suele referirse sobre la base de la masa de sólidos de prueba. Preferentemente el total de pruebas debe realizarse con la misma cal; para ello se toma una porción de un saco recién abierto, se criba sobre la malla 65, se homogeneiza y se guarda en un frasco hermético. El sobretamaño generado en el proceso se muele y se integra al resto de la cal.
- 5. Ajustado el pH de prueba, se procede a agregar los mililitros de solución de cianuro¹ (al 10.0 %) para proporcionar una concentración de NaCN (% w/w) entre 0.05-0.80%. La cantidad de cianuro a agregar es calculada sobre la base del peso de agua de prueba.

¹ Aunque el cianuro puede ser agregado en forma sólida, la práctica común y más recomendable es agregarlo a partir de una solución al 10.0% en peso. Su preparación se hace ajustando primeramente el pH del agua a 10.5 con NaOH y enseguida se disuelve la cantidad de cianuro necesaria para dar la concentración deseada.

- 6. Preparados los frascos se llevan a la máquina de agitación (mesa de rodillos o reactor agitado mecánicamente) por espacio de 24 horas o el tiempo seleccionado (> 6 horas). Al término de este tiempo, se para la agitación, se determinan los consumos de cianuro y cal, se reponen las cantidades faltantes y nuevamente se a ponen a agitar.
- 7. La prueba se continúa hasta por un tiempo máximo de 72 ó 96 horas, según lo demande el material.

La Figura 3.12 resume el procedimiento arriba listado. Basados en experiencias previas, la dilución de prueba se fijó en 1.38:1 (42% de sólidos), el pH se ajustó a 10.5 y la concentración de cianuro a 0.30% (w/w). Las pruebas de cianuración se extendieron a 24 horas; al término de éstas se tituló el cianuro libre, así como el %CaO en solución.



Figura 3.12- Procedimiento estándar de pruebas de cianuración (Suárez, 2006).

La agitación a botellas de prueba fue provista por un banco de rodillos, con una capacidad para 8 frascos de prueba a la vez. El banco tiene dimensiones de 64 cm x 100 cm x 100 cm de altura, y posee ocho rodillos de 12 cm Φ x 89 cm impulsados todos ellos por un motor de 1 H.P., la velocidad de agitación impartida por la máquina a frascos es de 80 RPM.

3.4.4. Pruebas Ozonización

Para las pruebas de ozonización se pesó una masa de 200 gramos de muestra, los cuales se dispusieron en un reactor bafleado de 400 mL, enseguida se agregaron 300 mL de agua y el volumen de ácido necesario para dar un pH de 2. Además, se agregaron 30 gramos de cloruro de sodio para dar una concentración en solución de 100 g/L.

Los contenidos fueron agitados mediante una propela, adosada ésta, a un cabezal Heidolph modelo RZR 2021 de torque constante con motor de 1/8 HP. Una vez en agitación los contenidos, se prendió el ozonizador, se abrió el tanque de oxígeno, y se fijó el equipo a la producción máxima de ozono. Este flujo y concentración se suministraron-burbujearon al rector por 30 min a través de un burbujeador con punta cerámica porosa, diámetro de poro 50 μ m. Finalizado el tiempo, los contenidos fueron filtrados, secados y afinados-enviados para su análisis.

3.4.5. Pruebas de Oxidación Química

Las pruebas de oxidación química se realizaron en un contenedor bafleado de 700 mL por dos horas. Para iniciarse prueba, se colocó el contenedor sobre su soporte de acrílico, asimismo se fijó cabezal y propela; tipo turbina, sobre el soporte y se agregaron agua, material y reactivos.

Una vez implementado el sistema, primeramente, se agregaron 500 mL de agua destilada, enseguida se pesaron 300 gramos de material, se fijó la agitación a 500 rpm, se agregó ácido clorhídrico hasta bajar el pH a 5, se introdujeron 5 gramos de hipoclorito de sodio, nuevamente se fijó el pH a 5, y se continuó la oxidación por dos horas. Al finalizar éstas, se filtraron los sólidos, se lavaron tres veces con 400 mL de agua destilada cada vez, al término se pusieron a secar.

Una vez secos los sólidos, se desgrumaron, se tomó una porción para ensaye químico, la masa restante fue cianurada por espacio de 24 horas, bajo las siguientes condiciones: 0.20% NaCN, pH de 11 y dilución 1.38:1. Alimentación, producto de oxidación y colas de cianuración fueron preparadas y enviadas para su análisis químico.

3.5. Análisis Gravimétrico, Vía Seca

Para el análisis de oro y plata en las muestras sólidas por vía seca se pesaron de 5 a 20 gramos de muestra los cuales se mezclaron con 100 gramos de fundente, en el que como es bien sabido el principal constituyente es óxido de plomo (litargirio). La acción colectora de plomo permite recuperar el total de metales preciosos contenidos en muestra; la posterior absorción y evaporación del plomo durante el paso de copelación da como resultado un minúsculo botón de doré. El pesado de éste antes y después de la etapa de apartado (disolución de la plata como AgNO₃) permite calcular las leyes de plata y oro contenidos en la muestra.

Uno de los pasos importantes en el análisis por vía seca es el cálculo y preparación del fundente. La omisión o falta de consideración de este paso, puede llevar a cuantificaciones totalmente fuera de la realidad. Existen evidencias en las que la alta viscosidad de la escoria, resulta en una mala separación de fases y por ende en un mal ensaye. Aunque ambientalmente no es muy amigable, el análisis por vía seca sigue siendo hasta hoy un método accesible, confiable y reproducible, la Tabla 3.6 lista las cantidades de carga de fundentes para muestras de óxidos y sulfuros de cobre (*Haffy, Riley et al., 1965*).

TIPO DE	ANÁLISIS TÍPICO		PESO MUESTRA	Carga en Gramos (g)						
MUESTRA			(g)	Na ₂ CO ₃	PbO	SiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	CaF ₂	Harina	KNO3
Óxidos y carbonatos de Cu	Cu	G	15	20	100	8	5	1	3	0
Sulfuros de Cu	Cu	G	15	20	100	10	5	1	0	7.5
Sulfuros másivos P.R.= 8.07	Fe	G	7.5	35	70	12	10	0	0	7.0
_	Cu	5	-							
	Ni	5								

Tabla 3.6.- Cargas de fundentes para algunos tipos de menas (Haffy, Riley et al., 1965).

(*) La letra "G" implica que la cantidad de elemento es grande, y el término P.R. es la abreviación por Poder Reductor de la muestra.

Actualmente, dentro de la industria minera existe la inquietud de facilitar e incrementar-extender la precisión del análisis de oro por gravimetría. Es así que, en años recientes, además de la fluorescencia de rayos-X, ha emergido el análisis por rayos gamma, a continuación, resumimos algunos comentarios con respecto a la técnica.

La técnica de determinación de elementos por activación con radiación gamma (GAA), es un método analítico nuclear único y no destructivo con capacidad de analizar múltiples elementos. Es más eficaz si se utilizan haces de neutrones intensos (especialmente haces fríos) de reactores nucleares para inducir la radiación gamma inmediata. Se basa en el principio básico de la espectroscopia "la intensidad adsorbida o emitida por la interacción de la REEM con la materia es proporcional a la concentración".

En resumen las ventajas que puede ofrecer son:

- 1. Nula o mínima preparación de la muestra, lo que minimiza la pérdida del analito durante el análisis.
- 2. Minimiza el tiempo de análisis.
- 3. No se tiene interferencia de matriz, lo que en teoría favorece la exactitud y precisión de la determinación.
- 4. No es destructivo.
- 5. Minimiza el error humano.
- 6. Alta capacidad de análisis, 60 a 80 muestras por hora.

Las desventajas son:

1. Alto costo de la técnica.

La técnica se ha utilizado para la determinación de metales y elementos en sedimentos, sólidos y en minerales, así como para la determinación de hidrógeno en aleaciones de Titania entre otras aplicaciones . En cuanto a la determinación de oro en minerales, Tickner y col. indican que esta técnica ofrece una alta exactitud y precisión, con límites de detección para la determinación de oro de 0.1-0.2 ppm en muestras ideales (aleaciones) y de 0.5-1.0 ppm en minerales. Por debajo de este límite la incertidumbre es alta (*Paul, Privett-III et al., 1996; Molanari, 2004; Tickner, Ganly et al., 2017*).

El arreglo experimental del equipo se muestra en la Figura 3.13, en donde básicamente se tienen los 3 componentes básicos de un espectrómetro que son: 1) fuente, 2) portamuestra y 3) detector.

Los errores sistemáticos en la determinación de oro que se observan en esta técnica son (*Tickner, Ganly et al., 2017*):

- 1. Variaciones de salida de la fuente de rayos X debido a cambios en la corriente del haz de electrones, lo que conducen a una escala directa del flujo de fotones.
- 2. Las variaciones en la energía del haz de electrones afectarán al espectro de energía del flujo de fotones.
- 3. Si el producto del flujo de fotones y la probabilidad de detección de rayos gamma no es aproximadamente constante con respecto a la posición, la concentración inferida de oro dependerá de la distribución espacial del oro dentro de la muestra.



Figura 3.13.- Arreglo experimental de un GAA (Tickner, Ganly et al., 2017).

Los resultados de pruebas son ahora presentados, como en capítulo previo, el orden de presentación será: resultados de concentración, cianuración, tostación-cianuración, ozonización y finalmente oxidación química-cianuración.

4.1 Flotación

Previo a toda prueba, se realizó un análisis granulométrico del material de prueba, lo anterior permitió conocer la distribución de tamaño de partícula, así como la de los valores de oro-plata. Este análisis se hizo en húmedo, lavando medio kilogramo sobre la malla 325, el producto + 325# (tamaño mayor a 44 micras), una vez seco, se hizo pasar por las mallas 50, 70, 100, 150, 200, 230 y 325, utilizándose para ello los cedazos mencionados y el Ro-Tap. El -325# (tamaño menor a 44 micras) se hizo pasar en húmedo por las mallas 400 y 500. Finalmente, cada una de las fracciones retenidas en mallas se pesaron, se afinaron @ -200#, se homogeneizaron mediante manteo, y se enviaron para su análisis químico por el método gravimétrico, vía seca, los resultados de esta distribución de tamaños valorada son resumidos en Tablas 4.1 y 4.2.

Aproximadamente, el 50% del material tiene un tamaño menor a las 25 μ m. Asimismo, el 52% del oro y 56% de la plata se encuentran por debajo de las 25 micras, lo que nos llevaría inferir que no deben tenerse problemas de liberación.



Tabla 4.1.- Distribución de tamaño de partícula de muestra problema.

Malla	Mianag	Ley	g/Ton	% Distri	ibuciones
Mana	wheras	Au	Ag	Au	Ag
+50	297	-	-	-	-
+70	210	-	-	-	-
+100	149	4.40	113.16	4.01	3.95
+150	105	4.30	99.98	7.15	6.37
+200	74	3.40	84.68	12.72	12.13
+230	63	3.10	72.92	5.13	4.62
+325	44	2.80	68.36	7.39	6.91
+400	37	4.00	80.72	5.68	4.39
+500	25	2.80	71.80	6.26	6.15
-500	-25	4.30	120.56	51.66	55.48
Total		4.01	99.35	100.00	100.00



Tabla 4.2.-Leyes y distribuciones de oro y plata en cada fracción del material de jales de El Oro México, e ilustración de resultados en forma gráfica.

De acuerdo a la literatura, la cual aduce a la facilidad y simplicidad con la que pueden ser flotados los telururos de oro, se realizaron dos pruebas de flotación de las especies de metales preciosos, el diagrama básico de estas es mostrado en la Figura 4.1, constituido por un sistema de flotación colectiva (bulk): (a) un primario de 2.5 minutos; (b) un agotativo de 2 minutos y (c) una etapa de limpia de 2 minutos. Los reactivos colectores usados lo fueron MaxGold y Aerophina 3418, ambos promotores fuertes y selectivos, ampliamente usados en las industrias del oro. Los resultados de estas dos pruebas son resumidos en Tablas 4.3 y 4.4.



Figura 4.1.- Diagrama de flujo del proceso de flotación de la segunda prueba de 1.1 kg, adicionando colector MaxGold, promotor A-404, AEROFROTH-70, CuSO₄.

PRODUCTO	$\mathbf{D}_{\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{q})$	Ley g	/Ton	% Distribución		
rkobucio	reso (g)	Au	Ag	Au	Ag	
Cabeza	1100.00	4.01	99.35	100.00	100.00	
Concentrado	10.40	24.24	752.8	5.72	7.16	
Conc. Agotativo	20.00	13.54	351.62	6.14	6.44	
Medios	31.40	7.82	188.67	5.57	5.42	
Colas	1038.20	3.56	93.69	83.77	89.01	

Tabla 4.3.- Recuperaciones de oro y plata obtenidas en prueba de flotación-1.

Tabla 4.4.- Recuperaciones de oro y plata obtenidas en prueba de flotación-2.

PRODUCTO	$\mathbf{D}_{\alpha\alpha\alpha}(\mathbf{q})$	Ley g	g/Ton	% Distribución		
rkobucio	reso (g)	Au	Ag	Au	Au	
Cabeza	1100.00	4.01	99.35	100.00	100.00	
Concentrado	22.70	15.46	375.55	9.88	11.55	
Conc. Agotativo	96.00	5.85	177.68	23.33	22.81	
Medios	47.80	6.20	197.12	6.71	6.09	
Colas	940.70	3.13	89.54	60.09	59.55	

Como se observa el grado de concentración es bajo, 6.06 con MaxGold y sólo 3.9 con Aerophina. En cuanto a las recuperaciones de oro, con MaxGold se obtuvo 5.7%, mientras que con Aerophina se alcanza el 9.9%. Tratando de mejorar estas recuperaciones se realizaron pruebas a distintos pH, específicamente: 5, 7 y 9. Estas pruebas se realizaron usando la metodología de pruebas de cinética de flotación, los **mejores** resultados se obtuvieron a pH de 5, véase Tabla 4.5, no obstante, como puede observarse las velocidades de flotación son lentas, siendo el grado máximo de concentrado de 7 g Au/Ton, primer minuto de flotación.

Tabla 4.5.- Recuperación acumulada de oro-plata a pH de 5, valores de R y K.

Tiempo (min)	Grado Conc. g	% REC. REAL	Au 101.7	% REC. REAL	Ag 48.5	40.0	Au
· /	Au/Ion	Au	0.15	Ag	0.40	ada	● Ag
0		0.00	0.00	0.00	0.00	a 30.0	
1	7.00	7.63	7.26	5.50	8.53	V CU	
2	6.50	10.16	13.84	8.52	15.12	vuo 25.0	
3	5.50	15.29	19.80	14.03	20.26	.0.0 g	
4	8.50	28.09	25.22	26.47	24.31	nbe	
5	4.50	31.18	30.15	29.87	27.53	ອ ສ	. 🦯 🧧
6	6.60	32.26	34.64	30.54	30.12	S 10.0	/. 🚆
7	5.00	33.25	38.74	31.63	32.23	- 0	
Cola	3.30					5.0	
						0.0	<u> </u>
						0	0.0 2.0 4.0 6.0
							Tiempo (min)

Además de las concentraciones por flotación, arriba descritas, y tomando como base el esquema de flotación definido para los jales del Monte de San Nicolás, véase Figura 4.2, se realizó una tercera prueba de flotación.



Figura 4.2.- Diagrama de flujo de la prueba de flotación estándar definida para los jales del Monte de san Nicolás (*Suárez, 2017; Islas and Elorza, 2018*).

El tiempo de remolienda que se dio fue de quince (15) minutos; mejor prueba para los jales del Monte de San Nicolás, los resultados de esta prueba son resumidos en Tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Resultados de concentración por flotación de los jales de Tlalpujahua y El Oro, considerando parámetros y condiciones de mejor prueba de los jales del Monte de San Nicolás *(Islas and Elorza, 2018)*.

PRODUCTO	Peso	LEY	(g/Ton)	n) % Distribución	
TRODUCTO	(%)	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Ens.	100.00	4.26	79.81	100.0	100.0
Conc. Final	1.02	36.0	829.4	9.0	10.5
Conc. Agota.	2.98	9.7	219.8	7.1	8.1
Medios	4.02	10.0	204.3	9.9	10.2
Cola Final	91.98	3.3	62.4	74.0	71.2
Total	100.00	4.06	80.6	100.0	100.0

Para obtener suficiente material de prueba para caracterización mineralógica y pruebas de mecanismos requerirá el hacer pruebas cíclicas, no obstante, el grado del concentrado parece aceptable, aunque muy seguramente disminuya.

4.2 Concentración Gravimétrica en K-nelson

Otra alternativa de procesamiento probada fue la concentración gravimétrica en el K-nelson. Las condiciones de pruebas se seleccionaron acordes al tamaño de partícula a concentrar, quedando por probar las velocidades máximas, 120 y 140g's (2000 y 2150 min⁻¹, respectivamente). La prueba en K-nelson se realizó bajo las siguientes condiciones: 30.00 % de sólidos, fuerza centrífuga de 70 g's y 2 kg de mineral. Obteniéndose recuperaciones de 2.88% de Au y 3.63% de Ag, y un concentrado con grado de 4.24 g Au/Ton y 132.6 g Ag/Ton. Los resultados de concentración gravimétrica son resumidos en Tabla 4.7.

PRODUCTO	Peso (g)	Leyes	g/Ton	% Distribución		
inobeero	2 0.00 (8)	Au	Ag	Au	Ag	
Cabeza	2000.0	4.01	99.35	100.00	100.00	
Concentrado	54.40	4.24	132.66	2.88	3.63	
Colas	1881.80	3.20	96.66	75.02	91.54	

Tabla 4.7.- Resultados de la prueba de concentración gravimétrica en K-nelson.

4.3 Cianuración y Tostación-Cianuración

Los jales de El Oro México, arrojaron una ley o contenidos de oro aceptables, 3.90 g Au/Ton, motivo por el cual se tomó como material de trabajo. Su caracterización mineralógica se realizó por Petrochim, otras caracterizaciones realizadas son resumidas a continuación, ver tabla siguiente, Tabla 4.8.

Tabla 4.8.- Análisis químico composicional por fluorescencia sobre un 1 gramo de muestra de jales de El Oro México, tamaño muestra 100% @ -74 μ m.

Compuestos	Porciento %	ppm
SiO ₂	71.76	
CaO	7.54	
Al_2O_3	6.88	
PPI	6.02	
Fe ₂ O ₃	3.05	
K ₂ O	2.1	
SO_3	1.18	
MgO	0.676	
TiO ₂	0.246	
Na ₂ O	0.164	
P_2O_5	0.100	
ZnO	0.0915	915

MnO	0.0800	800
PbO	0.0398	398
SrO	0.0240	240
Ag	0.0210	210
CuO	0.0186	186

Notas: Se reportan sólo los elementos detectados en una concentración mayor a 0.010%. Se realiza un balance al 100.00% con los elementos detectados. *PPI: Perdida por ignición a 950 °C por 1 hora.

La muestra fue analizada por el método semicuantitativo de espectrometría de fluorescencia de rayos-X, con dispersión de longitud de onda (WD-FRX), utilizándose un equipo Marca BRUKER modelo S4 PIONNER, provisto de una fuente de excitación de 4 kW. La interpretación de los datos se realizó para concentraciones >1% de 5 a 10 y para concentraciones < 1% de 10 a 20 bajo las siguientes condiciones:

- Tubo de RX con ánodo Rh
- Voltaje de excitación de 25 a 60 Kv
- Colimador de 0.46 dg
- Mascara de colimador de 34mm
- Cristales LIF y PET

Además de fluorescencia, también se analizó por ICP (emisión atómica por plasma), usándose un equipo de espectrometría por plasma marca PERKIN ELMER, modelo OPTIMA 8300, donde se analizó Teluro arrojando una ley <10.0 g/Ton.

Con base a la literatura consultada, se probaron condiciones de cianuración para la disolución de metales preciosos en menas refractarias (Telururos): 0.20 % NaCN, 42 % de sólidos, pH 12.0-12.5, 28 °C, 96 horas y 500 gramos de mineral. Obteniéndose una recuperación de Au de 4.85 % y de plata 19.77 %, ver Tabla 4.9.

Tabla 4.9.- Resultados de prueba de cianuración, leyes en sólidos por vía seca y concentraciones en solución por absorción atómica.

PRODUCTO		Ley g/Ton		% Distri	bución	ppm (mg/L)	
	Peso (g)	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza	500.00	4.01	99.35	100.00%	100.00%	-	-
Colas	485.80	3.81	79.13	92.31%	77.39%	-	-
Solución	700.00	0.20	20.22	4.85%	19.77%	0.14	14.03

Otras condiciones de cianuración probadas para la disolución de metales preciosos en menas de Telururos, lo fueron: 2.00 % NaCN, [O₂] 10 cm³/min, 42 % de sólidos, pH 12.0-12.5, 28 °C, 96 horas y 220 gramos de mineral. Las recuperaciones obtenidas fueron 16.8 % de Au y 23.8% de plata, ver Tabla 4.10.

PRODUCTO		Ley g/Ton		% Distri	bución	ppm (mg/L)	
	reso (g)	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza	500.00	4.01	99.35	100.0	100.0	-	-
Colas	485.80	3.31	75.01	80.2	73.3	-	-
Solución	700.00	0.70	24.34	16.8	23.8	0.49	16.89

Tabla 4.10.-Resultados de la prueba de cianuración con 2.0% NaCN en solución.

Además de las pruebas arriba descritas, se realizó prueba con un pretratamiento de tostación a 650 °C por 24 horas, según Lu y col., este pretratamiento libera al oro del telururo, dejándolo en su estado metálico, pudiendo entonces ser recuperado por una lixiviación bajo las condiciones de 0.50 % NaCN, 42 % de sólidos, pH 13.00, 25 °C y 24 horas (*Lu and Lawson, 1992*). Para esta prueba se tostaron dos kilos de material de El Oro, finalizada la tostación se cianuraron sólo 1.38 kilogramos, la Figura 4.3 muestra las difracciones de rayos-X del material antes y después de calcinación.



Figura 4.3.- Difractogramas de los jales de El Oro (a) antes de pretratamiento y (b) después de 24 horas de pretratamiento a 650 °C.

Por su parte la Tabla 4.11 y Figura 4.4 listan los resultados de recuperación de oro con respecto al tiempo, teniendo recuperaciones de 64.96 % Au y nada de Ag a las 24 horas de lixiviación,

Tabla 4.11 Resultados de la prueba de tostación, subsecuentemente lixiviada en solución
de cianuro, los análisis en sólidos fueron realizados por vía seca.

Tiempo Peso		Ensaye	Colas g/Ton	Recu	11	
(horas)	(gramos)	Au	Ag	Au	Ag	рп
Cabeza	1000.00	4.01	99.35	-	-	-
0	1380.00	4.01	99.35	0.00	0.00	13.22
2	1380.00	1.48	103.93	63.07	0.00	13.22
4	1365.30	1.50	117.02	62.57	0.00	13.16
6	1348.90	1.38	141.86	65.59	0.00	13.03
8	1336.60	1.36	121.13	66.03	0.00	13.00
24	1322.20	1.41	106.06	64.96	0.00	13.01



Figura 4.4.- Cinética de disolución de muestra de oro pre-tratada por oxidación a alta temperatura (650 °C) por 24 horas: 0.50% NaCN, 42% de sólidos, pH 13.0 y 25 °C.

Estas pruebas permitieron una comparación entre el mineral de telururos con y sin pretratamiento, y como es qué la oxidación a alta temperatura afecta en la recuperación de los metales preciosos. El seguimiento de la velocidad de disolución o de cinética de disolución oro, mostrada en la Figura 4.4, indica que la remoción de teluro del material da como resultado un material en el que el oro se transforma a su forma \ll **nativa** \gg , sólo dos horas fueron necesarias para disolver el 63% del oro.

Si bien es cierto que el alto precio del oro en el mercado, es capaz de hacer económicas algunas de las operaciones para su recuperación, p.e.: MaxGold para su flotación; carbón activado para su adsorción, entre otros, su contenido en el material de prueba no es suficientemente alto para hacer económica su recuperación por tostación-cianuración. Sin embargo, y dado que la tostación es considerada como una alternativa referente, es decir, proporciona el mejor valor de recuperación posible de alcanzar, se realizaron pruebas ulteriores con la finalidad de minimizar el tiempo de tostación, los resultados de éstas son resumidos en Tabla 4.12 e ilustrados en la Figura 4.5.

 Tabla 4.12.- Análisis químicos y recuperaciones de pruebas tostación por diferentes tiempos, seguidas de cianuración.

Cantidad de muestra	300 gramos
% Sólidos (w/w)	42.0
[NaCN]	0.30 %
Cal	10 kg/Ton
Tiempo Cianuración	24 horas

Condiciones de Cianuración

Descripción	Ley g/Ton			% Recuperación			
Muestra	Au _{grav.}	Au _{AA}	Ag	Au _{grav.}	Au _{grav.}	Au _{grav.}	
Cabeza	4.01		99.35				
Tel-0.10% NaCN	2.95		44.88	26.43		54.83	
Tel-0.20% NaCN	3.05		43.28	23.94		56.44	
Tel-1 h Tosta	-	0.599	53.99		85.06	45.66	
Tel-2 h Tosta	0.60		52.14	85.37		47.52	
Tel- 4 h Tosta	0.70		54.28	82.54		45.36	
Tel- 8 h Tosta	0.65		52.15	83.79		47.51	
Tel- 16 h Tosta	0.91		60.51	77.31		39.09	
Tel- 24 h Tosta							



Horas Tostación-24 h Cianuración



4.4 Pretratamientos Oxidativos-Cianuración

Dos pretratamientos oxidativos se realizaron sobre muestra, el primero usando ozono y el segundo hipoclorito de sodio. Ambos pre-tratamientos se realizaron sobre 300 gramos de muestra a pH's ácidos, este último ajustado con ácido clorhídrico concentrado, el tiempo de oxidación fue de 2 horas, este tiempo se tomó de experimentos sobre oxidación de materia

carbonosa (*Gómez*, 2016), los detalles de estas pruebas y sus resultados son descritos a continuación.

4.4.1. Ozonización-Cianuración

El pre-tratamiento con ozono se realizó usando un ozonizador alimentado por oxígeno con un gasto de 1 L/min. Previo a la alimentación con oxígeno se colocaron 300 gramos de muestra en vaso de agitación bafleado de 400 mL, al que previamente se le agregaron 350 mL de agua destilada, la agitación fue provista por un cabezal de agitación-turbina. Una vez que se observó la integración de los contenidos, se agregó ácido clorhídrico hasta disminuir y sostenerse el pH a tres. Enseguida se fijó el ozonizar a la concentración de ozono máxima (0.02 g O₃/L), ozonizando la pulpa por espacio de una, dos y tres horas, al término de cada una de estas, se filtraron, secaron y sacaron porciones de muestra para análisis químico (40 gramos), para finalmente cianurar por 24 horas. Las condiciones de cianuración; como en pruebas previas, lo fueron: 42% de sólidos en peso; concentración de cianuro 0.30%; cal en cantidad de 10.0 kg/ton.

La Tabla 4.13, resume los resultados de las pruebas de ozonización, seguidas de 24 horas de cianuración.

PDUFRA	CONCEPTO	Leyes g/Ton		% Distribución		
IKULDA	CONCELLO	Au _{grav.}	Ag _{grav}	Au _{grav.}	Ag _{grav.}	
Cabeza Pruebas Ozonización + 24 h Cianuración			79.81			
1 h Ozonización + 24 Cian	Cabeza Cianuración	4.265	78.99	100.00	100.00	
	Cola-Cianuración	3.799	50.15			
	Recuperación			10.93	36.51	
2 h Ozonización + 24 Cian	Cabeza Cianuración	4.200	76.34	100.00	100.00	
	Cola-Cianuración	3.766	50.55			
	Recuperación			10.33	33.78	
3 h Ozonización + 24 Cian	Cabeza Cianuración	4.265	78.99	100.00	100.00	
	Cola-Cianuración	3.798	47.79			
	Recuperación			10.95	39.50	

Tabla 4.13.- Resultados pre-tratamiento con ozono seguido de cianuración: Ozonización 2
horas, flujo de 1 L O₂/min y $[O_3]$ de 0.02 g/L.

4.4.2. Oxidación Química NaClO-Cianuración

El pretratamiento oxidante con hipoclorito de sodio (NaClO) se realizó a un pH ácido de cinco (5), ajustado este con ácido clorhídrico concentrado. Ajustado el pH se agregaron cinco gramos de hipoclorito de sodio, dejándose el sistema por dos horas, al término se filtró la pulpa, se extrajo muestra para ensaye, cianurándose el resto de muestra por 24 horas, los resultados de prueba son resumidos en Tabla 4.14.

PDUFRA	CONCEPTO	Leyes	g/Ton	% Distribución	
IKULDA	CONCELLO	Au _{grav.}	Ag _{grav}	Au _{grav.}	Au _{grav.}
Cabeza Pruebas Oxi-NaOCl -	4.266	79.81	100.00	100.00	
2 h Oxi-NaClO + 24 Cian	Cabeza Cianuración	3.300	53.00	22.64	33.59
	Cola-Cianuración	1.700	50.15	37.51	3.57
	Recuperación			60.15	37.16

Tabla 4.14.- Resultados de oxidación química con hipoclorito de sodio (NaClO) seguida de 24 horas de cianuración; 0.30% NaCN, 42% Sólidos w/w y pH de 11.

Se estudió la concentración y extracción de los metales preciosos; esencialmente Au en la forma de telururos y Ag, contenidos en los jales de El Oro México-Tlalpujahua. Nuestros intereses principales se centraron en dos objetivos, el primero, posibilidad de concentrar los metales preciosos en productos de alto grado, los cuales puedan ser caracterizados mineralógicamente, y enseguida usados para realizar estudios fundamentales de extracción, p.e. voltametría cíclica sobre electrodos de pasta de grafito-concentrado de telururos. Los procesos de concentración explotados lo fueron la flotación y la concentración gravimétrica en K-nelson.

El segundo objetivo lo constituyó el estudiar la posibilidad de extraer el oro contenido en jales usando pre-tratamientos oxidativos seguidos de cianuración: alta temperatura 650 °C, ozonización y oxidación química con NaClO, seguidos de 24 horas de cianuración.

5.1 Flotación

La metalurgia, como disciplina esencial en la obtención de metales a partir de la concentración y/o extracción de los minerales explotados por la minería, enfrenta problemáticas que requieren de la experimentación continua para enriquecer o mejorar los métodos que se utilizan para extraer los valores de una mena. En el caso de los metales preciosos, los métodos más utilizados para su recuperación han sido la flotación y la cianuración. Por diferentes razones y para el caso de muchos yacimientos de tenores aprovechables identificados en algunas unidades mineras del país, estos métodos son insuficientes para recuperar todos esos valores, ya que existen múltiples factores que impiden su adecuada recuperación, entre las que pudieran mencionarse: (a) textura o asociaciones mineralógicas entre los metales preciosos y otros minerales, p.e. arsenopirita, pirita, sílice, etc.; (b) presencia de impurezas altamente activas, que inhiben o compiten con las reacciones de extracción; (c) teluros de oro, especies refractarias con amplia diversidad a la cianuración, entre otras.

En el caso de desechos o jales de antiguas operaciones de concentración o extracción, es posible encontrar moderados a altos tenores de metales preciosos, ello por razones como: (a) altos tenores en las alimentaciones a los procesos de concentración y/o extracción, asociados a tiempos de tratamiento o residencia insuficiente; (b) falta de molienda-liberación de los metales de interés, hoy día muchas de las operaciones minero-metalúrgicas están moliendo 70-80@-200 mallas; (c) falta de reactivos y apropiados esquemas de tratamiento, (d) minerales refractarios, etc. Cualquiera que sea la razón, el distrito minero de "El Oro-Tlalpujahua", posee un sinnúmero de depósitos de jales, los cuales, dada la cotización de los metales preciosos: oro 1277.85 USD/onza y plata 14.98 USD/onza, algunos de ellos son y han sido objeto de consideración. El Distrito minero El Oro-Tlalpujahua comprende un área de aproximadamente 230 km², la cual está localizada en los límites de los estados de México y Michoacán, entre las coordenadas geográficas 19°52'00"-19°45'00" de latitud norte y 100°05'00"- 100°20'00" de longitud oeste. Los municipios de El Oro de Hidalgo y Tlalpujahua de Rayón distan apenas 7 km uno del otro y se puede tener acceso a estos a través de la carretera federal que va de Atlacomulco a Maravatío o por medio de la autopista México-Guadalajara.

La flotación, como la cianuración, son procesos que nacieron en la industria hace más de 100 año, para después pasar a las universidades, en donde la investigación y aplicación de principios fundamentales ha permitido entendimiento de los mecanismos de asociados a los procesos de concentración-extracción, desarrollo de equipos y procesos, reactivos que conjugan fuerza y selectividad. Algunos de ellos aun en estado de desarrollo, p.e. selector de Steiner; equipo de « pepena» basado en color-densidad atómica, análisis gravimétrico de metales preciosos usando equipos que radiación gamma, entre otros (*Hamilton and Ketelhodt, 2018; Villagómez, 2018*).

Las pruebas de concentración por flotación se realizaron usando diagramas de flujo y condiciones estándar para concentrar metales preciosos. Factores como: (a) tiempo de remolienda; (b) cantidad de Aerophina 3416 y (c) tipo de promotor para metales preciosos, se establecieron con base a la investigación bibliográfica, así como experiencias previas en la concentración de menas de metales preciosos.

Tiempo de Remolienda: 15 minutos, *Aerophina 3416*: similar a la Aerophina 3418A, *Tipo de Promotor*: A-404 y A-31.

En el caso de los promotores se optó por probar dosificaciones de 15-20 g/Ton de A-404 y A-31; pruebas 1-2 y prueba 3, respectivamente. El primero es utilizado en la unidad El Cubo, Guanajuato, así que su acción o eficacia en la flotación de los minerales del distrito está ampliamente avalada. El promotor A-31 es también de amplio uso en la industria minerometalúrgica, sobre todo cuando existen asociaciones entre los metales preciosos y los sulfuros de metales base o pirita. El A-31, es un ditiofosfato, con una estructura como ilustra la Figura 5.1. El grupo solidofílico tiene como átomo central el elemento fosforo,



Figura 5.1.- Estructura química de los promotores A-31 y A-25 (*Bulatovic, 2007; Solvay, 2010*).

Los promotores A-25 y A-31 son utilizados en la flotación de minerales plata, asimismo tienen fuertes características de espumación. Sin embargo, el A-31 contiene un colector secundario que mejora la flotación y recuperación de la plata.

El promotor A-404 también es considerado un buen reactivo para la flotación de minerales de Au-Ag, es mercaptobenzotiozol, ampliamente usado para la flotación de minerales de preciosos en circuitos alcalinos, es un excelente colector de piritas. La estructura de este reactivo es

mostrada en la Figura 5.2, es obtenido por la reacción de anilina, disulfuro de carbón y azufre elemental en iguales razones molares.



Figura 5.2.- Reacción para producir el promotor A-404 y su estructura química (*Bulatovic*, 2007; *Solvay*, 2010).

La Aerophine 3416, actualmente es usada en la unidad El Cubo, es selectiva y a la vez más fuerte que el Xantato Amílico de Potasio. Sus menores consumos, un tercio de los de xantato, compensan su mayor costo. Además, debido a los mayores grados en los concentrados obtenidos, se tiene un menor costo en fletes. La cantidad a agregar de la Aerophina-3416 se fijó sobre la base de la experiencia ganada en la concentración de los metales preciosos de los jales del Monte de San Nicolás, estableciéndose como la cantidad a usar de 40 g/Ton. Las aerophinas son reactivos, aunque costosos, selectivos y fuertes, básicamente son ditiofosfinatos, con estructuras como las mostradas en la Figura 5.3.



Figura 5.3.- Estructura química de las aerophinas (Bulatovic, 2007; Solvay, 2010).

Los ditiofosfinatos (Aerophinas-3418A, 16) son colectores selectivos relativamente nuevos, en los que el elemento central del grupo solidofílico es el fosforo, se diferencian de los ditiofosfatos en que los dos grupos de hidrocarburos están ligados directamente al fosforo (P, pentavalente). Además de estos últimos, tiene dos azufres unidos a él, uno a través de doble enlace y al otro azufre; átomo donador, mediante enlace sencillo.

Estos reactivos muestran buena acción colectora sobre los metales preciosos, específicamente por el oro. Este, no obstante, caracterizado por su poca reactividad, forma complejos estables con varios aniones, p.e.: cloro (Cl⁻), cianuro (CN⁻) y tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$). Es posible que varios de estos complejos sean sustituidos por ligandos de fosfina (PH₃), arsina (AsH₃) y sulfuro (S²⁻) (*Cotton and Wilkinson, 1972*).

En resumen, la concentración por flotación de los metales preciosos contenidos en estos jales, presentan valores de velocidad de flotación bajos, $K_{Au} = 0.15\%$ -min⁻¹ para oro y $K_{Ag} = 0.40\%$ -min⁻¹ para plata. Tanto el intemperismo, como las íntimas relaciones texturales entre los valores

de interés y los minerales de ganga impiden el obtener concentrados de buen grado. La remolienda, previo a la flotación, mejora la liberación y por ende el grado del concentrado, 36 g Au/Ton, contra 24 o 15.6 g Au/Ton sin remolienda. Obtener un concentrado de mayor grado; sobre el que pueda realizarse una caracterización mineralógica y estudios fundamentales, implicará incluir una segunda etapa de limpia, así como el considerar reactivos modificadores en el esquema de tratamiento, p.e. silicato de sodio.

FTADA	nЦ	Tiempo	CONSUMO DE REACTIVOS (g/Ton)				
LIAIA	pm	(min)	A-31	A-3416	CuSO ₄	A-70	
Remolienda	nat.	5.0	15.0	6.6	10.0		
Acondicionamiento	nat.	2.0		13.2		8.50	
Primario	nat.	4.0		9.9		4.26	
Agotativo	nat.	3.0		10.0		4.26	
Primera limpia	nat.	2.0		2.8			

Tabla 5.1.- Condiciones y resultados de prueba de la concentración de los jales de El Oro, México.

PRODUCTO	Peso %	Ley	g/Ton	% Distribución	
		Au	Ag	Au	Ag
Cabeza Ensayada	100.00	4.26	79.81	100.00	100.00
Conc. Final	1.02	36.0	829.4	9.0	10.5
Conc. Agot.	2.98	9.7	219.8	7.1	8.1
Medios	4.02	10.0	204.3	9.9	10.2
Cola Final	91.98	3.3	62.4	74.0	71.2
Total	100.00	4.06	80.6	100.0	100.0

5.2 Concentración Gravimétrica en K-nelson

Hoy día, la concentración gravimétrica usando concentradores centrífugos es una operación unitaria que no puede faltar en la concentración-extracción de las menas de metales preciosos, cuyo objetivo es concentrar el oro libre grueso-fino, para enseguida someterlo a una etapa de cianuración bajo condiciones intensivas.

El concentrador Nelson utiliza el principio de sedimentación impedida en un campo de fuerzas centrífugas. Un cono central perforado conteniendo canales horizontales a lo largo de la pared interna es rotado a velocidades superiores a 400 rpm, a esta velocidad se genera una fuerza 60 veces más grande que la fuerza gravitacional. Las partículas pesadas son forzadas hacia fuera de las paredes siendo atrapadas por las canales o nervaduras, mientras que las partículas ligeras son acarreadas fuera por el agua de lavado. El cono está rodeado por una chaqueta de agua presurizada que inyecta agua a través de sus orificios sobre el cono, de manera que las partículas pesadas se mantengan fluidizadas. La fuerza del agua actúa contra las fuerzas centrifugas del cono rotatorio. Esta fuerza en contra es suficientemente grande para inhibir la severa

compactación del concentrado colectado. La limpieza de la unidad es realizada parando el cono, abriendo el drenaje, y lavado el concentrado hacia la salida *(Meza, Hartamann et al., 1994)*.

De acuerdo a los conceptos básicos de física, la fuerza centrífuga es una "fuerza ficticia", que aparece cuando se describe el movimiento de un cuerpo en un sistema de referencia en rotación, o equivalentemente la fuerza aparente que percibe un <u>observador no inercial</u> que se encuentra en un sistema de referencia giratorio. El calificativo de "**centrífuga**" significa que "**huye del centro**". En efecto, un observador no inercial situado sobre una plataforma giratoria siente que existe una "fuerza" que actúa sobre él, que le impide permanecer en reposo sobre la plataforma a menos que él mismo realice otra fuerza dirigida hacia el centro del eje de rotación. Así, aparentemente, la fuerza centrífuga tiende a alejar los objetos del eje de rotación. En general, la fuerza centrífuga asociada a una partícula de masa "m" en un sistema de referencia en rotación con una velocidad angular " ω " y en una posición "r" respecto del eje de rotación se expresa por la relación, $F_{ef} = -m\omega^2 r$.

En el caso del concentrador Knelson, las partículas entonces se verán sometidas a diferentes fuerzas centrífugas, pero como hay una inyección de agua a presión entonces la suma de fuerzas en xx' será diferente para una y otra, lo que dará como resultados que las ligeras salgan con el flujo que asciende, mientras que las pesadas vayan hacia la periferia y se colecten en las nervaduras, para después ser extraídas como concentrado.

$$m = \text{Volumen x Densidad} = \left(\frac{1}{6}\pi d^3\right)\rho \quad (5.1)$$

$$F_{cf} = \left(\frac{1}{6}\pi d^3\right)\rho \omega^2 r \quad (5.2)$$

$$\omega = 2\pi f$$

Así para partículas de oro ($\rho_{oro} = 19.3 \text{ g/cm}^3$) y cuarzo ($\rho_{cuarzo} = 2.7 \text{ g/cm}^3$) de 212 micras diámetro, en un concentrador de 3" (7.62 cm) de diámetro girando a 1200 rpm (f), las respectivas fuerzas centrífugas sobre cada una de estas partículas son:

$$\begin{split} F_{cf \, oro} &= \left(\frac{1}{6}\pi D^{3} \rho\right) 4\pi^{2} (f^{2})(r) = \\ &= \frac{1}{6}\pi (2.12 x 10^{-4} \, m)^{3} \left(19.3 x 10^{3} \frac{kg}{m^{3}}\right) (4 \, \pi^{2}) (1200 \, min^{-1})^{2} (0.0381 \, m) = \\ &= 0.209 \frac{kg - m}{min^{2}} \left(\frac{1 \, min^{2}}{60^{2} \, s^{2}}\right) = 5.79 x 10^{-5} \frac{kg - m}{s^{2}} = 5.79 \frac{g - cm}{s^{2}} \\ F_{cf \, cuarzo} &= \frac{1}{6}\pi (2.12 x 10^{-4} \, m)^{3} \left(2.7 x 10^{3} \frac{kg}{m^{3}}\right) (4 \, \pi^{2}) (1200 \, min^{-1})^{2} (0.0381 \, m) = \\ &= 0.0292 \frac{kg - m}{min^{2}} \left(\frac{1 \, min^{2}}{60^{2} \, s^{2}}\right) = 8.10 x 10^{-6} \frac{kg - m}{s^{2}} = 0.81 \frac{g - cm}{s^{2}} \end{split}$$

De la magnitud de estas fuerzas se puede observar, ver Figura 5.4, que conforme ascienden las partículas por el tazón del concentrador, sus posiciones horizontales varían, lo que da como resultado la clasificación deseada. El agua alimentada a presión a lo largo del tazón además de fluidizar la cama de concentrado acentúa esta separación, permitiendo que las partículas ligeras salgan a la corriente que asciende hacia la salida de colas. Las presiones del agua alimentada en los equipos varían según el tamaño de partícula de éstas, y en lo general se tiene que para partículas de diámetro pequeño se usan presiones-flujos bajos y viceversa (*Soto, 2012*).



Figura 5.4.- Movimiento de partículas en función de la fuerza de ascenso y centrífuga sobre ellas (*Soto, 2012*).

Las presiones de alimentación de esta agua van desde 1 a 5 lb/pulg² (6.9 a 34.5 Pa o N/m²). Así, sí para nuestras partículas alimentásemos en el tazón agua una presión de 5 lb/pulg², la fuerza que se contrapondría a sus fuerzas centrífugas sería:

$$F_{agua} = PA = \left(34.5 \frac{kg - m}{m^2 - s^2}\right) \left(\frac{\pi}{4} (2.12x10^{-4}m)^2\right) = 1.21x10^{-6} \frac{kg - m}{s^2} = 0.12 \frac{g - cm}{s^2}$$

Aunque aquí hemos determinado una fuerza, asumiéndola perpendicular a las partículas, esto no es del todo correcto ya que el agua de fluidización se alimenta de manera tangencial, así que sólo una fracción de esta fuerza es la que se opone a la fuerza centrífuga de las partículas *(Knelson and Edwards, 1990)*.

Con base a estos principios, las pruebas sobre el material de jales de "El Oro", estás se han corrido a las máximas velocidades de rotación: 120g's y 140g's, sin embargo, no se observa concentración, ver Tabla 5.2,

Prueba No Velocidad (min ⁻¹)	Velocidad	Producto	Ley g/Ton		% Distribución	
	(min ⁻¹)		Au	Ag	Au	Ag
1	70g's (1500	Alimentación	4.01	99.35	100.00	100.00
	rpm)	Concentrado	4.24	132.66	2.88	3.63
		Colas	3.20	96.66		
2	120g's (2150	Alimentación	4.01	99.35	100.00	100.00
	rpm)	Concentrado	4.11	94.34	3.50	5.00
		Colas	3.33	95.56		

Tabla 5.2.- Resultados de concentración gravimétrica en K-nelson, velocidad variable.

3	140g's (2250	Alimentación		
	rpm)	Concentrado		
		Colas		

La imposibilidad de concentrar gravimétricamente es consecuencia de la falta de liberación, las especies de metales preciosos se encuentran en intima asociación con las especies de ganga, no existe, o si existe, es mínima la diferencia de densidades entre especies de interés económico y ganga, ver Figura 5.5. En esta situación es difícil establecer una ventana suficientemente amplia que permita la separación de especies en base a la diferencia de densidades, la Figura 5.6, muestra la ventana de separación entre especies de densidades semejantes, digamos pirita y arsenopirita, en ambos casos se han supuesto partículas de formas semejantes, con coeficientes de esfericidad altos.



Figura 5.5.- (a) Partícula de cuarzo de un tamaño de 60 micras mostrando una inclusión de oro nativo de 10 micras y, (b) Microfotografía mostrando una partícula de plata nativa de 10 micras en forma Incluida dentro del Cuarzo de un tamaño de 120 micras (*Alvarez*, 2018).



Figura 5.6.- Ventanas o zonas de separación entre especies con base a sus diferencias de densidades y forma, determinadas a partir de las relaciones de Dietrich (*Gupta and Yan*, 2006).
5.3 Pretratamientos Oxidantes-Cianuración

La disolución de minerales de telururos de oro: calaverita (AuTe₂), silvanita (AuAg)Te₂, entre otros, muestran bajas recuperaciones de oro, debido a que estos minerales en medios ácidos y básicos, producen una capa pasivante en su superficie mineral, evitando que esta sea oxidada, ello debido a la generación de ácido teluroso (H₂TeO₃) en el medio. En base a las reacciones mostradas en las ecuaciones 5.3 y 5.4 (*Zhang, Zhang et al., 2010*), se asume que esta película pasivante puede disolverse a altos pH:

$$AuTe_{2(s)} + CN^{-} + OH^{-} \rightarrow Au(CN)_{2}^{-} + 2H_{2}TeO_{3(s)} + 7e^{-}$$
 (5.3)

$$H_2 TeO_{3(s)} + 2OH^- \rightarrow TeO_3^{2-} + 2H_2O$$
(5.4)

Para optimizar la disolución de telururos de oro, se recomienda mantener un pH mayor a 12, adicionar nitrato de plomo y mantener altas concentraciones de oxígeno disuelto, a pesar de estas, en algunos casos no responden de manera favorable, siendo necesario un pretratamiento oxidativo o tostación como una etapa para *eliminar* la refractariedad mineral *(Marsden and House, 2006)*; en el caso de la tostación, cuando el teluro de oro es calentado en aire a 500°C, la asociación Te-Au se rompe, produciendo dióxido de teluro y oro metálico, mientras que a temperaturas mayores a 800°C el dióxido producido sublima *(Laplante and Gray, 2005)*.

5.3.1. Tostación-Cianuración

La cianuración directa de los jales de El Oro, tanto a baja como a alta concentración de cianuro, observa bajas recuperaciones de metales preciosos, ver Tabla 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3.- Resultados de prueba de cianuración, leyes en sólidos por vía seca y concentraciones en solución por absorción atómica: 0.20 % NaCN, 42 % de sólidos, pH 12.0-12.5, 28 °C, 96 horas y 500 gramos de mineral.

PRODUCTO	Peso (g)	Ley g/Ton		% Distribución		ppm (mg/L)	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza	500.00	4.01	99.35	100.00%	100.00%	-	-
Colas _{VS}	485.80	3.81	79.13	92.31%	77.39%	-	-
SoluciónAA	700.00	0.20	20.22	4.85%	19.77%	0.14	14.03

Tabla 5.4.-Resultados de la prueba de cianuración con 2.0% NaCN en solución: 2.00 % NaCN, $[O_2]$ 10 cm³/min, 42 % de sólidos, pH 12.0-12.5, 28 °C, 96 horas y 220 gramos de mineral.

PRODUCTO	Peso (g)	Ley g/Ton		% Distribución		ppm (mg/L)	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
Cabeza	500.00	4.01	99.35	100.0	100.0	-	-
Colas _{VS}	485.80	3.31	75.01	80.2	73.3	-	-
SoluciónAA	700.00	0.70	24.34	16.8	23.8	0.49	16.89

El pretratamiento oxidativo a alta temperatura; tostación a 650 °C por lapsos de tiempo que van desde 1 hora hasta 24 horas, seguidas de 24 horas de cianuración, a condiciones estándar, mostró que el pretratamiento, según la reacción 5.5, libera o rompe el enlace Te-Au, lo que subsecuentemente permite una adecuada recuperación de los valores de oro.

$$AuAgTe_4 + 4O_2 \xrightarrow{\Lambda,650^{\circ}C} Au^{\circ} + Ag^{\circ} + 4TeO_{2(g)}$$
(5.5)

La Figura 5.7, resume las recuperaciones de oro y plata obtenidas sobre porciones representativas tostadas por diferentes tiempos, seguidas de cianuración. Las recuperaciones de plata son bajas, una probable explicación a ello sería que, la temperatura de tostación no es la adecuada.



Figura 5.7.- Recuperaciones de oro y plata de los jales de El Oro, tostando por diferentes tiempos, seguido de cianuración por 24 horas: 0.30% NaCN, 42% w/w, 10.0 kg Cal/Ton, 300 gramos de muestra.

La tostación, aparentemente, no parece ser una alternativa viable, ya que su costo energético es alto. Hasta hoy día, en México, la molienda fina ha sido la única vía para mejorar la liberación del oro encapsulado en matrices de sulfuros o sílice, no obstante, el alto costo de molienda a estos niveles; 100% @ 10-15 micras, lo hace sólo aplicable a concentrados, los que en ocasiones no alcanzan grados por encima de 2 g Au/Ton *(Gonzalez-Anaya, Nava-Alonso et al., 2011).* Posibles razones de que sea la molienda la única alternativa por la que se opta, lo pudieran ser: reservas-capacidad de las unidades; complejidad y el alto impacto ambiental de procesos alternos, p.e. tostación-cianuración-tiosulfatación, autoclaves-cianuración, entre otros.

Viendo hacia algunos procesos o plantas que tratan menas refractarias, algunas de ellas con doble refractariedad, p.e. <u>Au libre- Au diseminado en pirita</u> + <u>oro incluido en cuarzo; Au nativo-Au en Arsenopirita/Pirita + Oro sobre materia carbonosa; Au nativo-Aleación Cu-Au + Au incluido en cuarzo</u>, encontramos complejas alternativas de tratamiento, todas ellas por supuesto con la finalidad de llevar las recuperaciones-extracciones de oro a niveles por arriba de 80%. Así tenemos procesos como el de Carlin, instalado en 1993, el cual tuesta una mena de Au en sulfuros-materia carbonosa, y un concentrado de flotación a razón de 420 Ston/hr (10 000 TPD).

La planta, inicialmente construida con una sola etapa de tostación en reactor de lecho fluidizado, tuvo que ser complementada; aumento de la complejidad en la mena tratada, con una segunda etapa de calcinación, así como la inclusión de una etapa de concentración magnética, ya que algunas menas forman fases magnéticas durante su tostación-maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), la Figura 5.8 muestra el diagrama de flujo de la planta Carlin, Newmont *(Fernández, Collins et al., 2010; Baron, Choi et al., 2016)*.



Figura 5.8.- Diagrama de tratamiento de la planta Carlin, Newmont (Baron, Choi et al., 2016).

En los 90's, Barrick Goldstrike Mines, como resultado del incrementó de la materia carbonácea en su mena, revisó las metodologías de pretratamiento para tratar menas de doble refractariedad: oro incluido en sulfuros y materia carbonosa pre-adsorbedora, considerando dos alternativas: (1) autoclave ácida o alcalina, seguida de lixiviación en tiosulfato y (2) tostación de la mena. Una vez que se hubo decidido por la última, se consideraron varias alternativas de tostación, p.e. Tostador Lurgi y Tostador con enriquecimiento de oxígeno Freeport-McMoRan, siendo éste último como alternativa a usar en el proceso (*Warnica, Cole et al., 2006*). El proceso de tostación permitió incrementar las reservas de la mina, las cuales, para hoy día, suman 55 millones de toneladas con una ley de 3.65 g Au/Ton (*Barrick, 2019*). La planta, basada en el tostador Freeport-McMoron, consta de: trituración, molienda en seco, tostación, neutralización, manejo de gases, carbón en lixiviación (CIL), destrucción de cianuro (DETOX) y disposición de colas (*Baron, Choi et al., 2016*).

La tostación seguida de cianuración, entonces, pudiera ser una opción de tratamiento viable para los jales de El Oro, la ley de oro es similar a la Barrick Goldstrike, su implementación quedaría supeditada a la masa de material disponible para tratatamiento.

5.3.2 Pretratamiento Oxidantes-Cianuración

De los dos pretratamientos oxidativos probados: O₃-cianuración y NaOCl-cianuración, sólo este último mostró una moderada eficiencia en la recuperación de los valores metales preciosos, véase tabla siguiente, Tabla 5.5.

	CONCEPTO	Leyes g/Ton		% Distribución	
I KULDA	CONCELLO	Au _{grav.}	Ag	Au _{grav.}	Au _{grav.}
Cabeza Pruebas Oxi-NaOCl + 24 h Cianuración			79.81	100.00	100.00
2 h Oxi-NaClO + 24 Cian	Cabeza Cianuración	3.300	53.00	22.64	33.59
	Cola-Cianuración	1.700	50.15	37.51	3.57
	Recuperación			60.15	37.16

Tabla 5.5.- Resultados de prueba de oxidación con NaClO por dos horas, seguido de cianuración.

Esta alternativa deberá ser corroborada, ya que, aunque se observa buena recuperación de oro, la etapa de pretratamiento involucra una etapa ácida, seguida de cianuración en medio alcalino. El manejo erróneo o mezcla de soluciones inapropiadamente neutralizadas, podría generar ácido cianhídrico gaseoso, el que sabemos es altamente tóxico. Alternativas como estas, p.e. uso de Na₂SO₃-NaCN en el tratamiento de menas mangano-argentíferas, no han sido implementadas a escala industrial debido al gran riesgo que representan.

5.4 Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo vamos a resumirlas según planteamos la hipótesis, bajo este contexto, se tiene lo siguiente.

Flotación y Concentración Gravimétrica

La concentración por flotación y gravimetría, alternativas planteadas para concentrar los telururos-seleniuros de oro y plata, con la finalidad de tener un producto de mayor grado de oro, sobre el que pudiera realizarse una caracterización mineralógica asertiva, así como estudios fundamentales, produjeron un concentrado de 36 g Au/Ton con apenas una masa de 10 gramos, véase Figura 5.9. Si bien es cierto que no es un buen concentrado, una segunda limpia permitiría tener un mayor grado, lo que pemitiría el realizar una caracterización asertiva, así como un

estudio fundamental, usando sistemas disolventes-complejantes alternos al oxígeno-cianuro. La baja cantidad de concentrado obtenido, obligaría a realizar pruebas cíclicas, p.e. cuatro ciclos.



Figura 5.9.- Resultados de la concentración por flotación, usando un esquema de concentración para metales preciosos.

Resultado de su hidrofobicidad natural, los telururos de oro debiesen ser fácilmente flotables, no obstante, esta aparente facilidad de flotación es posible que esté siendo contrarrestada por el intemperismo al que han estado expuestos los jales. Los resultados resumidos en la Figura 5.9, se obtuvieron usando condiciones y parámetros de trabajo previo en flotación de menas de metales preciosos, así como de jales de metales preciosos, siendo el más reciente de estos, el realizado sobre los correspondientes del monte de San Nicolás.

Debe recalcarse, que las condiciones de tratamiento de una operación de concentración o extracción, no se extrapolan sólo basados en el hecho de que son materiales semejantes, es decir, aun así sean menas de metales preciosos, o menas polimetálicas Cu-Zn similares, las condiciones prevalecientes durante su formación natural, p.e. temperatura, presión, soluciones mineralizantes, rocas circundantes, conducirán a relaciones texturales y características mineralógicas totalmente distintas y únicas, por lo que el diagrama de flujo y parámetros de prueba debe ser adecuado a la mena o material a tratar.

El uso de la concentración gravimétrica en K-nelson; concentrador centrifugo, no permitió obtener un concentrado, aún bajo las mejores condiciones para concentrar partículas de tamaño pequeño: (a) baja presión de agua de lavado y (b) máxima velocidad de rotación; 140'gs (2150 r.p.m.), no fue posible concentrar los jales de El Oro, ver Figura 5.10.



Figura 5.10.- Resultados de concentración gravimétrica, baja caída de presión de agua lavado y velocidad rotacional máxima 2 150 rpm (140 g's).

A pesar de que los telururos de oro poseen altas gravedades específicas (8.0-9.31) con respecto los minerales comunes de ganga, p.e. sílice 2.7, no se observa concentración alguna. Las leyes de concentrados de 4.24 a 4.60 g Au/Ton, conllevan a una obvia conclusión <<nula concentración>>, probablemente resultado de una diseminación de finos granos de telururos de oro y oro, sobre gruesos granos de matriz. De acuerdo a la Figura 5.11, una partícula de 2 micras de telururo de oro embebida en una de diez micras de cuarzo apenas incrementa la densidad de esta última en 0.05 unidades. Sólo cuando el diámetro de la partícula de telururo de oro es igual o mayor a un medio del diámetro de la de cuarzo, el aumento en densidad es sustancial, G.E. igual a 3.5.



Figura 5.11.- Variación de la densidad de una partícula de una partícula de cuarzo de 10 micras de cuarzo, al ir considerando la asociación de partículas de telururo de oro de diferente diámetro.

Pretratamientos Oxidativos-Cianuración

En localidades como Vatoukula (Fiji), Kalgoorlie (Australia), Colorado (USA), la Bomboya (México), el tratamiento de telururos de oro se remonta a más de cuarenta años. En la primera de estas, Vatoukula (Fiji), la oxidación química de telururos de oro con hipoclorito de calcio fue sustituida por un proceso alterno. Situación similar se dio con la oxidación a alta temperatura en Australia, los gases de SO_2 que emanan de los sulfuros asociados resultan en severos problemas ambientales.

En razón de estas problemáticas, Jayasekera y col. realizaron un estudio electroquímico, encaminado este a mejorar el entendimiento del comportamiento redox de los telururos de oro, que conllevase a proponer-mejorar sus alternativas de extracción (*Jayasekera et al., 1996*). Considerando lo anteriormente expuesto, los diagramas E_h-pH de Te-H₂O y Au-Te-H₂O, y la común ocurrencia de las especies de oro; fina diseminación sobre gruesos granos de sílice, pirita o arsenopirita, se llevaron a cabo pre-tratamientos oxidantes en medio ácido y básico, seguidos de cianuración, teniéndose como conclusiones de estas las siguientes.

Pre-tratamiento Oxidante en Medio Ácido-Fina Diseminación-Cianuración

El pretratamiento oxidativo en medio ácido se realizó usando como agente oxidante ozono, el pH se ajustó usando ácido clorhídrico, como agente complejante se agregó cloruro de sodio. En

medio ácido y en presencia de un oxidante, el telururo de oro puede descomponer formando ion ácido teluroso ($HTeO_2^+$) o ácido teluroso (H_2TeO_3) y Au(s), según reacciones (5.6) y (5.7) y Figura 5.12,



Figura 5.12.- Diagrama Eh-pH del telururo de oro; calaverita (AuTe₂), y compuestos relacionados (*Jayasekera et al., 1996*).

El ion ácido teluroso; aunque soluble, difunde lentamente y puede bloquear las superficies de oro generadas. La agitación, propia de los sistemas de extracción dinámica, permitiría remover el producto de teluro formado y asimismo llevar el complejante a la superficie mineral, reaccione y una vez formado el complejo Au-Cl, difunda al bulk de la solución. La fina diseminación, propia del oro y sus compuestos, posibilitaría un sinnúmero de áreas de reacción que contribuirían a mejorar la recuperación, ver Figura 5.13.



Figura 5.13.- Representación de la disolución de AuTe2, en medio ácido (Crundwell, 2013).

La oxidación del telururo de oro a 0, 1+ o 3+, requiere progresivamente; según las reacciones (5.8), (5.9) y (5.10), ambientes oxidantes más severos (Tabla 5.6),

AuTe_{2(s)} +4H₂O
$$\rightarrow$$
 Au^o +2HTeO₂⁺+6H⁺+8e⁻ ΔG_{R}° =105.9kcal (5.8)
Reacción (5.8): E^o = 0.574 Voltios
AuTe_{2(s)} +4H₂O \rightarrow Au¹⁺+2HTeO₂⁺+6H⁺+9e⁻ ΔG_{R}° =145.9kcal (5.9)
Reacción (5.9): E^o = 0.703 Voltios
AuTe_{2(s)} +4H₂O \rightarrow Au³⁺+2HTeO₂⁺+6H⁺+11e⁻ ΔG_{R}° =209.2kcal (5.10)
Reacción (5.10): E^o = 0.825 Voltios

En resumen, la mejora de la recuperación de oro en el sistema O₃-NaCl-HCl-H₂O, se concibió según las siguientes reacciones (*Viñales et. al, 2001*):

Reducción:
$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$$
 (5.11)

$$O_3 + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + O_2 + H_2O$$
 (5.12)

Oxidación:

$$AuTe_{2(s)} + 4H_2O \rightarrow Au^{\circ} + 2HTeO_2^+ + 6H^+ + 8e^-$$
 (5.13)

$$\operatorname{Au}^{\circ} + 3/2\operatorname{Cl}_{2} + \operatorname{Cl}^{-} \to \operatorname{Au}\operatorname{Cl}_{4}^{-} \tag{5.14}$$

Las bajas recuperaciones obtenidas bajo esta alternativa, pudieran ser resultado de la formación de ácido teluroso ($H_2TeO_{3(s)}$), el que, pasiva la superficie del mineral.

Especie	$\Delta G_{\rm f}^{\rm o}({\rm kcal/mol})$	Referencia
AuTe ₂	-4.149	HSC, V6.12
HTeO ₂ ⁺	-62.51	(Pourbaix, 1974)
Au°	0.0	(Pourbaix, 1974)
Au ¹⁺	39.174	(Pourbaix, 1974)
Au ³⁺	103.316	(Pourbaix, 1974)
H ₂ O _(l)	-56.69	(Pourbaix, 1974)

Tabla 5.6.- Datos termodinámicos de las especies de oro, telururo de oro y relacionadas.

Pre-tratamiento Oxidante en Medio Básico-Fina Diseminación-Cianuración

En medio básico el oxidante usado fue hipoclorito de sodio (NaClO), el cual oxida el telururo de oro a Au^o y ion telurito ácido ($HTeO_3^-$) de acuerdo a la reacción (5.15)(Tabla 5.6),

$$AuTe_{2(s)} + 5OH^{-} \rightarrow Au^{\circ} + HTeO_{3}^{-} + 2H_{2}O + 4e^{-}$$
(5.15)

$$\Delta G_{R}^{o} = [0 + (-104.34) + 2(-56.69)] - [-4.149 + 5(-37.60)] = -25.6 \text{ kcal}$$
(5.16)

En el sistema, el oro se mantiene como oro metálico en el mineral después del pretramiento, por lo que para su recuperación es necesaria la cianuración, la cual se realiza ajustando el pH a 11 y se cianura bajo condiciones estándares. La Figura 5.14, muestra el mecanismo de dicho proceso.

Bajo este sistema de pretratamiento, seguido de cianuración la recuperación del oro contenido en el material de estudio fue de 60.15%.



Figura 5.14.- Representación de la oxidación del AuTe₂, en medio básico seguido de cianuración (*Crundwell*, 2013).

5.5. Trabajo a Futuro

Los estudios teóricos de los últimos años sobre lixiviación con cianuro de telururos de oro, han ayudado a un mejor conocimiento de su comportamiento, siendo de considerar para trabajo a futuro, las siguientes opciones (*Pleysier, Cashmore et al., 2002; Warnica, Cole et al., 2006; Deschenes, 2016*):

- 1. Establecer, de ser posible condiciones de flotación con vistas a mejorar el grado y la recuperación hasta el momento obtenida.
- 2. Oxidación con hipoclorito de sodio y calcio a pH's cercanos a 9.0-9.5, y enseguida cianurar por 24 horas. Los hipocloritos a pH entre 3-5, generan ácido hipocloroso, el cual es un efectivo oxidante, lo que inhibe la capacidad adsorbedora de la materia carbonosa asociada a menas de oro (Gómez, 2016; Villar and Elorza, 2017). No obstante, a pH's básicos el hipoclorito mantiene su poder oxidante, véase Figura 5.15, de manera que como sugirió Ellis (1998), es capaz de romper el fuerte enlace Te-Au, y enseguida cianurar por 24 horas para recuperar el oro (Ellis and Deschenes, 2016; Gómez, 2016).



Figura 5.15.- (a) Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Au-Cl⁻-H₂O a 25° C incluyendo algunos equilibrios entre cloro y agua: $[Au(III)]=10^{-2}$ M; [Cl⁻]=2 M; $pCl_2=0.1$ atm; $[HClO⁻]=[Cl⁻]=6 \times 10^{-3}$ M; $pO_2=pH_2=1$ atm, y (b) Diagrama Eh-pH del telururo de oro; calaverita (AuTe₂), y compuestos relacionados *(Marsden and House, 2006)*.

3. Cianurar en presencia de altas cantidades de nitrato de plomo; ≤1000 ppm, suministro de oxígeno, cianuro entre 0.10-0.30%, ajuste del pH con cal, y preferentemente con álcalis protectores de 0.05-0.10% CaO. En los experimentos referentes fue utilizado un telururo sintetizado en laboratorio; calaverita de 10 µm, los especímenes así obtenidos sabemos responden más favorablemente que los naturales, ello por la razón de que estos últimos cristalizan bajo altas presiones-temperaturas y en un largo tiempo.

Bibliografía

Adams, M. D. (2005). Treatment of Gold-Telluride ores. <u>Advances in gold ore processing.</u> Elsevier. D. A. Mike and B. A. Wills, pág.: 973-984.

Aguayo, S., E. Pérez and M. A. Encinas (1996). "Recursos y alternativas de tratamiento para los de teluro de Sonora, México." <u>Revista de Metalurgia</u> **39**: pág.: 33-39.

Alvarez, J. E. (2018). Informe Final de la Caracterización Mineralógica realizado a una muestra identificada como "Dr. E". San Luis Potosí, PETROCHEMIN, LABS.: pág.: 1-16.

Baron, J. Y., Y. Choi and M. Jeffrey (2016). Double-Refractory Carbonaceous Sulfidic Gold Ores. <u>Gold</u> <u>Ore Processing, Project Development and Operations</u>. M. D. Adams. Amsterdam, Netherlands, Elsevier: pág.: 1-937. Barrick (2019). "Mineral Reserves and Mineral Resources." Retrieved 19 Abril, 2019.

Baxter (2014). Hydometallurgy Curse. Leaching. Canadá: pág.: 1-77.

Berezowsky, R. M. G. S., and D. R. Weir (1984). "Pressure oxidation pretreatment of refractory gold. Miner. & Metal."

Bindi, L. and C. Cipriani (2004). "Cipriani, Ordered distribution of Au and Ag in the crystal structure of muthmannite, AuAgTe2." <u>Am. Miner</u> No. 10: p.1505.

Brierly, C. C., J. A. Brierly, P. R. Norris, and D. P. Kelly. (1980). "Metal tolerance of microorganisms in hot acid environments. In Microbial Growth and Swvival in Extremes of Environment." <u>G. W. Gould and J. E. Corry</u>.

Bulatovic, S. M. (1997). "Flotation behavior of gold during processing of porphyry copper-gold ores and refractory gold bearing sulfides." <u>Miner. Eng.</u> **9**, **pág.**: 895.

Bulatovic, S. M. (2007). <u>Handbook of Flotation Reagents. Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores</u>, Elsevier.

Carrillo-Pedroza, F. R., M. J. Soria-Aguilar, E. T. Pecina-Treviño, A. Martinez-Luevanos and M. Sanchez-Castillo (2012). "Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone." <u>Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review</u>, **33**, pág.: 269-279.

Connelly, D. (2014). <u>Proceedings of the 7th International Symposium Hydrometallurgy 2014</u>. Pressure leaching tests on Aphrodite Refractory Gold Concentrate, Victoria, Canadá, Canadian Institute of Mining, Metallurgyand Petroleum.

Contreras, D. C. (1967). Experimentación de Minerales de Oro y Plata por el Proceso de Cianuración. México. D.F., Comisión de Fomento Minero: 5-66.

Corona, C. P., M. M. Martínez, C. J. Robles and A. Y. R. Ramos (2007). "Evaluación de la importancia económica y del efecto del impacto ambiental por residuos mineros (jales) en el Distrito Minero de El Oro-Tlalpujahua: resultados geoquímicos preliminares: económicos y potencialmente tóxicos." <u>IDEA</u>.

Cotton, F. A. and G. Wilkinson (1972). Silver and Gold. <u>Advanced Inorganic Chemistry a</u> <u>Comprehensive Text</u>. I. Publishers: pág.: 1044-1055.

Crundwell, F.K. (2013). The dissolution and leaching of minerals Mechanisms, myths and misunderstanding. Hydrometallurgy 139, Elsevier. pág.:132-148.

D. R. Weir, J. A. K., and R. C. Robinson (1986). "in Minerals and Metallurgical Processing,." <u>Society</u> for Mining Metallurgy and Exploration Inc.

De-La-Teja, M. A. (1999). Carta geológico-minera El Oro de Hidalgo E14A16 escala 1:50000, Consejo de Recursos Minerales.

Demopoulos, G. P. and V. G. Papangelakis (1990). Acid Pressure Oxidation of Refractory Gold Minerals Carriers. <u>Gold Metallurgy</u>. D. o. M. a. M. Engineering, McGill University, Montreal, Quebec. Canada H3A247, pág.: 341-357.

Deng, T. (1992). "Chemical oxidation of iron sulfide minerals for metals recovery." <u>Mineral Processing</u> and <u>Extractive Metallurgy Review</u>: 10.

Deschenes, G. (2016). Advances in the Cyanidation of Gold. <u>Gold Ore Processing, Project Development</u> and operations. M. D. Adams. Amsterdam, Netherlands, Elsevier: pág.: 429-445.

Dunn, W. E. (1983). "Chlorine extraction of gold. In Gold, Silver, Uranium and Coal.", U.S. 4,353,740

Ellis, S. and G. Deschenes (2016). Treatment of Gold-Telluride Ores. <u>Gold Ore Processing</u>, <u>Project Development and Operations</u>. M. D. Adams. Amsterdam, Netherlands, Elsevier: pág.: 919-926.

Fernández, R. R., A. Collins and E. Marczak (2010). <u>Gold recovery from high-arsenic-containing ores</u> at Newmont's roasters.

Gasparrini, C. (1993). <u>Gold and Other Precious Metals from Ore to the Market</u>. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.

Gómez, A. A. (2016). Evaluación de la oxidación química (HOCl) de la materia carbonosa como pretratamiento para recuperar los metales preciosos asociados <u>Departamento de Ingeniería en Minas</u>, <u>Metalurgia y Geología</u>. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Licenciatura, pág.: 1-120.

Gonzalez-Anaya, J. A., F. Nava-Alonso and T. Pecina-Treviño (2011). "gold recovery optimization of a refarctory concentrate by ultrafine grinding-a laboratory study." <u>Mineral Mrtallurgy Process</u> **28**: pág.: 94-101.

Gupta, A. and D. S. Yan (2006). Gravity Separation. <u>MINERAL PROCESSING DESIGN and</u> <u>OPERATION, An Introduction</u>. Elsevier. Oxford, U.K., Elsevier: pág.:494-554.

Habashi, F. (1966). "The theory of cyanidation." <u>Transactions Society of Mining Engineers</u>(September), pág.: 236-239.

Habashi, F. (1967). Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solutions. Butte, Montana, Departament pf Metallurgy, Montana College of Mineral Science and Technology, pág.: 42.

Habashi, F. (1987). "Historical Metallurgy Notes: One Hundred Years of Cyanidation." <u>CIM Bulletin</u> **80**(905),pág.: 108.

Habashi, F. (1999). Hidrometallurgy. <u>Principles of Extractive Metallurgy</u>. N.Y., Gordon and Breach. **2:** 184-193.

Haffy, J., L. B. Riley and W. D. Goss (1965). A Manual on Fire Assaying an Determination of the Noble Metals in Geological Materials. USA, Bureau of Mine, pág.:2-41.

Hamilton, I. and L. V. Ketelhodt (2018). XRT TEST WORK REPORT FRESNILLO – GOLD ORE WASTE ROCK SORTING TEST WORK OPORTUNITY NO: 12011. Walton, Kentucky, U.S.A., Steinert: pág.: 1-27.

Haque, K. E. (1992). "The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore." <u>CIM Bulletin</u> **85**((963)), pág.: 31-38.

Hedley, N., and H. Tabachnik (1957). Process for recovering precious metals from refractory source materials. U.S. **2,777,764**.

Hedley, N. and H. Tabachnick (1968). Chemistry of Cyanidation. <u>Mineral Dressing Notes</u>. New Jersey, pág.: 1-54.

Hill, G., G. Rice, R. M. Robson, C. W. Miller and A. Archibald (1981). "Use of Ozone in Drinking Water Treatment." Journal American Water Works Associatio: pág.: 44-57.

Hiskey, J. B. (2014). Hidrometallurgy, Background and Historical Perspective. U. o. Arizona. Canadá: pág.:1-48.

https://www.mindat.org/loc-18851.html (2018). "Emperor Mine (Vatukoula Mine), Vatukoula, Tavua Gold Field, Viti Levu, Fiji." Retrieved 26 Diciembre 2018, 2018.

Iglesias, N., I. Palencia and F. Carranza (1992). "Eliminación de la refractariedad de una mena de oro en matriz de arsenopirita mediante sulfato férrico." <u>Revista De Metalurgia</u> **28**(4): 251-257.

Islas, C. A. and E. R. Elorza (2018). Relevancia de Factores de Flotación en la Recuperación de los Metales Preciosos Contenidos en los Jales del Monte de San Nicolás, Gto., Bajo un Diseño de Cuadro Latino. Pácifico. Guanajuato, Gto., Universidad de Guanajuato: pág.: 1-27.

Jackman, I. R. and K. Sarbutt (1990). <u>Proceedings of Randol Gold Forum '90, Colorado</u>. The recovery of gold from a telluride concentrate, Squaw Valley Inn, Colorado, SME.

James, S. E., and J. P. Hager (1978). "High temperature vaporization chemistry in the gold chlorine system including formation of vapor complex species of gold and silver with copper and iron."

Jayasekera, S., J. Avraamides and I. M. Ritchie (1996). "THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF GOLD TELLURIDE (AuTe2) IN PERCHLORIC ACID SOLUTIONS." <u>Electrochemica Acta,</u> <u>Pergamon</u> **41** (No 6), pág.: 879-885.

Knelson, B. and R. Edwards (1990). The AUSIMM 1990 Anual Conference. <u>Development and Economic Application of Knelson Concentrators in Low Grade Alluvial Gold Deposits</u>. AusIMM. Rotorua New Zealand, AusIMM, **pág.:** 123-128.

Korvel, P. and M. Novak (1999). The Complete Enclyclopedia of Minerals Rocks and Gemstones. R. I. Press: pág.: 296.

La Brooy, S. R., H. G. Linge and G. S. Walker (1994). "Review of gold extraction from ores." <u>Minerals</u> <u>Engineering</u> **7**(10): 1213-1241.

Laplante, A. (2000). Determinación de Oro Recuperable por Grametría (ORG), Fresnillo, PLC.

Laplante, A. and S. Gray (2005). Advances in gravity gold technology <u>Advances in Gold Ore Processing</u>. B. A. Wills. Australia, Elsevier: pág.: 280-307.

Lorösch (2001). Alternative Lixiviants. Gold Leaching. P. Bateman, The Gold Institute, pág.: 291-333.

Lu, Z. and F. Lawson (1992). "Metallurgical propeties of synthetic sylvanite." <u>The AUSIMM</u> <u>Proceeding</u>: 80-93.

Marsden, J. O. and C. I. House (2006). <u>The Chemistry of Gold Extraction</u>. Littleton Colorado, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Mason, P., P. T. O'Kane and R. Pendreigh (1990). Precious metals recovery from refractory carbonato ores. USA, First Miss Gold, Inc., pág.: 13.

McClelland, G. E. (1988). Testing of Ore. <u>Introducion to Evaluation, Design and Operation of Precious</u> <u>Metal heap Leaching Projects</u>. I. P. G. H. y. J. E. K. Dirk J.A. Van Zyl. Colorado, Society of Mining Engineers, Inc., pág.: 61-67.

Meza, L. A., E. Hartamann and C. A. Escobar (1994). Innovations in Mineral Processing. <u>Recovery of placer gold using the Knelson concentrator</u>

F. d. M.-C. Universidad Nacional de Colombia. Sudbury: 339-347.

Molanari, G. (2004). Handbook of prompt gamma activation analysis with neutron beams.

Osseo-Asare, K. and J. D. Miller (1982). <u>Hydrometallurgy, Research, Development and Plant Practice</u>. New York, The Metallurgical Society of AIME.

Ostrooumov, M. and J. G. Bustamante (2012). Algunas consideraciones mineralógicas sobre las menas del distrito minero de El Oro-Tlalpujahua, Departamento de Geología y Mineralogía Universidad Michoacana de San Nicólas de Hidalgo y Servicio Geológico Mexicano: pág.: 1-31.

Palmer, B. R., D. D. Garda, A K. Temple, and W. E. Dunn. (1986). "Recovery of gold by high-temperature chlorination. In The Reinhardt Schuhman Internat. Symposium."

Papangelakis, V. G. (2014). Thermodynamics of aqueous solutions0-models and theories for thermodynamic quantities. Victoria, Canadá, Depto. of Chemical Engineering&Applied Chemistry, University of Toronto: pág.: 1-40.

Pares, M. Y. (1964a). "Action d' Agrobacterium Tumefacien dans la mise en solution de l'or.Annales de L'Institut Pasteur."

Pares, M. Y. (1964b). "Action de quelques bacteries heterotrophes banaies dans Ie cycle de l'or. Ibid."

Paul, R. L., H. M. Privett-III, R. M. Lindstrom and R. R. Greenberg (1996). "Determination of Hydrogen in Titanium Alloys by Cold Neutron Prompt Gamma Activation Analysis." <u>METALLURGICAL AND</u> <u>MATERIALS TRANSACTIONS A</u>: pág.: 3682-3687.

Pleysier, R., B. Cashmore and C. Klauber (2002). CSIRO Report: Leaching of Gold Telluride Concentrates from KCGM No. DMR-1821. Kalgoorlie, KCGM, pág.:1.

Pooley, F. D. (1987). "Use of bacteria to enhance recovery of gold from refractory ores. In Minprep 1987: Internat." <u>Symposium on Innovative Plant and Processes for Minerals Engineering</u>.

Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE Cebelcor.

Prieto, M. J. and E. R. Elorza (2013). Cinética de flotación de la mena de Palmarejo y su aplicación industrial. <u>Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología</u>. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. **Licenciatura:** pág.:1 -136.

Reynolds, G. F. (1945). "Brief Chemistry of Cyanidation." <u>The Canadian Institute og Mining and</u> <u>Metallurgy</u> **XLVIII**(Transactions): 146-155.

Roine, A., P. Lamberg, T. Kotiranta, R. Ahlberg and A. Gröhn (2007). HSC-Chemistry V6.12, Outotec Research Oy.

Rojo, J. and G. Garrido (2001). <u>Optimizing Gold Cyanidation by Pressurizing Pulp and Oxygen</u>. VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, XVIII Brazilian Meeting on Mineral Dressing and Extractive Metallurgy, Rio de Janeiro-Brazil.

Smith, J. T. (1962). "Selective treatment of tellurides at gold mines of Kalgoorlie, [in] Symposium on Selective Treatment of Tellurides ", pág.: 3.

Sohn, H. Y. and M. E. Wadsworth (1979). <u>Rate Processes of Extractive Metallurgy</u>. New York and London, Plenum.

Solvay (2010). Mining Chemicals. Cytec, pág.: 83.

Soto, R. A. (2012). Desarrollo del Proceso de Tratamiento para un Mineral de Alta Ley de Oro (46 g/Ton). <u>Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología</u>. Guanajuato, Gto., Universidad de Guanajuato. Licenciatura: pág.: 1-111.

Spry, P. G., S. Chryssoulis and C. G. Ryan (2004). "Process Mineralogy of Gold: Gold from Telluride-Bearing Ores." Journal of the Minerals, Metals & Materials: pág.: 60-62.

Suárez, E. B. (2017). Prueba estándar de la planta de flotación "El Cubo": Diagrama de flujo de prueba de laboratorio. E. C. Minera Endeavour. Guanajuato, Gto.: pág.: 1.

Suárez, E. B. C. (2006). RECUPERACIÓN DEL Au-Ag DE UNOS JALES CON MATRIZ PIRÍTICA Y ARSENOPIRITICA. <u>Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología</u>. Guanajuato, Universidad de Guanajuato. **Licenciatura:** pág.: 1-97.

Tickner, J., B. Ganly, B. Lovric and J. O'dwyer (2017). "Improving the sensitivity and accurancy of gamma activation analysis for the rapid determination of gold in minerals ores." <u>APPIED RADIATION</u> <u>AND ISOTOPES</u> **122**: pág.: 28-36.

Venkatachalam, S. (1998). "Hydrometallurgy." Publishing House.

Villagómez, M. Q. (2018). Tecnología PhotonAssay para Sustituir los Ensayes por Vía Seca. F. PLC. Sonora: pág.: 1-16.

Villar, L. A. H.-D. and E. R. Elorza (2017). CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA MATERIA CARBONOSA ASOCIADA A MENAS REFRACTARIAS DE METALES PRECIOSOS. Guanajuato, Gto., Universidad de Guanajuato: pág.: 1-25.

Warnica, D., A. Cole and S. Bunk (2006). Design of Barrick Goldstrike's Two-Stage Roaster. <u>Mineral</u> <u>Processing Plant Design, Practice, and Control</u>. D. N. H. y. D. J. B. Andrew L. Mular. Littleton Colorado, Society for Mining, Metallurgy & Exploration. **Vol. 2:** pág.: 1493-1509.

Weir, D. R. and M. G. Berezowsky (1984). "Gold Extraction from Refractory Concentrates." 1-26.

Woodcock, J. T., G. J. Sparrow and W. J. Bruckard (2007). Flotation of Precious Metals and Their Minerals. <u>Froth Flotation A Century of Innovation</u>. G. J. a. R.-H. Y. M. C. Fuerstenau. Littleton, Colorado, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Explorations, Inc.: pág.: 575-609.

Y.C. HA, H. J. S., G.J. JEONG, C.K. LEE and K.I. RHEE (2000). "Electrowinning of tellurium from alkaline leach liquor of cemented Te." journal of Applied Electrochemistry, **30**, pág.: 315-322.

Yan, D. S. and H. Hariyasa (1997). "Selective flotation of pyrite and gold tellurides." Miner. Eng. 3: 327.

Yannopoulos, J. C. (1991). <u>The Extractive Metallurgy of Gold</u>. New York 10003, Van Nostrand Reinhold.

Yu-mei, P. (1988). "Innovative technology for gold and silver recovery from Au-Ag bearing slags and tailings." <u>Paper presented at the Randol Gold Forum 88</u>.

Zaytsev, P. V., I. V. Fomenko, Y. M. Shneerson and M. A. Pleshkov (2014). <u>Proceedings of the 7th</u> <u>International Symposium, Hydrometallurgy 2014</u>. SPECIFICS OF DOUBLE REFRACTORY GOLD CONCENTRATES PRESSURE OXIDATION IN THE PRESENCE OF CHLORIDE, Victoria, Canadá, Cadanian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.

Zhang, J., Y. Zhang, W. Richmond and H. Wang (2010). "Processing technologies for gold-tellurides ores." International Journal of Mineral, Metallurgy and Materials **17**, (1), pág.: 1-10.

Viñals, J., M. Cruells, A. Roca, E. Juan y E. Fernando (2001). Métodos no Contaminantes de Obtención de Metales por Vía Húmeda. Barcelona, Universidad de Barcelona Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. pág.: 86.