

Mineralogical analysis of the refractory arsenical-gold ore by meaning of scanning electron microscopy, X-ray diffraction and diagnostic leaching

Juan Antonio Vega González, Dr.^{1*}, Luis Manuel Angelats Silva, Dr.², Luis César Rodríguez Aliaga, Dr.³
Nilthon Emerson Zavaleta Gutierrez, Dr.^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [*jvega@unitru.edu.pe](mailto:jvega@unitru.edu.pe),
[*nzavaleta@unitru.edu.pe](mailto:nzavaleta@unitru.edu.pe),

²Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria, Universidad Privada Antenor Orrego, Perú, langelatss@upao.edu.pe

³Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, aliaga@iprj.uerj.br

Abstract – In this study, a detailed characterization of a refractory arsenical gold ore by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and diagnostic leaching is presented. The mineralogical analysis of the ore indicates mainly the presence of arsenopyrite, pyrite and quartz. The conventional cyanidation tests showed that the gold extractions with grain size of $P_{90} = 38 \mu\text{m}$ were limited to $10.77 \pm 0.32\%$, during a leaching period of 24 hours. This fact reveals the high degree of refractoriness of the mineral. Diagnostic leaching tests together with the mineralogical analysis suggest that the refractory gold is primarily associated with pyrite and arsenopyrite. The cyanidation of the leached mineral with nitric acid shows an increase in the gold recovery of $62.03 \pm 1.57\%$; which is due to the high dissolution of pyrite and arsenopyrite. About 92 % of the gold can be recovered by means of the selective dissolutions of the minerals, the remaining percentage of gold stay associated to the silicates, mainly the quartz. The SEM results show that the refractory ore has a high percentage of both arsenic and iron, which confirms its refractoriness. XRD analyzes determined that the mineral is composed mainly by arsenopyrite, pyrite and quartz. The combination of both SEM and XRD techniques in combination with diagnostic leaching allow the good characterization of the gold-bearing phases, in addition to the identification of possible pretreatment options to overcome their refractoriness before cyanide leaching.

Keywords: Refractory arsenical gold ore, mineral characterization, diagnostic leaching (LD), cyanidation.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.436>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Caracterización de un mineral refractario aurífero-arsenical mediante microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y lixiviación diagnóstica

Juan Antonio Vega González, Dr.^{1*}, Luis Manuel Angelats Silva, Dr.², Luis César Rodríguez Aliaga, Dr.³
Nilthon Emerson Zavaleta Gutierrez, Dr.^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, [*jvega@unitru.edu.pe](mailto:jvega@unitru.edu.pe),
[*nzavaleta@unitru.edu.pe](mailto:nzavaleta@unitru.edu.pe),

²Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria, Universidad Privada Antenor Orrego, Perú, langelatss@upao.edu.pe

³Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, aliaga@iprj.uerj.br

Resumen – En este estudio, se presenta una caracterización detallada de un mineral refractario de oro arsenical utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (DRX) y lixiviación diagnóstica. El análisis mineralógico del mineral indica la presencia principalmente de arsenopirita, pirita y cuarzo. Las pruebas de cianuración convencional mostraron que las extracciones de oro con granulometría ($P_{90} = 38 \mu\text{m}$) se limitaron a $10.77 \pm 0.32 \%$, durante un período de lixiviación de 24 horas; esto revela el alto grado de refractariedad del mineral. Las pruebas de lixiviación diagnóstica junto con el análisis mineralógico del mineral sugieren que el oro refractario se asocia principalmente a la pirita y arsenopirita. La cianuración del mineral lixiviado con ácido nítrico muestra un aumento en la recuperación de oro de $62.03 \pm 1.57 \%$; esto debido a alta disolución de la pirita y arsenopirita. Alrededor del 92 % del oro puede ser recuperado mediante las disoluciones selectivas de los minerales, el porcentaje restante de oro está asociada a los silicatos, principalmente cuarzo. Los resultados del SEM muestran que el mineral presenta alto porcentaje de arsénico y hierro que confirma la refractariedad del mineral. Los análisis de DRX determinaron que el mineral está compuesto principalmente de arsenopirita, pirita y cuarzo. El SEM y DRX en combinación con la lixiviación diagnóstica permite caracterizar las fases portadoras de oro, además de la identificación de posibles opciones de pretratamiento para superar su refractariedad antes de la lixiviación con cianuro.

Palabras clave: Mineral refractario arsenical, caracterización mineral, lixiviación diagnóstica (LD), cianuración.

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más importantes que enfrenta la minería de oro es el agotamiento de minerales de molienda libre. Esto ha generado en la actualidad que, en muchos países, los estudios de minerales refractarios de oro estén en aumento [1]. Se denomina mineral refractario, si la recuperación de oro mediante cianuración convencional es inferior al 80% [2]. Comúnmente, los minerales refractarios de oro se clasifican en: minerales carbonáceos, donde los complejos de aurocianuro disueltos se extraen de la solución a través de la adsorción por la materia carbonosa que contiene el mineral, lo que dificulta la extracción de oro [3]; y en minerales refractarios con alto contenido de arsénico, azufre y silicio, que generalmente se presentan como pirita, arsenopirita y

cuarzo [1].

Respecto a minerales refractarios de oro asociados con sulfuros, su refractariedad no solo se debe a la encapsulación física del oro en los minerales sulfurados, que puede ser superado mediante la molienda fina del mineral, sino también a la existencia de oro en solución sólida y oro coloidal, denominado de “oro invisible” [4]. El oro en solución sólida se refiere al oro que se encuentra atómicamente distribuido en la estructura cristalina de los minerales a base de sulfuros como arsenopirita o pirita rica en arsénico [4], en cuanto que, el oro coloidal se refiere a nanopartículas de oro con tamaños entre 5 y 500 nm, en su mayoría esféricas, que no están necesariamente confinadas en la matriz de sulfuro [2]. En consecuencia, el oro en solución o finamente diseminado en los minerales sulfurados son a menudo la razón principal de bajas extracciones de oro en la cianuración convencional.

Los minerales refractarios de oro, por lo general requieren de un proceso de pretratamiento oxidativo para superar su refractariedad y hacer que el oro sea accesible para la cianuración. Sin embargo, antes de la selección de un proceso oxidativo adecuado y económico, se requiere una caracterización mineralógica completa de las diferentes fases de minerales en el que se encuentra asociado el oro y como estas fases afectan su extracción [5]. La lixiviación diagnóstica (LD) ha demostrado ser muy útil como una herramienta analítica para establecer la distribución del oro dentro de las diferentes fases de los minerales [6]. La LD implica lixivaciones oxidativas por etapas, cada una diseñada para destruir minerales específicos, seguidas por una cianuración del residuo en cada etapa para medir la cantidad de oro liberado [5, 6]. Adicionalmente, la recuperación de oro después de cada etapa de la LD puede ser verificada mediante técnicas microscópicas. Se utiliza LD para identificar la naturaleza refractaria de diferentes concentrados de minerales por flotación tipo *bulk* (dos o más especies minerales) [7]. La LD, en conjunto con rayos-X inducidos por protones (PIXE), mostró que proporciones significativas de oro estaban encapsuladas por pirrotita y pirita. Se caracterizaron las asociaciones y la distribución de oro en tres tipos de minerales de oro con diferentes grados de refractariedad [8]. Ambas técnicas permitieron demostrar que la alta refractariedad de los minerales de oro se debe a que el oro se encuentra en la matriz

de sulfuros como “oro invisible”; resaltando la versatilidad de ambas técnicas para su aplicación en cualquier tipo de mineral refractario de oro. Al utilizar la LD para evaluar las características refractarias de un mineral de oro/plata (solo se obtuvo 47 % Au y 19.2 % de Ag de extracción con cianuración directa), se encontró que la refractariedad del mineral es causada por la fina diseminación y asociación de oro y plata principalmente con minerales sulfurados. Sus resultados determinaron la efectividad del proceso de LD para la evaluación de estos tipos de minerales [9]. De la lixiviación diagnóstica aplicada a un mineral refractario de oro/plata en sulfuros, se encontró que los reactivos de pretratamiento de oxidación más efectivos son el cloruro férrico y el ácido sulfúrico, respectivamente. Esto se debe a que la mayor parte del oro en la muestra estaba atrapada en la tetraedrita, mientras que la mayor parte de la plata permanecía atrapada en fases de sulfuro inestables [10]. Utilizando microscopía electrónica de barrido (QEMSCAN) y LD se estudiaron la refractariedad de dos muestras de oro con diferentes contenidos de sulfuros (3.2 y 22.6 %), el oro estaba principalmente en forma de electrum y teluro de oro, finamente diseminado y asociado con minerales de sulfuros. Se concluyó que la LD es una herramienta efectiva para caracterizar las fuentes de la refractariedad de extracción de oro para estos tipos de minerales, y tienen buena concordancia con los resultados obtenidos con microscopía QEMSCAN [11]. Recientemente se realizó una caracterización detallada de un mineral de plata arsenical de alta complejidad utilizando un análisis de liberación de minerales mediante LD y microscopía electrónica (MLA) para la identificación y ocurrencia de las fases de plata [12].

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido QEMSCAN y MLA son importantes para la evaluación cuantitativa de los minerales valiosos presentes en los minerales refractarios de oro; sin embargo, debido a su disponibilidad limitada o elevado costo, adquiere importancia el uso del método LD (lixiviación diagnóstica).

En este estudio, se realizó la caracterización detallada de un mineral refractario aurífero-arsenical utilizando microscopía electrónica de barrido convencional, equipada con un analizador de espectro dispersivo de energía (SEM-EDS), difracción de rayos-X (DRX) y lixiviación diagnóstica (LD). Los hallazgos obtenidos de las pruebas LD se compararon con los resultados mineralógicos obtenidos del estudio SEM-EDS y DRX. La utilización de la LD unido con las técnicas SEM-EDS y DRX, demostraron ser herramientas adecuadas para la caracterización de minerales refractarios de oro.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Obtención y preparación de las muestras de minerales

Las muestras de mineral refractario aurífero-arsenical fueron obtenidas de la provincia de Santiago de Chuco-La Libertad, Perú. Se obtuvo 100 kg de mineral que fue muestreado en forma aleatoria del acopio ubicado en mina,

luego se trasladó a laboratorio, se secó a 100 °C utilizando estufa de secado.

Muestras de mineral se trituraron en dos etapas consecutivas, primero mediante una chancadora de mandíbula de 5”x7” donde se obtuvo un producto con granulometría de 80 % pasante 1”, a este producto se trituró con una chancadora de mandíbula de 3”x4” donde se obtuvo un producto con granulometría de 80 % pasante malla N°10 (2 mm). La muestra triturada se homogenizó mediante el método de coneo y la reducción de cantidad de muestra se hizo utilizando el divisor de rifles (Jones) obteniendo muestras de 1 kg. Para los ensayos de lixiviación diagnóstica, el mineral triturado fue molido hasta obtener 90 % pasante malla N° 400 (38 µm). La molienda se realizó en seco, en un molino de bolas de laboratorio (11 kg de bolas de acero con diámetros de 1 y 0,5 pulgadas, 1 kg de mineral, giro de 44 rpm y tiempo de 2 h 40 min) El tiempo de molienda fue determinado experimentalmente mediante curva de molienda.

La composición química de la muestra del mineral se determinó mediante espectroscopia de emisión óptica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), usando un espectrómetro Teledyne Prodigy XP, y ensayo al fuego (oro). Para ambos casos se realizaron 5 repeticiones, cuyos promedios en % en peso se presentan en la tabla I.

TABLE I
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MINERAL AURÍFERO ARSENICAL, % EN PESO

As	Fe	Cu	Pb	Zn	Sb	K	Ca	Mg	Mn	Au (g/t)
19.06	28.03	0.29	0.08	0.08	0.14	0.23	0.58	0.11	0.07	12.59

B. Caracterización microestructural de la muestra

La muestra molida 90 % pasante malla N° 400 (38 µm), se homogenizó por el método de roleo y cuarteo mediante un equipo divisor rotatorio para obtener sub-muestras representativas. Posteriormente estas fueron montadas en resinas y en la secuencia pulidas usando paños impregnados con pasta de diamante de 5 y 1 µm. La caracterización mineralógica se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido Tescan, modelo Vega-3. Mediante el análisis de imágenes obtenidas en el modo de electrones retrodispersados (BSE) y espectroscopia dispersiva de energía (EDS) se caracterizaron químicamente las fases presentes en el mineral refractario aurífero-arsenical. La intensidad de la señal BSE proporciona una tonalidad en base al número atómico del mineral, por lo que las partículas van de más claras a más oscuras según sean arsenopirita, pirita, cuarzo y carbonatos, respectivamente. El análisis de difracción de rayos-X del mineral fue realizado usando un difractor D8 Advance Eco (Bruker).

C. Ensayos de lixiviación diagnóstica

Los ensayos de cianuración estándar se realizaron en un equipo de rodillos, colocando botellas de 3,8 litros de capacidad. Siendo un mineral refractario sulfurado se utilizó una concentración (p/v) de 5.0 g/L NaCN [6], con una relación

de líquido a sólidos de 2:1 y agitación de 40 rpm por 24 h a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). El pH se monitoreó durante el período de cianuración con un medidor multiparámetros de pH y temperatura marca Hanna, y se controló mediante la adición de CaO a pH 10.5-11.0. Culinado el proceso de cianuración, se analizó el NaCN residual el cual debería ser mayor a 75 ppm [6], para ello se utilizó AgNO₃ como agente titulante y 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)-rhodanine como indicador. Los residuos de cianuración se lavaron con una solución de 0.02 g/L de NaOH (CP) y 0.1 g/L de NaCN; posteriormente se filtraron y secaron para continuar con los procesos oxidativos según tabla II. Para el cálculo de extracción de oro, la solución de cianuración se analizó con ICP-OES y por ensayo al fuego al residuo sólido.

La tabla II presenta los procesos oxidativos con sus parámetros experimentales utilizados en este estudio. En cada caso se realizaron 5 ensayos. LD incluyó la cianuración estándar del mineral para determinar el oro libre recuperable. El residuo de la cianuración estándar se sometió a procesos oxidativos de manera consecutiva usando HCl, H₂SO₄, FeCl₃ y HNO₃ por etapas para destruir minerales específicos.

TABLA II
CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LOS PROCESOS

Tratamiento	Reactivo	Parámetros de lixiviación	Concentración	Minerales susceptibles a ser destruidos
Cianuración 1	NaCN	24 h, pH 10,5, L/S=2:1	5 g/L	Oro
Oxidación ácida I	HCl	4 h, L/S=2:1, 60 °C	12 % (V/V)	Calcita, dolomita, galena, pirrotina, hematita
Cianuración 2	NaCN	24 h, pH 10,5, L/S=2:1	5 g/L	Oro
Oxidación ácida II	H ₂ SO ₄ , MnO ₂	24 h, L/S=2:1, 80 °C	48 % (V/V) 5 kg/t	Sulfuro de Cu-Zn, pirita lábil
Cianuración 3	NaCN	24 h, pH 10,5, L/S=2:1	5 g/L	Oro
Oxidación ácida III	FeCl ₃ + HCl	6 h, L/S = 2:1, 95 °C	100 g/L + 2 mol/L	Esfalerita, tetraedrita, galena, sulfuros lábiles
Cianuración 4	NaCN	24 h, pH 10,5, L/S=2:1	5 g/L	Oro
Oxidación ácida IV	HNO ₃	6h, L/S = 10:1, 90 °C	33 %	Pirita, arsenopirita, marcasita
Cianuración 5	NaCN	24 h, pH 10,5, L/S=2:1	5 g/L	Oro

Después de cada proceso oxidativo, se realizó la cianuración del residuo para evaluar la recuperación del oro, mediante análisis de oro por ICP-OES de la solución de cianuración y ensayo al fuego de los residuos de cianuración. Las soluciones de los procesos oxidativos también fueron analizadas mediante ensayos ICP-OES para evaluar el comportamiento de los otros metales (As, Zn, Pb, Fe) durante los procesos oxidativos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis de liberación de minerales

El estudio mineralógico de la muestra, realizado antes de la LD, mediante el análisis de DRX reveló que la muestra está compuesta principalmente de arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS₂) y cuarzo (SiO₂) como se observa en el difractograma de la Fig. 1.

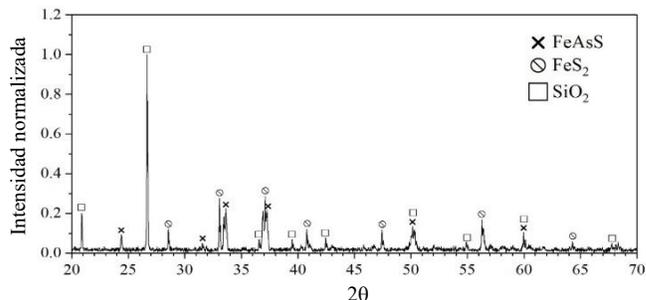


Fig. 1 - Espectro de difracción de rayos-X del mineral refractario aurífero-arsenical mostrando las principales fases mineralógicas.

El análisis mineralógico realizado por SEM-EDS en el modo de electrones retrodispersados (BSE) confirma los hallazgos obtenidos por DRX. La Fig. 2(a) presenta una micrografía general de la muestra y, la Fig. 2(b) presenta los respectivos espectros de EDS de los minerales encontrados. El modo BSE proporciona una tonalidad en base al número atómico del mineral, por lo que las partículas van de más claras a más oscuras según sean arsenopirita, pirita y cuarzo, respectivamente, además de la fase (Ca-Mg)CO₃ en color gris debido a su baja dispersión de fotones.

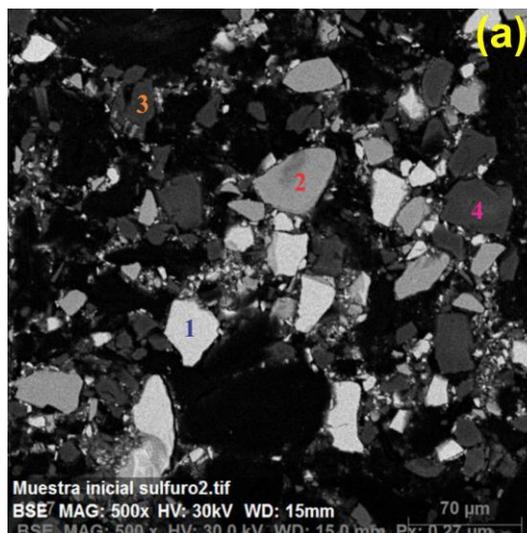


Fig. 2 - (a) Micrografía general SEM-BSE de la muestra.

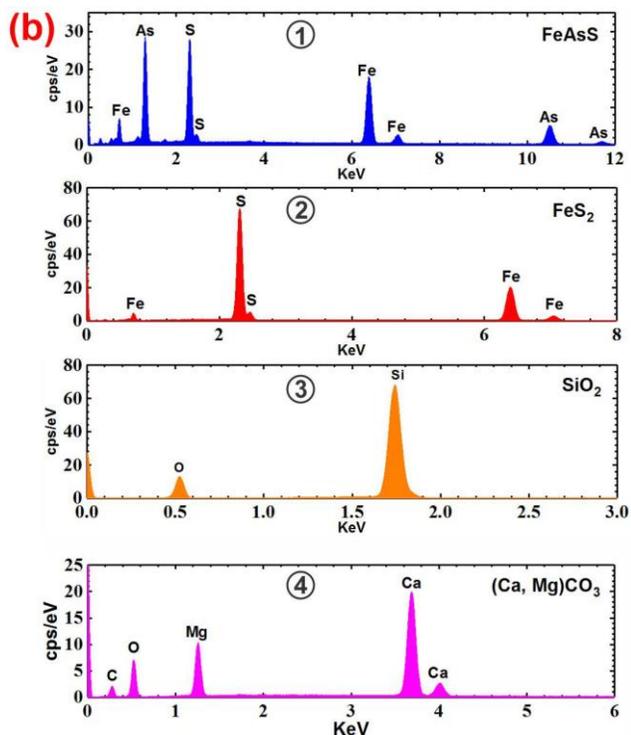


Fig. 2 - (b) Espectros EDS de los minerales presentes en el mineral aurífero refractario.

La Fig. 3(a) exhibe los minerales de arsenopirita, FeAsS, presentes en la muestra, en tanto que en la Fig. 3(b) se presenta el análisis EDS de 22 partículas de arsenopirita. Se obtuvo una composición promedio en % peso de 38.24 ± 0.44 % Fe, 39.97 ± 0.96 % As y 21.78 ± 0.60 % S; y en % atómico de 36.08 ± 0.28 % Fe, 28.12 ± 0.85 % As y 35.79 ± 0.76 % S. Se observó además una alta liberación de las partículas de arsenopirita en el mineral aurífero refractario.

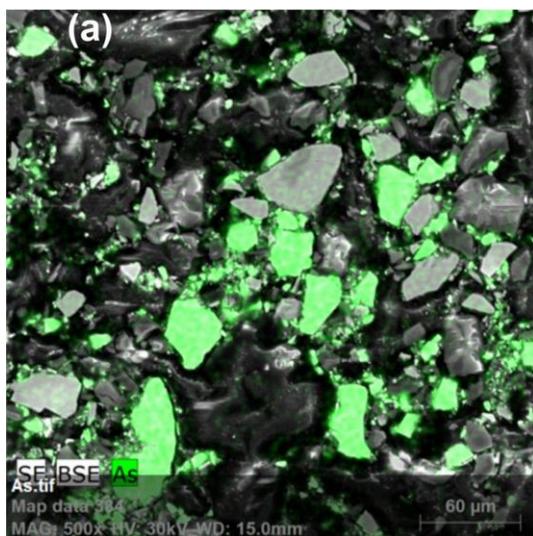


Fig. 3 - (a) Mapa SEM-EDS de arsenopirita.

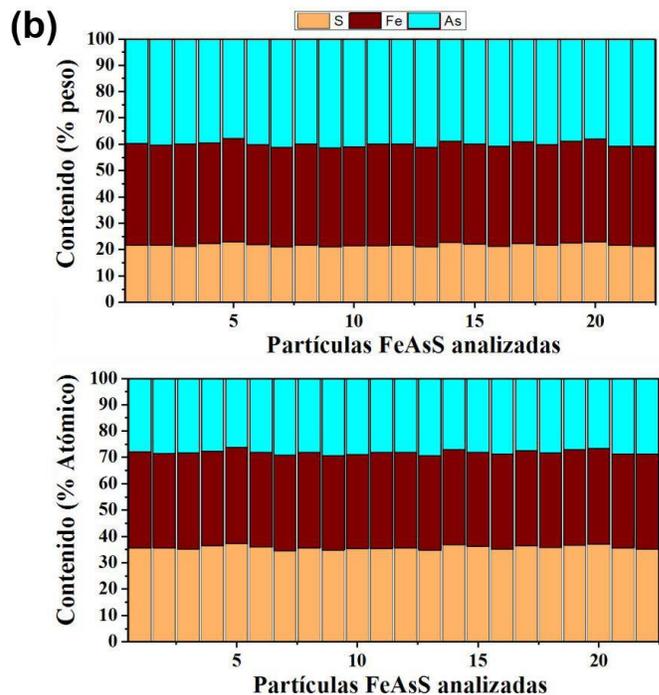


Fig. 3 - (b) Análisis EDS de la arsenopirita, presente en el mineral aurífero refractario.

Las partículas de pirita, presentes en el mineral, se observan en la Fig. 4(a), y corresponden a los minerales que presentan mayor tonalidad en el mapa de azufre realizado mediante EDS. En la Fig. 4(b) se presenta el análisis EDS de 17 partículas de pirita, reportó una composición promedio en % peso de 51.52 ± 0.69 % Fe y 48.48 ± 0.69 % S; y en % atómico de 37.89 ± 0.64 % Fe y 62.11 ± 0.64 % S. También se observó piritas con contenido de As de hasta 4.6% en peso. Los minerales de cuarzo, SiO₂, fueron los de menor tamaño de partícula que estuvieron presentes en el mineral como se observa en el mapa de Si realizado mediante EDS, Fig. 4(b). Su composición promedio en % en peso fue de $48,36 \pm 1,53$ % Si y $51,64 \pm 1,53$ % O; y en % peso atómico de $34,80 \pm 1,38$ % Si y $65,20 \pm 1,38$ % S. También se identificaron minerales de Ca-Mg-O como se muestra en la Fig. 4(c), que no fueron detectados en el análisis de difracción de rayos-X. En la muestra no se pudo observar la presencia de oro libre, probablemente por su bajo contenido de oro libre y por el pequeño tamaño de muestra analizado. Por su mineralogía y su alto contenido de arsénico, este mineral corresponde a un mineral de sulfuro complejo que históricamente ha mostrado numerosos problemas metalúrgicos [8], entretanto se siguen realizando investigaciones a nivel de laboratorio para cuantificar e identificar en que fases mineralógicas se encuentra el oro, y luego diseñar y aplicar procesos de extracción de oro, tal es el caso de la lixiviación de oro en autoclaves.

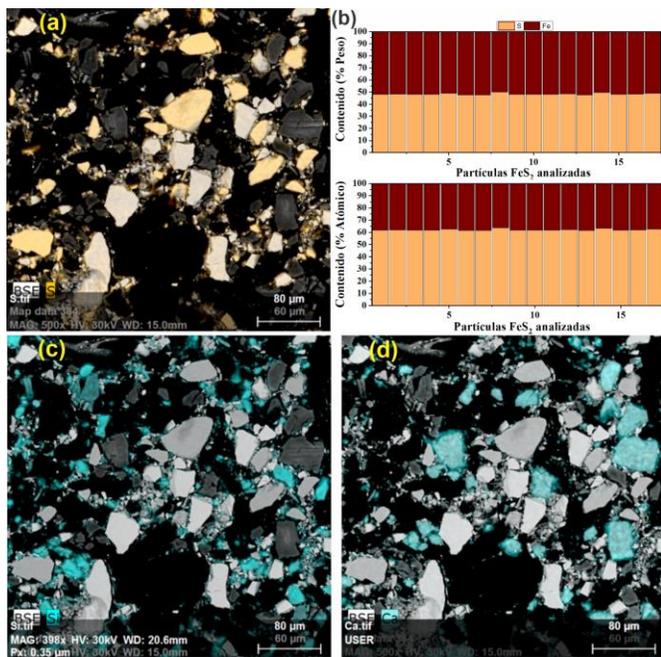


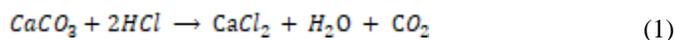
Fig. 4 - Mapa de los elementos (a) S, (b) EDS de FeS₂, (c) Si y (d) Ca, presente en los minerales del mineral refractario aurífero y análisis EDS de la pirita.

B. Procesos de lixiviación diagnóstica

El método LD incluye como primer paso la cianuración para la determinación de oro libre, en segundo lugar la lixiviación con HCl para definir el oro unido a carbonatos, pirrotita, galena e goethita; en tercer lugar a lixiviación con H₂SO₄ para determinar el oro asociado con esfalerita, sulfuros de cobre lábiles, sulfuros de metales lábiles y pirita lábil; una cuarta lixiviación con FeCl₃ + HCl para determinar el oro asociado con esfalerita, tetraedrita, galena y sulfuros lábiles y, la quinta lixiviación con HNO₃ para determinar el oro asociado con pirita, arsenopirita y marcasita. Cada paso de lixiviación oxidante es seguido por un tratamiento de cianuración para captar Au en solución para el análisis ICP-OES, y el análisis en colas (sólidos) por ensayo al fuego (Au). La tabla III se presenta los resultados obtenidos de la LD del mineral.

La recuperación promedio de oro en la prueba de cianuración convencional fue de 10.77 ± 0.32 % (1.357 ± 0.04 g/t), esto muestra que solo una pequeña porción del oro está en forma lixiviable con cianuro, es decir, oro libre, mientras que la fracción restante del oro en la muestra es de carácter refractario. En base a los datos mineralógicos, se infiere que el comportamiento de refractariedad de la muestra es atribuible a su probable presencia en los sulfuros de pirita y arsenopirita.

Mediante la lixiviación oxidativa con HCl, la recuperación de oro fue de 8.58 ± 0.21 % (1.080 ± 0.03 g/t). Esto probablemente se debe a la presencia de oro asociado a la dolomita y carbonato de calcio, mediante la siguiente reacción:



La recuperación de oro en la lixiviación oxidativa con H₂SO₄ fue de 6.06 ± 0.12 % (0.763 ± 0.01 g/t). Esto corresponde a la presencia de oro en los minerales de sulfuros. La reacción de disolución ocurre mediante la siguiente reacción:



En la tercera lixiviación oxidativa realizada con FeCl₃ + HCl, la recuperación de oro fue de solo 4.61 ± 0.13 % (0.581 ± 0.02 g/t). Esto se debe probablemente a la disolución de pirita lábil. La recuperación acumulada hasta la tercera lixiviación oxidativa fue de solo el 30.02 %. Este resultado indica que la muestra es un mineral altamente refractario y que el oro se encuentra principalmente unido a la pirita y la arsenopirita. Estas fases mineralógicas, al igual que el cuarzo, no fueron afectados por los tres procesos oxidativos.

TABLA III
RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN DIAGNÓSTICA PARA EL MINERAL REFRACTARIO AURÍFERO-ARSENICAL

Etapa	Grado Recuperado Au (g/t)	Recuperación base solución Au (%)	Recuperación acumulada base solución Au (%)
NaCN	1.357 ± 0,04	10.77 ± 0.32	10.77
HCl	1.080 ± 0,03	8.58 ± 0.21	19.35
H ₂ SO ₄	0.763 ± 0.01	6.06 ± 0,12	25.41
FeCl ₃ + HCl	0.581 ± 0.02	4.61 ± 0.13	30.02
HNO ₃	7.813 ± 0.20	62.03 ± 1.57	92.05
Mineral cabeza	12.594 ± 0.35		100.00

Las Figs. 5(a), (b) y (c) exhiben micrografías SEM-EDS, de los minerales de arsenopirita, pirita y cuarzo, en el residuo de cianuración después del tratamiento oxidativo con FeCl₃ + HCl, donde se observa una mineralogía muy similar al mineral de cabeza tal como se presenta en las Figs. 3 y 4.

En las Figs. 6(a), (b), (c) y (d), se observan los patrones de DRX de los residuos de cianuración antes y después de los tres procesos oxidativos, siendo muy similares y probablemente lo que disolvió fueron minerales que se encontraban en baja proporción que no fueron detectados por los ensayos de difracción.

En la Fig. 6(a) se presenta el patrón de DRX obtenido después de la cianuración convencional inicial. En la Fig. 6(b) se presenta el patrón de DRX después del tratamiento de oxidación con HCl y posterior cianuración del mineral. En la Fig. 6(c) se presenta el patrón de DRX después del tratamiento de oxidación con H₂SO₄ seguido de cianuración del mineral y, en la Fig. 6(d) se presenta el patrón de DRX después del tratamiento de oxidación con FeCl₃ y de la respectiva cianuración para extraer el oro.

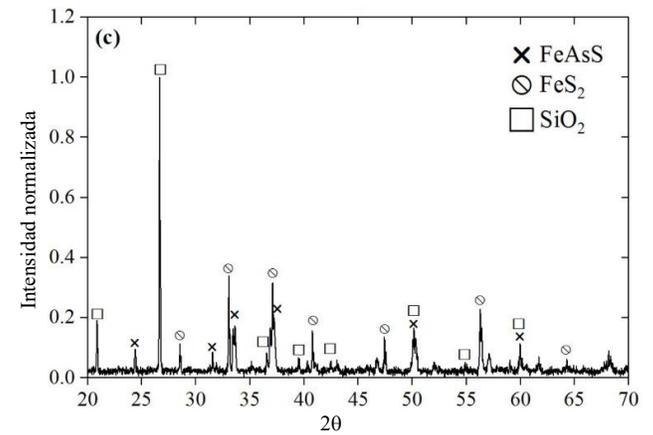
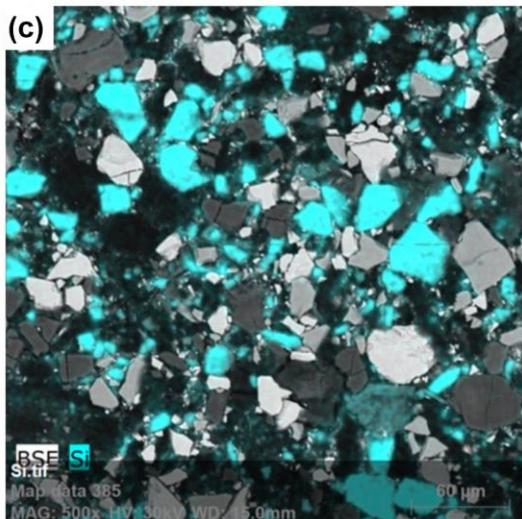
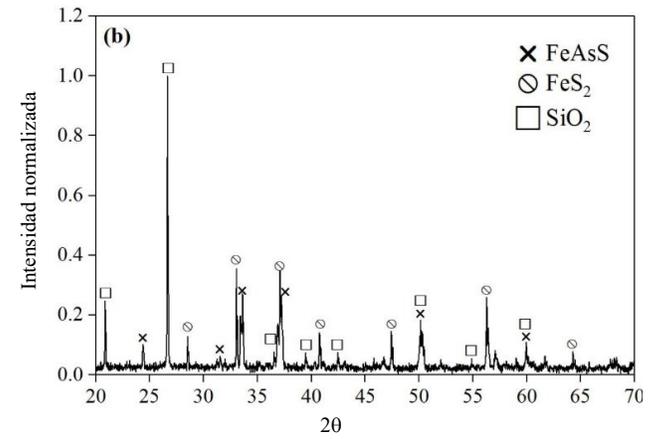
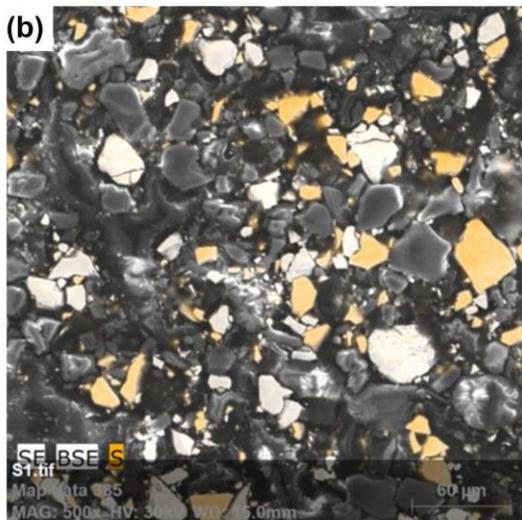
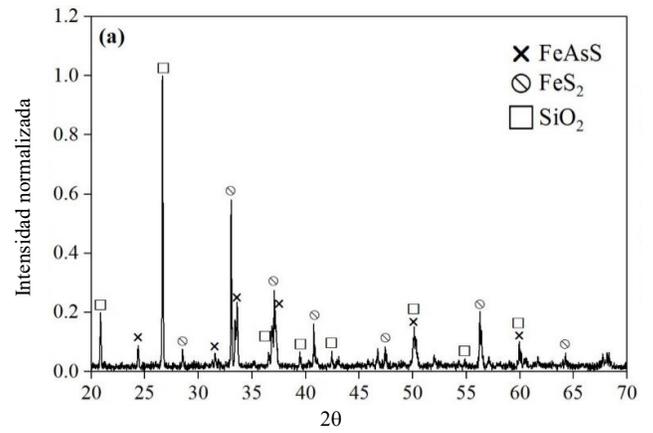
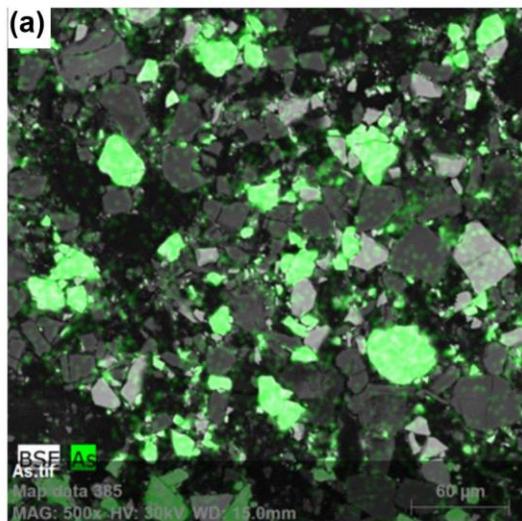


Fig. 5 - Mapa SEM-EDS de los elementos As, S y Si en Fig. 5(a), Fig. 5(b) y Fig. 5(c) respectivamente, presente en los residuos de cianuración después del tratamiento oxidativo con $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$.

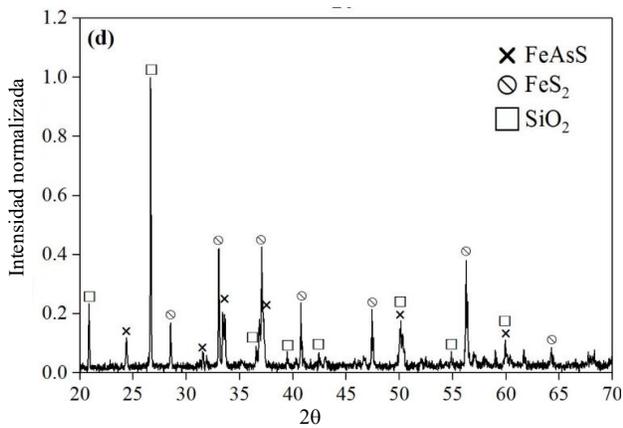


Fig. 6 - Patrones de DRX de los residuos sólidos de (a) cianuración convencional, (b) cianuración con tratamiento oxidativo con HCl, (c) cianuración con tratamiento oxidativo con H₂SO₄, y (d) cianuración con tratamiento oxidativo con FeCl₃.

Una desventaja de la LD es que el tratamiento oxidativo no es específico para un solo mineral, sino que puede afectar parcialmente un grupo de minerales de otros grupos por cada oxidación. Esto complica la interpretación de los datos de oxidación/cianuración, pero se puede inferir los minerales que son lixiviados en los procesos oxidativos mediante el análisis ICP-OES de las soluciones obtenidas de lixiviación, teniendo en cuenta cuales son los elementos característicos del grupo mineralógico lixiviado, como se observa en la Fig. 7.

La Fig. 7 presenta los resultados de la extracción acumulada de metales, y comparando con la tabla III, se infiere que el 30,02 % de la recuperación de oro acumulada hasta la tercera lixiviación oxidativa se debe a que el oro está presente en los sulfuros de Cu, Pb, Zn, que se encontraron en pequeñas concentraciones, además de los sulfuros lábiles de pirita y arsenopirita; así como en los carbonatos observados en el mineral de cabeza.

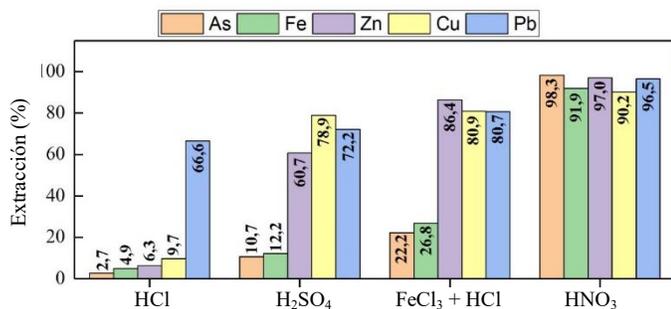
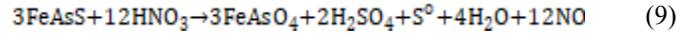
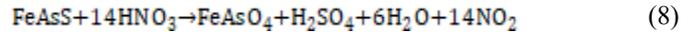
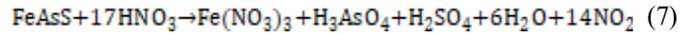
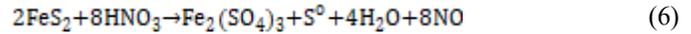
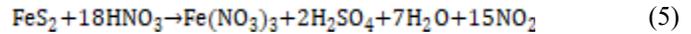
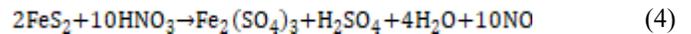
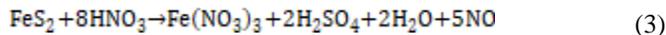


Fig. 7 - Extracción acumulativa de As, Fe, Zn, Cu y Pb desde el mineral con los procesos oxidativos.

La lixiviación oxidante con HNO₃ destruye todos los sulfuros remanentes, especialmente la pirita y arsenopirita [5]. El HNO₃ puede interactuar con la pirita y arsenopirita [1], según las siguientes reacciones:



Las condiciones experimentales del proceso oxidativo con HNO₃, presentados en la tabla II, permiten una alta disolución de las fases mineralógicas de pirita y arsenopirita [1]. De este modo, la recuperación de oro en esta etapa fue de 62.03 ± 1.57 % (7.813 ± 0.20 g/t), calculado en base a la solución de cianuración, de acuerdo a datos de la tabla III. Esta alta recuperación confirma que el material en estudio es un mineral aurífero refractario, donde la mayor parte del oro se encuentra en forma diseminada en la red cristalina de la pirita y arsenopirita, ya sea en solución sólida o coloidal, y que al ser oro "invisible" y de baja concentración, no puede ser detectado mediante las técnicas de difracción de rayos-X y SEM-EDS [2], [8].

La Fig. 8 exhibe los patrones de DRX del residuo sólido antes y después del tratamiento oxidativo con HNO₃. Como puede observarse, en las curvas superpuestas, la lixiviación con HNO₃ destruye casi en su totalidad los minerales de arsenopirita y pirita. Esto también se observa en la Fig. 7, donde la extracción acumulada del As y Fe en la solución oxidativa es mayor al 90%.

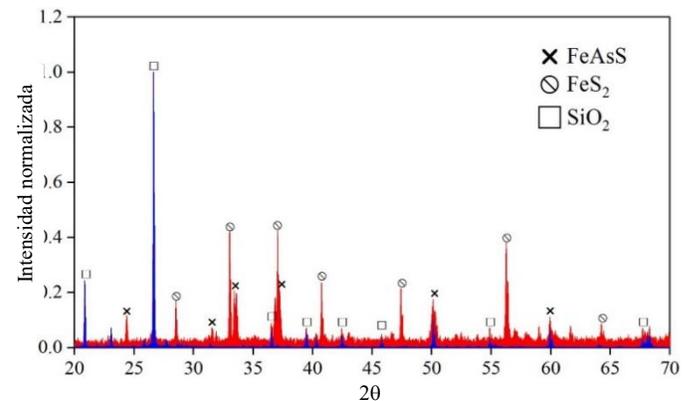


Fig. 8 - Patrones de DRX superpuestos del residuo sólido antes (rojo) y después del tratamiento oxidativo con HNO₃ (azul).

La Fig. 9 presenta micrografías SEM-BSE. Puede observarse en la imagen (a), obtenida con magnificación de 2000 aumentos, la distribución de partículas con tonalidad gris indicando que estas corresponden a minerales de bajo número atómico, principalmente cuarzo. También es posible observar, en la imagen (b), partículas muy pequeñas en tonalidad blanca, que corresponden a arsenopirita (flecha color rojo) que no se disolvieron. Esto explica porque la extracción acumulada de Fe en los procesos oxidativos es del 91.9 % (ver Fig. 7).

Los cuatro procesos oxidativos aplicados al mineral refractario produjeron una recuperación acumulada de oro del

92.05 %, calculada en base a la solución de cianuración, presentado anteriormente en la tabla III. La diferencia del porcentaje de oro está asociado principalmente a los silicatos, como el cuarzo.

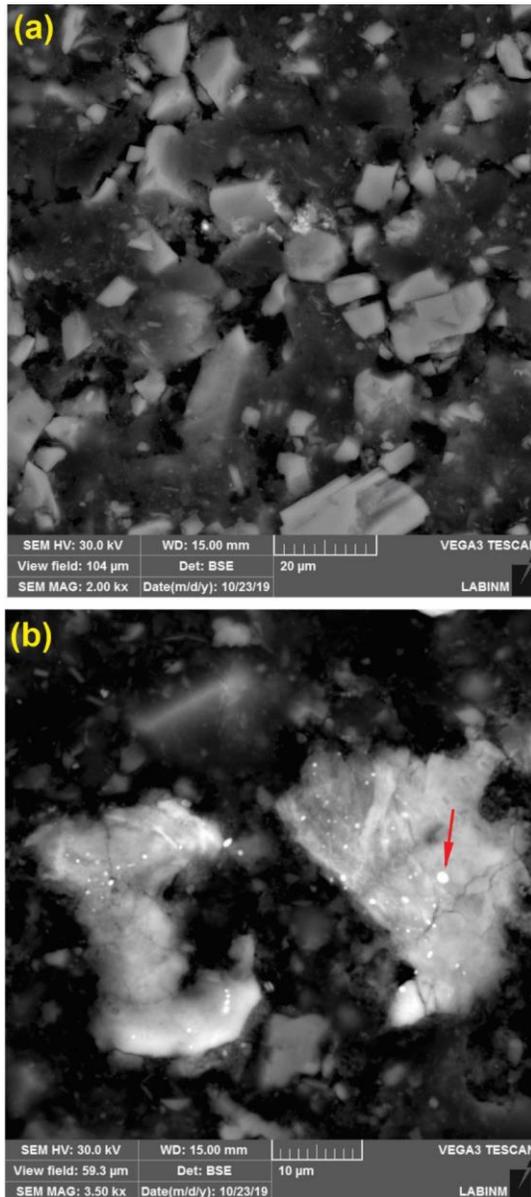


Fig. 9 - Micrografías SEM-BSE del residuo de la cianuración con un tratamiento previo oxidativo con HNO_3 . (a) Minerales de bajo número atómico, cuarzo. (b) La flecha indica una partícula pequeña de arsenopirita.

IV. CONCLUSIONES

Se caracterizó un mineral refractario aurífero arsenical de la región de La Libertad en Perú, mediante microscopía electrónica convencional, difracción de rayos-X y lixiviación diagnóstica. El análisis mineralógico del mineral indicó la presencia principalmente de arsenopirita, pirita y cuarzo. La recuperación de oro en las pruebas de cianuración convencional fue de 10.77 ± 0.32 %, revelando el alto grado

de refractariedad del mineral. Las pruebas de lixiviación diagnóstica, junto el análisis mineralógico, demuestran que la refractariedad del mineral es causada por la fina diseminación del oro principalmente en la pirita y la arsenopirita, dado que la descomposición de estos sulfuros mediante la lixiviación oxidativa con HNO_3 produce una recuperación de oro del 62.03 ± 1.57 %. La mayor cantidad del oro en el mineral está presente como oro invisible en la pirita y arsenopirita que no pudo ser detectado por las técnicas empleadas. La recuperación acumulada de oro, mediante los procesos oxidativos seguidos de cianuración, fue de 92.05 %. La diferencia del porcentaje de oro está asociada a los silicatos, principalmente cuarzo. Este estudio demuestra la importancia del uso en conjunto de las técnicas de lixiviación diagnóstica, microscopía electrónica convencional y difracción de rayos-X como herramientas invaluable para la identificación y caracterización de la refractariedad de un mineral arsenical de oro de alta complejidad. Aunque las técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos-X no son adecuadas para caracterizar la presencia del oro invisible en las diferentes fases mineralógicas, estas técnicas incorporadas a la lixiviación diagnóstica permiten caracterizar la fase mineralógica portadora de oro. Esta información se puede utilizar para identificar la causa de problemas metalúrgicos y ayudar a desarrollar el método de pretratamiento más efectivo y económico.

AGRADECIMIENTO

Este proyecto fue financiado por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT)-PERÚ, mediante el Contrato No. 111-2018-FONDECYT-BM-IADT-SE.

REFERENCES

- [1] D. Rogozhnikov, A. Shoppert, O. Dizer, K. Karimov and R. Rusalev, "Leaching kinetic of sulfides from refractory gold concentrates by nitric acid", *Metals*, vol. 9, No. 4 (465), pp. 1-15, April 2019.
- [2] J. Marsden and C. House, *The chemistry of gold extraction*, 2nd ed., Colorado, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2009.
- [3] H. Hang, Q. Liu, X. Song and J. Dong, "Research status of carbonaceous matter in carbonaceous gold ores and bio-oxidation pretreatment", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, No. 11, pp. 3405-3411, November 2013.
- [4] T. Chen, L. Cabri and J. Dutrizac, "Characterizing gold in refractory sulfide gold ores and residues", *The Journal of Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 54, No. 12, pp. 20-22, December 2002.
- [5] L. Lorenzen and J. Van Deventer, "The identification of refractoriness in gold ores by the selective destruction of minerals", *Mineral Engineering*, vol. 6, No. 8-10, pp. 1013-1023, August - October 1993.
- [6] L. Lorenzen, "Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment", *Minerals Engineering*, vol. 8, No. 3, pp. 247-256, March 1995.
- [7] A. Teague, C. Swaminathan and J. Deventer, "The behaviour of gold bearing minerals during froth flotation as determined by diagnostic leaching", *Minerals Engineering*, vol. 11, No. 6, pp. 523-533, June 1998.
- [8] W. Goodall, P. Scales and C. Ryan, "Applications of PIXE and diagnostic leaching in the characterization of complex gold ores", *Minerals Engineering*, vol. 18, No. 10, pp. 1010-1019, August 2005.
- [9] O. Celep, I. Alp, H. Deveci, and M. Vicil, "Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching",

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 19, No. 3, pp. 707-713, June 2009.

- [10] M. Saba, A. Mohammadyousefi, F. Rashchi and J. Moghaddam, "Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore", *Minerals Engineering*, vol. 24, No. 15, pp. 1703-1709, December 2011.
- [11] A. Nazari, A. Ghahreman and S. Bell, "A comparative study of gold refractoriness by the application of QEMSCAN and diagnostic leach process", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 169, No. 10, pp. 3546, December 2017.
- [12] O. Celep, E. Yazici, P. Altinkaya and H. Deveci, "Characterization of a refractory arsenical silver ore by mineral liberation analysis (MLA) and diagnostic leaching", *Hydrometallurgy*, vol. 189, November 2019.