

### III.6. RECUPERACIÓN DEL ORO DE UN CONCENTRADO GRAVIMÉTRICO

Se utilizó un concentrado gravimétrico procedente de la mina de oro de Belmonte (Asturias). Dicho concentrado se caracteriza por la abundancia de cobre nativo (elemental), lo cual es un serio problema frente a tratamientos convencionales de cianuración intensiva o incluso de fusión directa.

Se procedió a una caracterización previa del concentrado y, por su contenido metálico, se ensayaron las tres de las etapas del proceso METALAZON<sup>®</sup>:

- ♣ Lixiviación en presencia de  $O_2/H_2SO_4$
- ♣ Lixiviación en presencia de  $O_3/O_2/H_2SO_4$
- ♣ Lixiviación en presencia de  $O_3/O_2/HCl$

#### III.6.1. Caracterización del concentrado gravimétrico

La caracterización del concentrado gravimétrico de oro se realizó mediante microscopía óptica de reflexión complementada con la técnica de microscopía electrónica de scanning (SEM) acoplado con microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS). A partir de la información y las imágenes proporcionadas por ambas técnicas se realizó un análisis de fases semi-cuantitativo.

#### Microscopía óptica

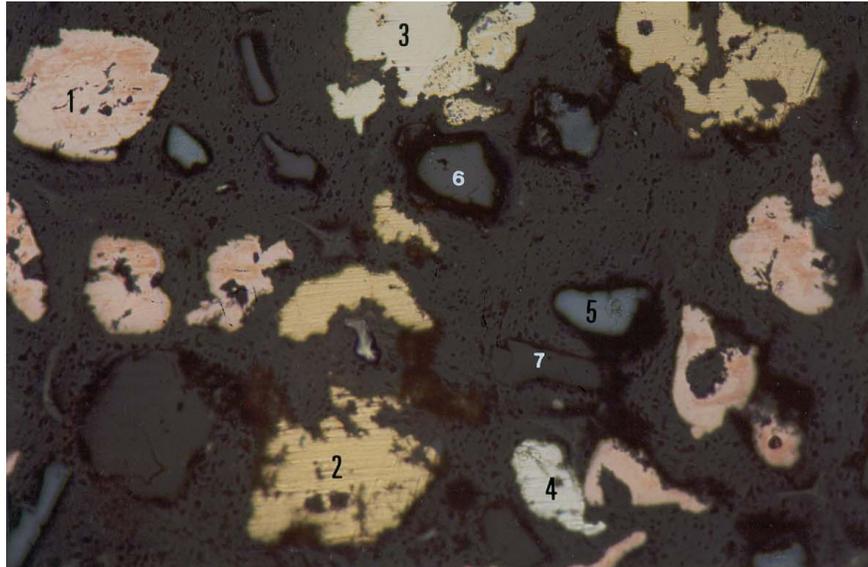
Para el estudio por microscopía óptica de reflexión, se utilizaron muestras embutidas en resina epoxi y finalmente pulidas por procedimientos convencionales. Las figuras 133, 134 y 135, muestran el aspecto del concentrado distinguiéndose diferentes tipos de constituyentes cuyo análisis posterior por EDS identificó como los que muestra la tabla 57.

**Tabla 57.** Constituyentes del concentrado gravimétrico de oro.

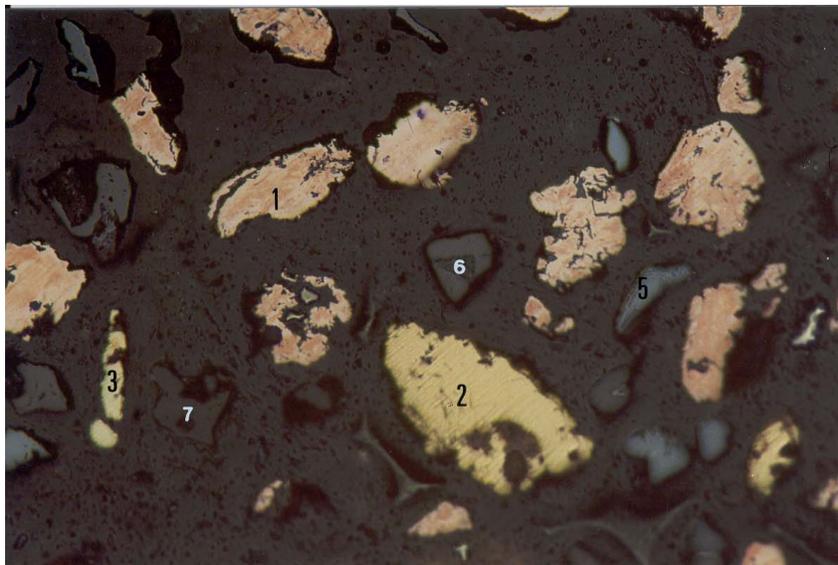
1. Cu nativo	5. Hematites ( $Fe_2O_3$ )
2. Au nativo	6. Casiterita ( $SnO_2$ )
3. Electrum (Au, Ag)	7. Baritina ( $BaSO_4$ )
4. Ag nativa	

La numeración de esta tabla se utilizará como referencia, tanto en imágenes de microscopía óptica, como de SEM, para la identificación de los distintos componentes.

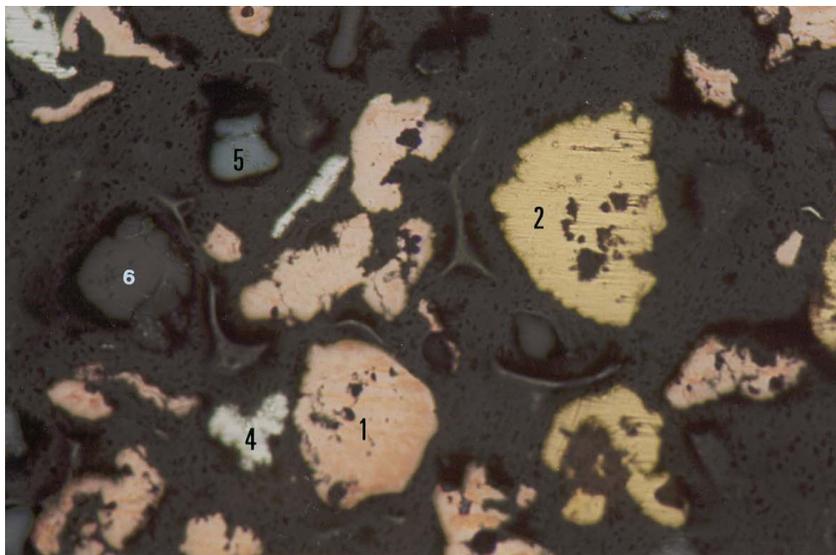
Puede observarse que los distintos constituyentes aparecen individualizados, esto es, no se observan partículas mixtas ni inclusiones. Otra característica es que las partículas de los componentes metálicos Cu, Au y Ag son relativamente porosas lo cual facilitará su tratamiento de lixiviación.



**Figura 133.** Aspecto general del concentrado (campo 1) (X 100) (numeración correspondiente a la tabla 57)



**Figura 134.** Aspecto general del concentrado (campo 2) (X 100)



*Figura 135.* Aspecto general del concentrado (campo 3) (X 100)

### Estudio por SEM/EDS

Se utilizaron las mismas muestras observadas previamente por microscopía óptica a las que se practicó un recubrimiento de carbono. La observación se realizó a 20 kV,  $5 \cdot 10^{-9}$  mA, utilizando la señal de electrones retrodifundidos (BSE), para obtener contraste composicional. Se adquirieron espectros EDS de todas las partículas examinadas para obtener su composición (semicuantitativa). La figura 136 ofrece una imagen del concentrado en que se observan todo tipo de partículas.

#### Cobre nativo

La figura 137 muestra un espectro EDS típico. No se detectan constituyentes en solución sólida a  $> 1\%$

#### Oro nativo

La figura 138 muestra el espectro de EDS representativo de las partículas de oro nativo. Tampoco se detectan constituyentes en solución sólida a  $> 1\%$

### Electrum

Se han detectado, en forma minoritaria, granos de oro con cantidades significativas de plata y en algún caso de cobre en solución sólida. Las cantidades de plata y cobre, son sin embargo no muy elevadas ( $< 20\%$ ) tal como puede observarse en las figuras 139 y 140. Una sola partícula mostró una cantidad superior de plata ( $>20\%$ ), a dicha partícula pertenece el EDS de la figura 141.

### Plata

Las partículas de plata tampoco contienen cantidades significativas de constituyentes en solución sólida (figura 142). Una sola partícula mostró, sin embargo, de  $\sim 1\%$  de Au, en la figura 143 se muestra su EDS.

### Hematites

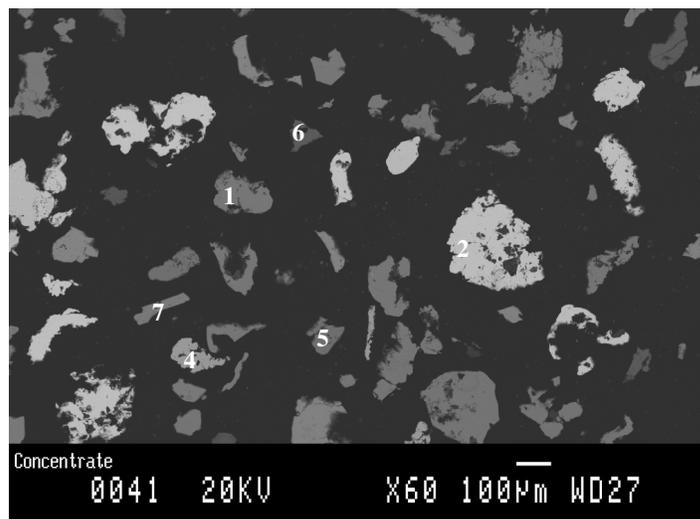
Se han detectado varias partículas de hematites muy pura y de textura compacta (figura 144).

### Casiterita

La casiterita aparece también en granos compactos sin constituyentes en solución sólida. En la figura 145, se muestra el EDS característico registrado.

### Baritina

Aparecen generalmente granos alargados producto de su fácil exfoliación. No se detecta estroncio en solución sólida, como muestra su EDS de la figura 146.



**Figura 136.** Imagen general del concentrado utilizado (campo 3) (BSE)

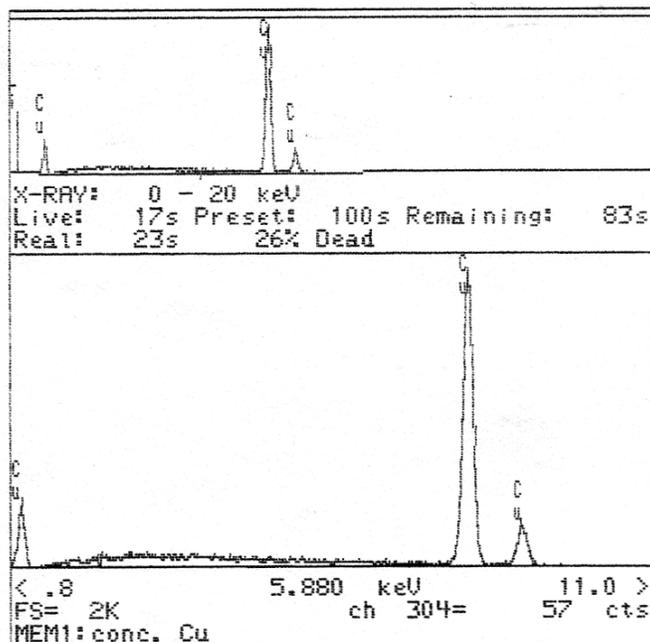


Figura 137. Espectro EDS del cobre nativo

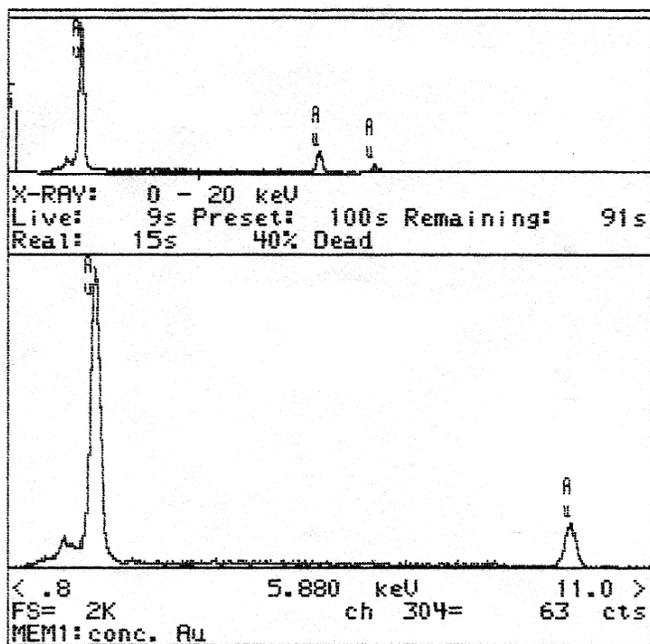


Figura 138. Espectro EDS del oro nativo

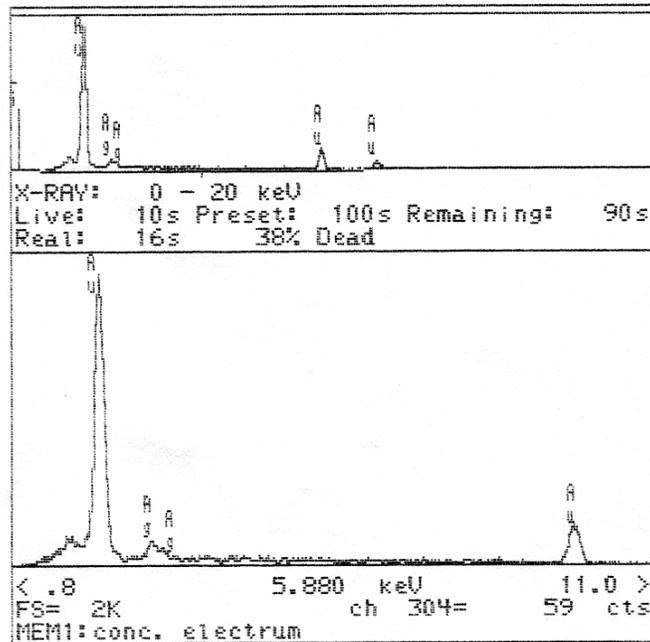


Figura 139. Espectro EDS de un electrum típico

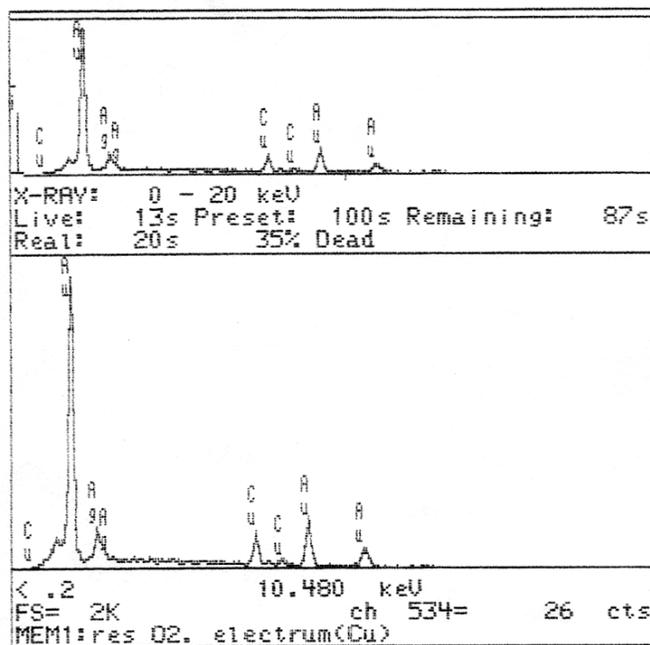


Figura 140. Espectro EDS de un electrum con cobre

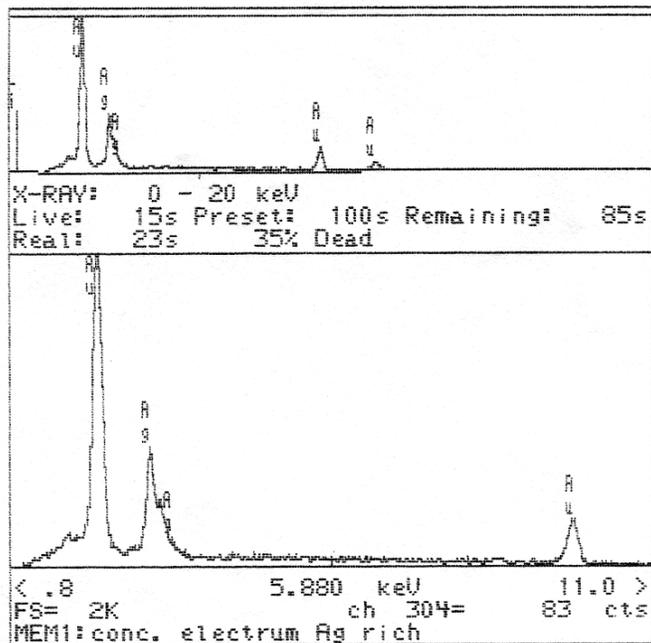


Figura 141. Espectro EDS de un electrum rico en plata

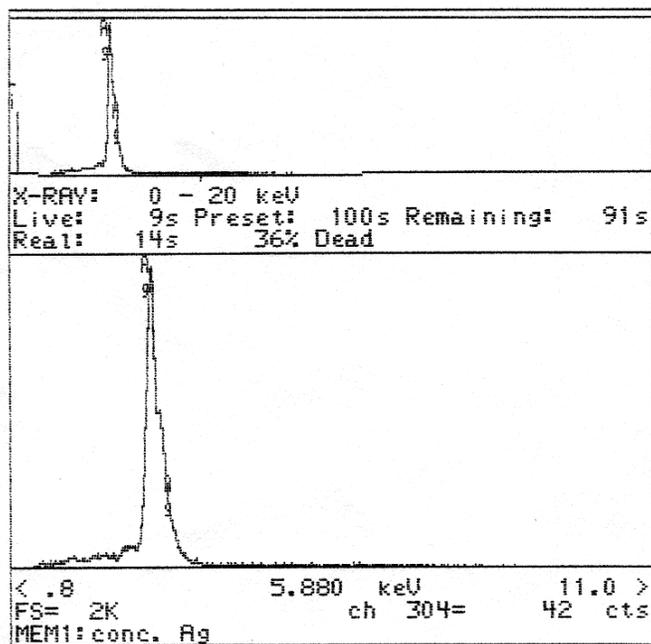


Figura 142. Espectro EDS de plata

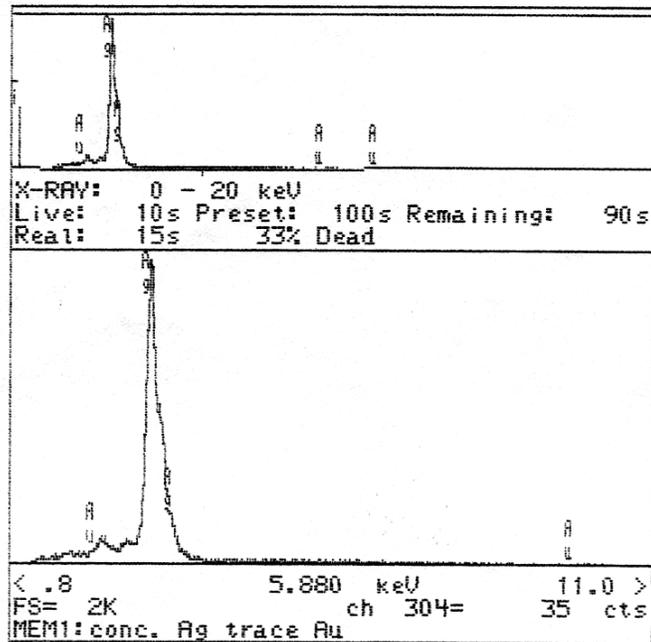


Figura 143. Espectro EDS de una partícula de plata con ~1% de Au

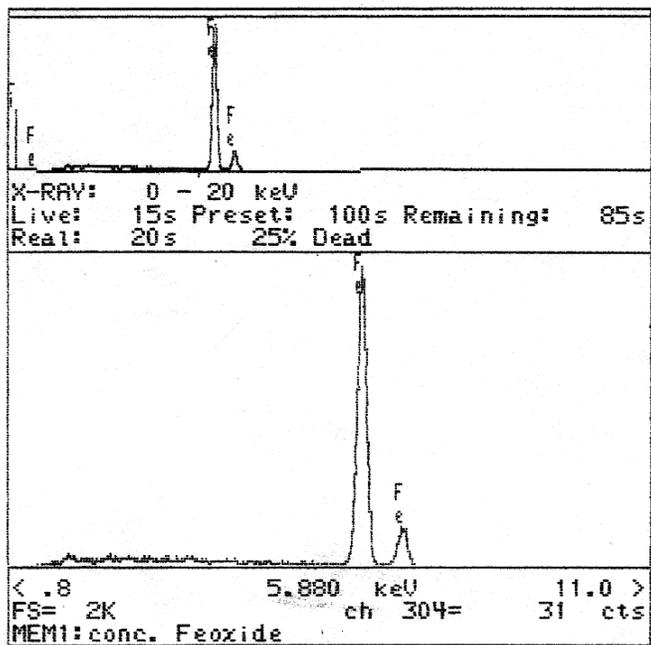


Figura 144. Espectro de EDS de una partícula de hematites

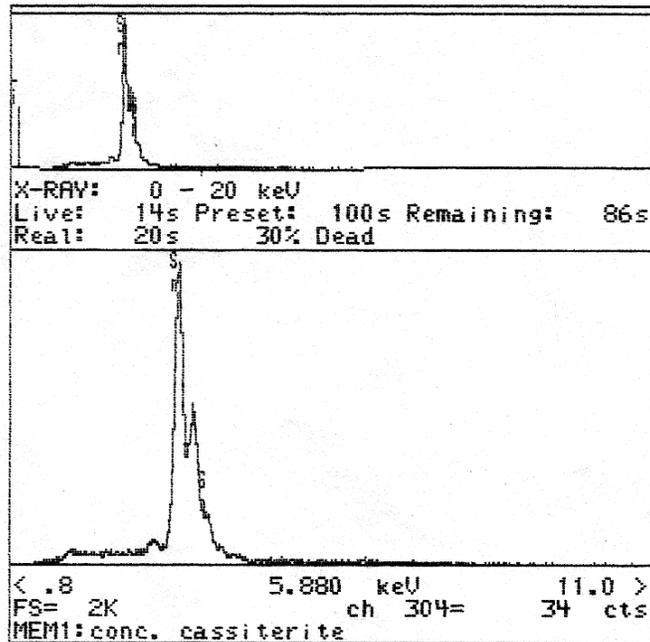


Figura 145. Espectro EDS de la casiterita

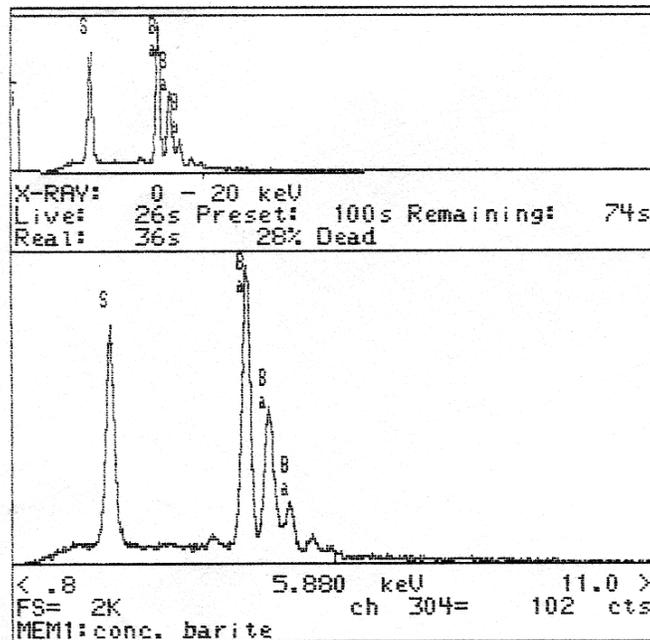


Figura 146. Espectro EDS de baritina

**Análisis de fases semi-cuantitativo**

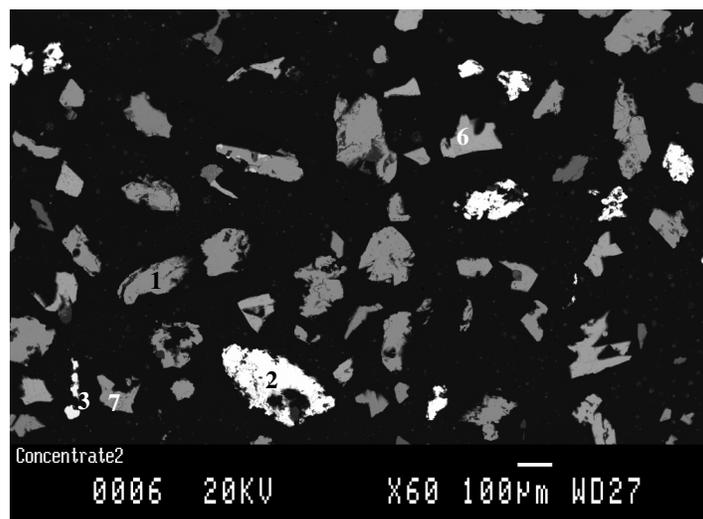
Se determinó el porcentaje volumétrico de fases mediante análisis de imagen. Se tomaron dos campos rectangulares de 2000 x 1220  $\mu\text{m}$ , los que ofrecen las figuras 147 y 148.

Se midieron los segmentos de cada fase intersectados por líneas horizontales, separadas entre sí 50  $\mu\text{m}$ , con un total de 142 partículas analizadas. Los resultados se dan en la tabla 58.

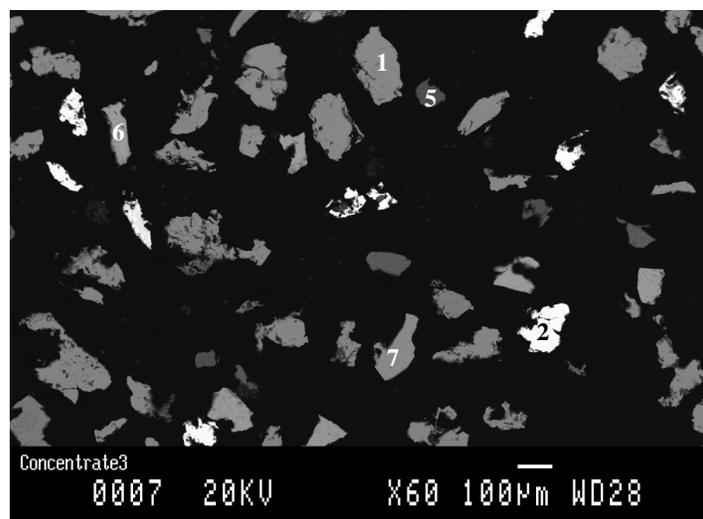
**Tabla 58.** Análisis cuantitativo de fases constituyentes del concentrado gravimétrico.

	% volumen	% peso	Rango de tamaño aproximado ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño medio aproximado ( $\mu\text{m}$ )
Cobre nativo	62	57	10-200	100
Oro nativo	13	26	10-200	100
Electrum	~1	~2	10-200	50
Plata	~1	~1	10-100	50
Hematites	4	3	10-100	50
Casiterita	14	9	10-100	50
Baritina	5	2	10-100	50

No se intentó una cuantificación exhaustiva de los tamaños de partícula, ya que en concentrados de este tipo, las partículas suelen ser laminares, esto es, muy poco isométricas, con lo cual el tamaño observado por microscopía representa mayoritariamente la máxima dimensión de la partícula.



*Figura 147.* Imagen del concentrado original (campo 2) (BSE)



*Figura 148.* Imagen del concentrado original (campo 4) (BSE)

### III.6.2. Resultados de lixiviación

#### 1. Lixiviación con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se partió de 0.46g de concentrado metálico y se lixivió con un caudal de oxígeno a presión atmosférica. Las condiciones en las que se realizó la lixiviación fueron:

Masa del concentrado gravimétrico: 0.4626 g

Volumen de solución: 500 cm<sup>3</sup>

Temperatura: 24±1°C

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0.25M

Caudal de gases: 21.5 L/h

P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 1 atm

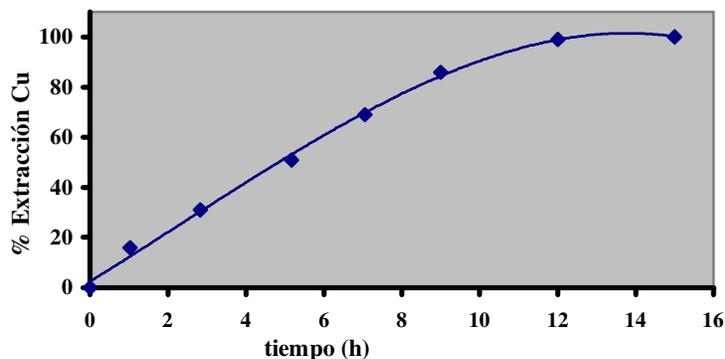
Velocidad agitación: 700 min<sup>-1</sup>

En la lixiviación con oxígeno se disolvió todo el cobre presente y parte del hierro contenido en la muestra. Las concentraciones extraídas de Cu y Fe, se muestran en la tabla 59. La extracción de cobre durante el tiempo de ataque se muestra en la figura 149.

**Tabla 59.** Extracción de Cu y Fe durante la lixiviación del concentrado con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M.

tiempo (h)	[Cu] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	% Extracción Cu*	% Extracción Fe
0	0	0	0	0
1	71.8	2.7	16	14
3	135	3.9	31	20
5	226	4.5	51	23
7	305	5.4	69	28
9	377	5.7	86	29
12	438		99	
15	440	8.2	100	42

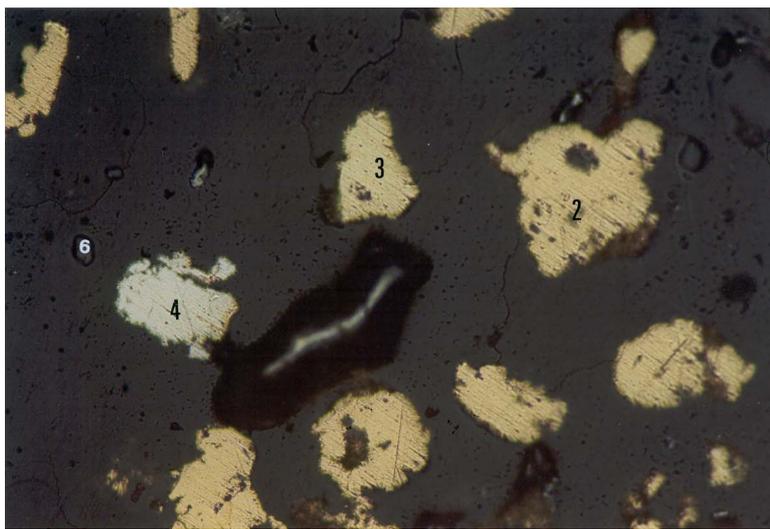
\*La extracción de cobre se ha calculado tomando un 100% de extracción a 15 horas, ya que por observación microscópica del residuo no se detectan partículas de cobre a este tiempo.



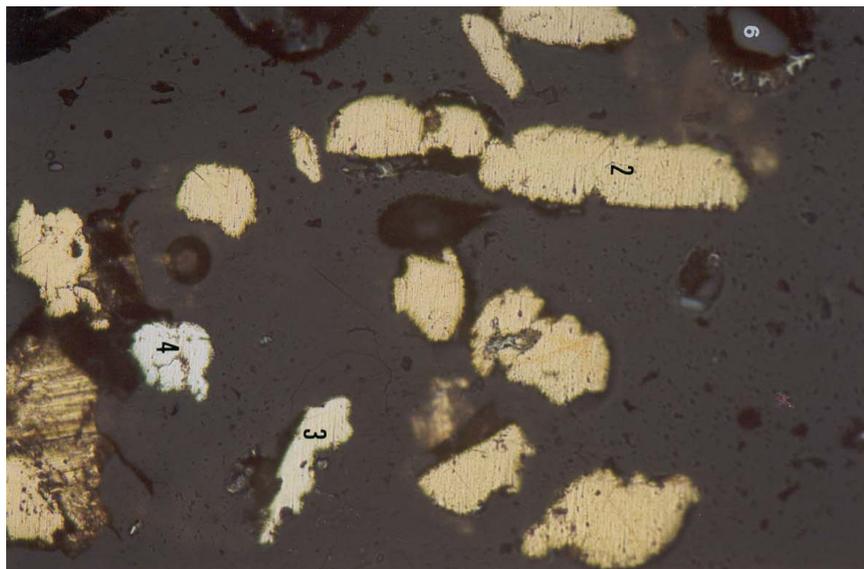
**Figura 149.** Evolución de la extracción de cobre con el tiempo durante la lixiviación con  $O_2$

Puede observarse que el ataque del cobre nativo es de tipo lineal tal como corresponde a un ataque en régimen químico (saturado de  $O_2$ ) e hidrodinámico de tipo constante. El tiempo de ataque al 99% se sitúa en 12 horas. Simultáneamente al ataque de cobre se produce un ataque parcial de la hematites en el medio ácido utilizado.

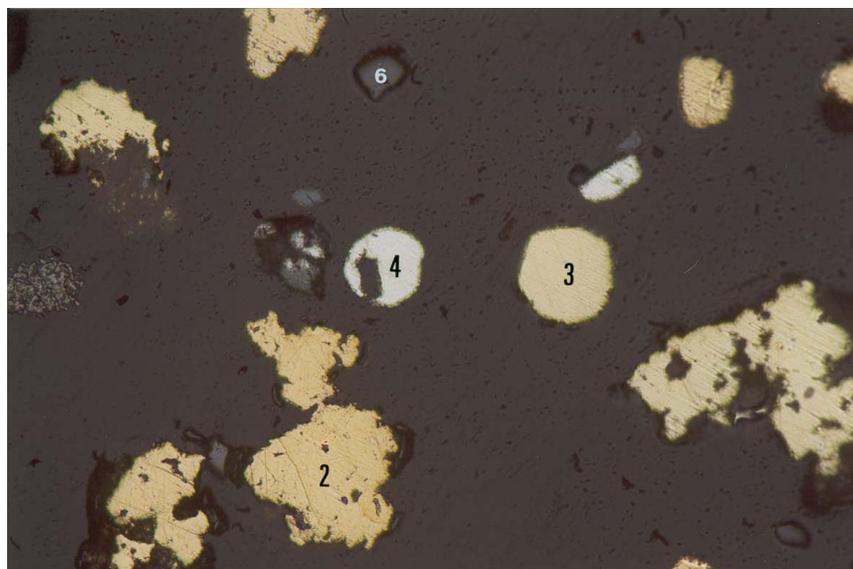
El examen por microscopía óptica del residuo de lixiviación, al que pertenecen las figuras 150, 151 y 152, demuestra que el cobre se ha eliminado completamente, permaneciendo el oro, la plata, el electrum y la casiterita en el sólido. La cantidad de hematites detectada es inferior y presenta un tamaño de partícula menor, como consecuencia de su lixiviación parcial. El examen por SEM/EDS confirma, asimismo, todo lo anterior, tal como muestran las figuras 153, 154, 155 y 156.



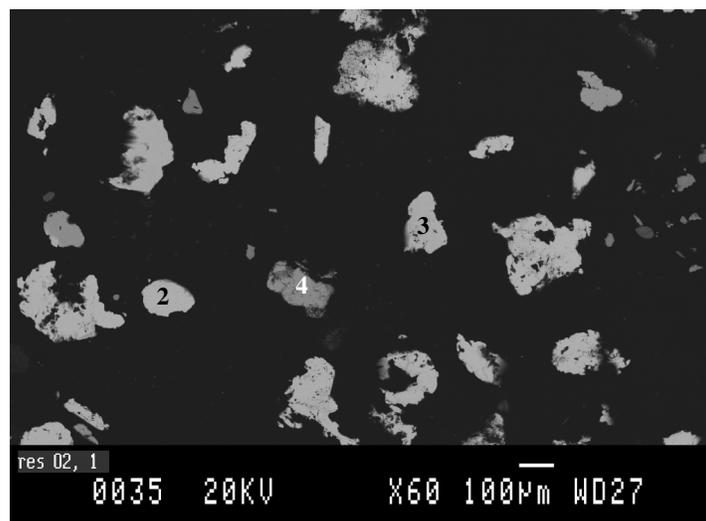
**Figura 150.** Aspecto del residuo de lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 1) (X 90) (numeración correspondiente a la tabla 57)



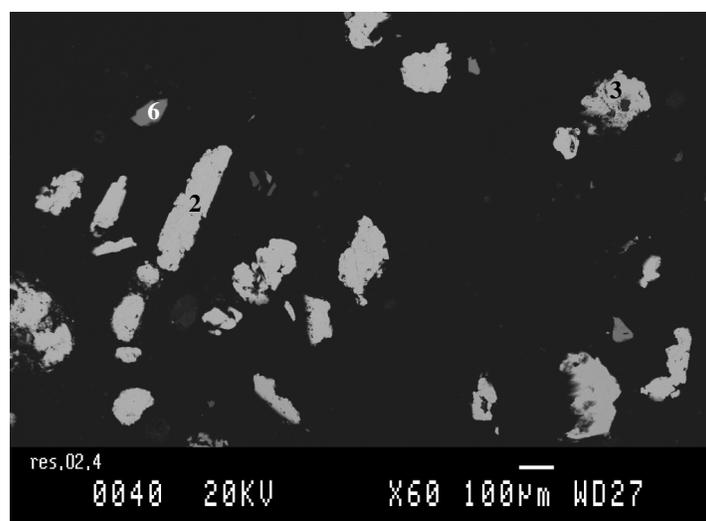
**Figura 151.** Aspecto del residuo de lixiviación con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M (campo 2) (X 100)



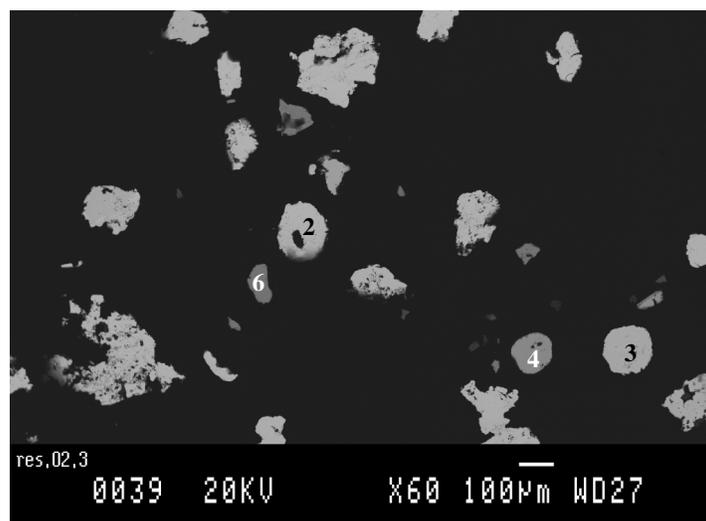
**Figura 152.** Aspecto del residuo de lixiviación con O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M (campo 3) (X 100)



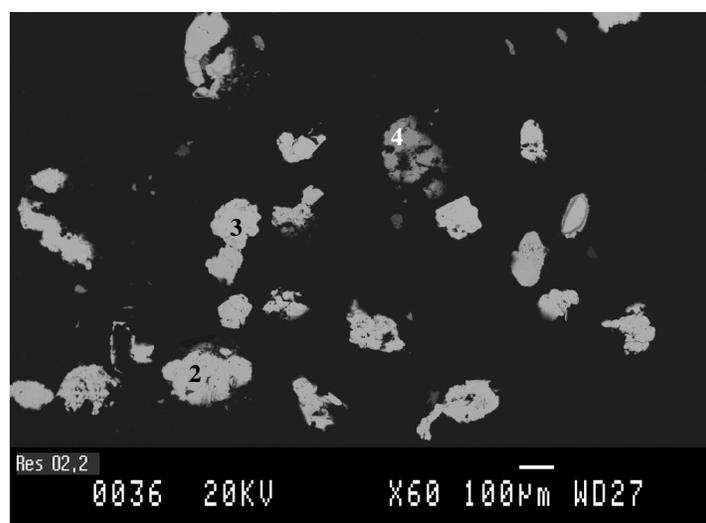
**Figura 153.** Imagen del residuo de lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 1) (BSE)



**Figura 154.** Imagen del residuo de lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 2) (BSE)



**Figura 155.** Imagen del residuo de lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 3) (BSE)



**Figura 156.** Imagen del residuo de lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 4) (BSE)

Se procedió a un análisis de imagen del residuo (conteo sobre 96 partículas) con el fin de cuantificar mejor la relación oro/plata/electrum ya que en este residuo estas fases se presentan mucho más concentradas que en el material inicial. Los resultados se dan en la tabla 60.

**Tabla 60.** Análisis del residuo de lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  0,25M.

	% volumétrico*	% en peso**
Oro	72	76
Electrum	22	20
Plata	6	4

\*Relativo a oro + electrum+ plata=100%. Las otras fases minoritarias, como casiterita y hematites no se han considerado

\*\*Asumiendo  $\rho$  (electrum)=17 g/cm<sup>3</sup>;  $\rho$  (Au)=19.3 g/cm<sup>3</sup>

## 2. Lixiviación con $O_3/O_2/H_2SO_4$

El residuo sólido de la etapa anterior constituido por oro, electrum, plata, casiterita y baritina, así como parte de la hematites original se lixivió con un caudal de ozono de 0.049 atm. Las condiciones en las que se realizó el ataque se dan a continuación:

Sólido: residuo del tratamiento anterior con  $O_2/H_2SO_4$

Volumen de solución: 250 cm<sup>3</sup>

Temperatura: 24±1°C

[ $H_2SO_4$ ]: 0.25M

Caudal de gases: 21.5 L/h

$P_{O_3}$ : 0.049 atm;  $P_{O_2}$ : 0.95 atm

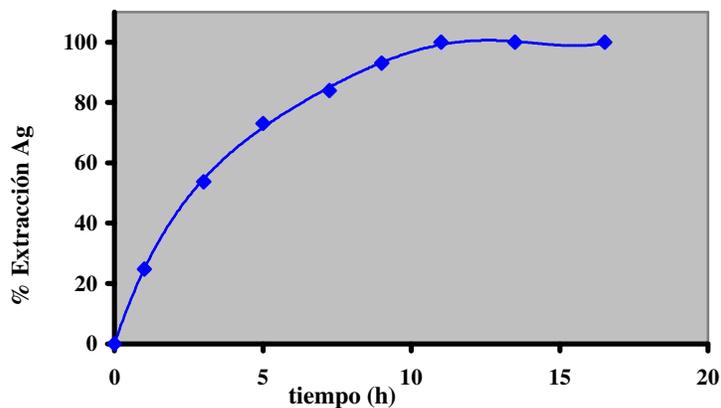
Velocidad agitación: 700 min<sup>-1</sup>

Durante la lixiviación con ozono, se lixivió mayoritariamente la plata y algún resto del cobre y hierro. Las concentraciones disueltas de dichos metales se recogen en la tabla 61. La evolución de la extracción de Ag frente el tiempo de ataque se muestra en la figura 157.

**Tabla 61.** Concentraciones de plata, hierro y cobre durante la lixiviación con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0.25M.

tiempo (h)	[Ag] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	[Cu] (mg/L)	% Extracción Ag*
0	0	0	0	0
1	3.6	0.64	1.01	25
3	7.8	1.17	1.17	54
5	10.6	1.62	1.30	73
7	12.2	1.86	1.32	84
9	13.5	2.05	1.14	93
11	14.6	2.32	1.34	100
14	13.9	2.58	1.43	99
17	14.5	2.81	1.49	100

\*Tomando 14.5 mg/L como la concentración máxima, ya que a 17 horas no se detecta, por observación óptica, ninguna partícula de plata en el residuo.

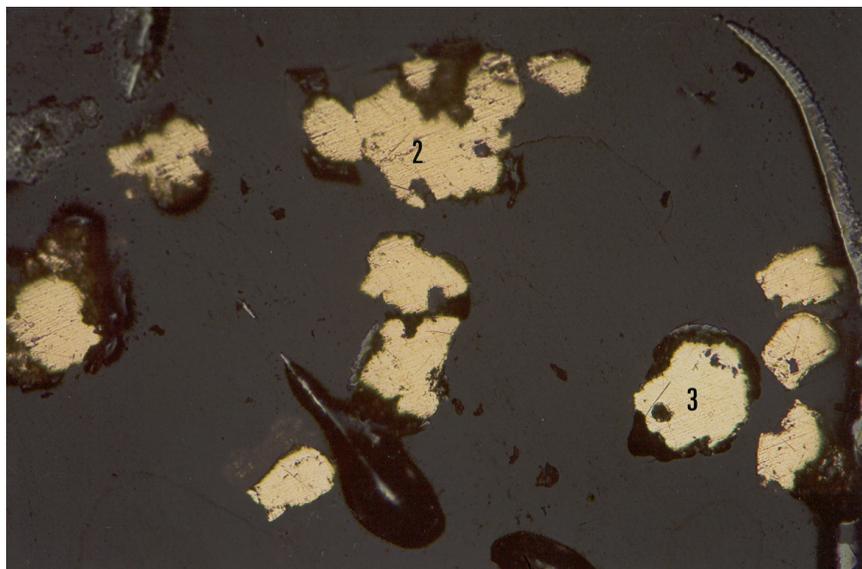


**Figura 157.** Extracción de la plata frente al tiempo durante la lixiviación  $O_3/O_2/H_2SO_4$

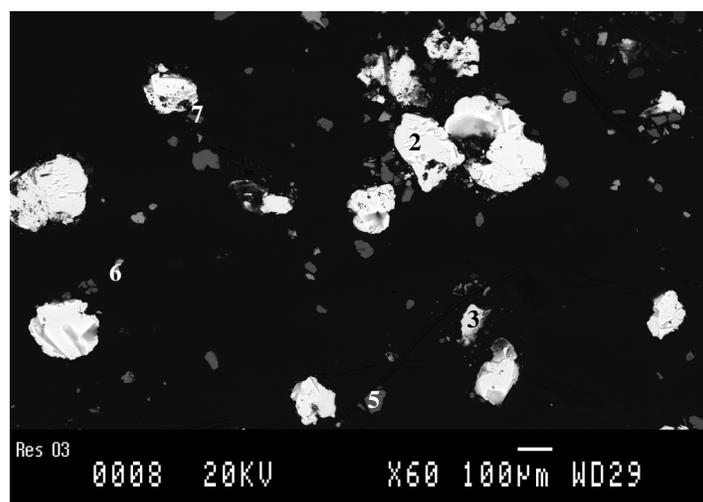
Puede observarse que la extracción de la plata se completa en unas 11 horas. Se detectan únicamente trazas de cobre en solución, así como pequeñas cantidades de hierro como consecuencia de que el ataque de la hematites residual prosigue en el medio ácido utilizado. La lixiviación de casiterita es insignificante detectándose menos de 0.5 ppm de estaño en el líquido final.

Las figuras 158, 159, 160 y 161 muestran imágenes ópticas y electrónicas del residuo de lixiviación. No se observan partículas de plata nativa, permaneciendo en el concentrado el oro nativo y el electrum. Se ha estudiado si el electrum durante esta lixiviación tiene un cierto ataque superficial.

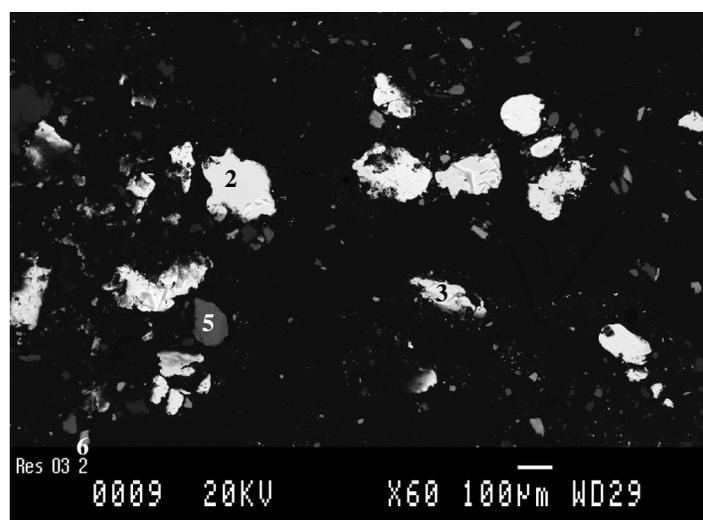
Los espectros EDS tanto de la superficie del electrum, figura 162, como del interior de las partículas, figura 163, indican que no existe ataque de la plata del electrum ni siquiera en superficie. Se mantiene la relación de intensidades de picos  $\text{Ag } L_{\alpha} / \text{Au } L_{\alpha}$  en superficie, respecto a las zonas internas.



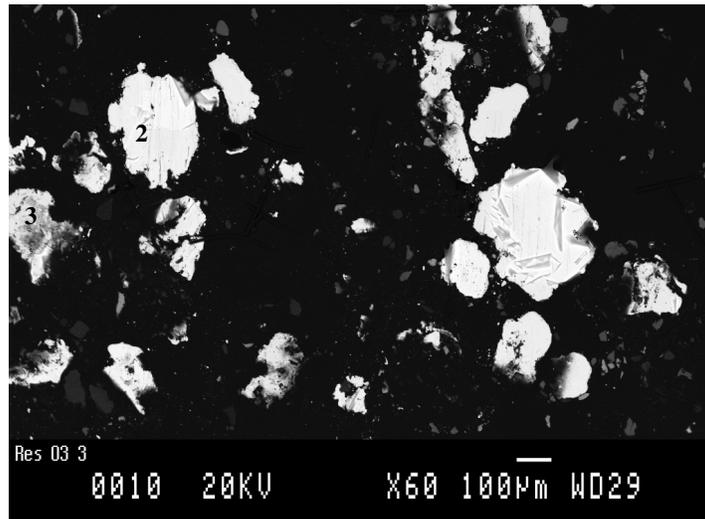
**Figura 158.** Aspecto del residuo de lixiviación con  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25M (X100)  
(numeración correspondiente a la tabla 57)



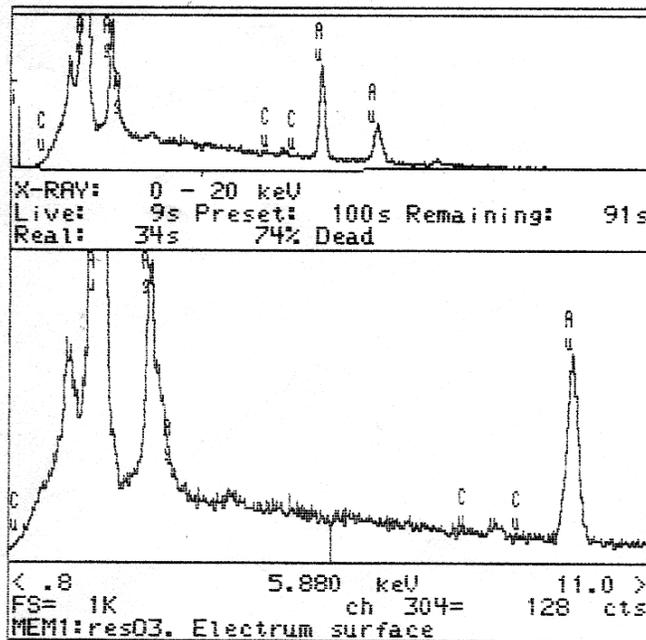
*Figura 159.* Imagen del residuo de lixiviación con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 1) (BSE)



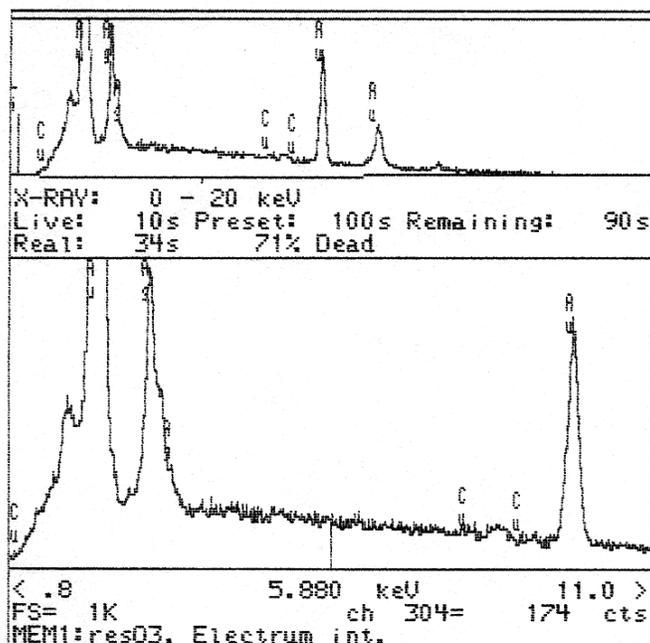
*Figura 160.* Imagen del residuo de lixiviación con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 2) (BSE)



**Figura 161.** Imagen del residuo de lixiviación con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0.25M (campo 3) (BSE)



**Figura 162.** Espectro EDS de la superficie de una partícula de electrum atacada con  $O_3/O_2/H_2SO_4$



*Figura 163.* Espectro EDS de la zona interna de la partícula anterior

### 3. Lixiviación con $O_3/O_2/HCl$

El residuo sólido de la etapa anterior se lixivió de nuevo con ozono, pero en este caso en un medio con cloruros. Las condiciones en las que se operó fueron:

Sólido: residuo del tratamiento anterior con  $O_3/O_2/H_2SO_4$

Volumen de solución:  $250\text{ cm}^3$

Temperatura:  $24 \pm 1^\circ\text{C}$

[HCl]: 0.1M

Caudal de gases: 21.5 L/h

$P_{O_3}$ : 0.049 atm;  $P_{O_2}$ : 0.95 atm

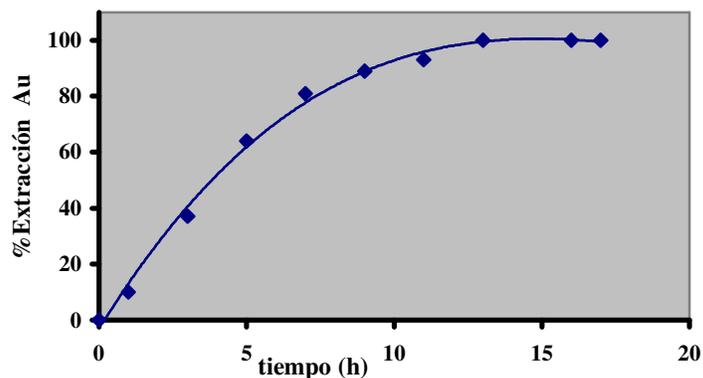
Velocidad agitación:  $700\text{ min}^{-1}$

En esta etapa de lixiviación se extrajo el contenido de oro presente además de algunos restos de hierro, plata y cobre. Los datos experimentales obtenidos se muestran en la tabla 62. La figura 164 muestra la evolución de la extracción de Au frente el tiempo de ataque.

**Tabla 62.** Concentraciones de oro, plata, cobre, hierro y estaño durante la lixiviación con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl 0.1M.

tiempo (h)	[Au] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	[Ag] (mg/L)	[Cu] (mg/L)	[Sn] (mg/L)	% Extracción de Au*
0	0	0	0	0	0	0
1	29.6	0.8	0,6	0.2	0.2	10
3	112	0.9	0.6	0.3	0.2	37
5	195	1.0	0.6	0.3	0.3	64
7	245	1.2	0.7	0.4	0.2	81
9	269	1.1	0.6	0.5	0.2	89
11	284	1.2	0.6	0.5	0.2	93
13	304	1.2	0.7	0.6	0.3	100
16	302	1.3	0.6	0.7	0.2	100
17	302	1.3	0.6	0.6	0.3	100

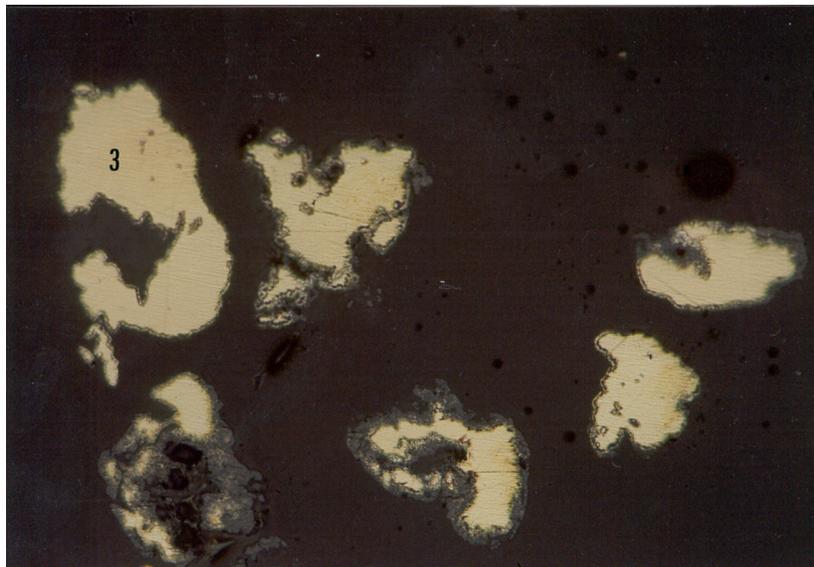
\*Tomando 300 mg/L de oro como la concentración máxima, ya que en 13 horas no se observa por microscopía ninguna partícula de oro nativo en el residuo.



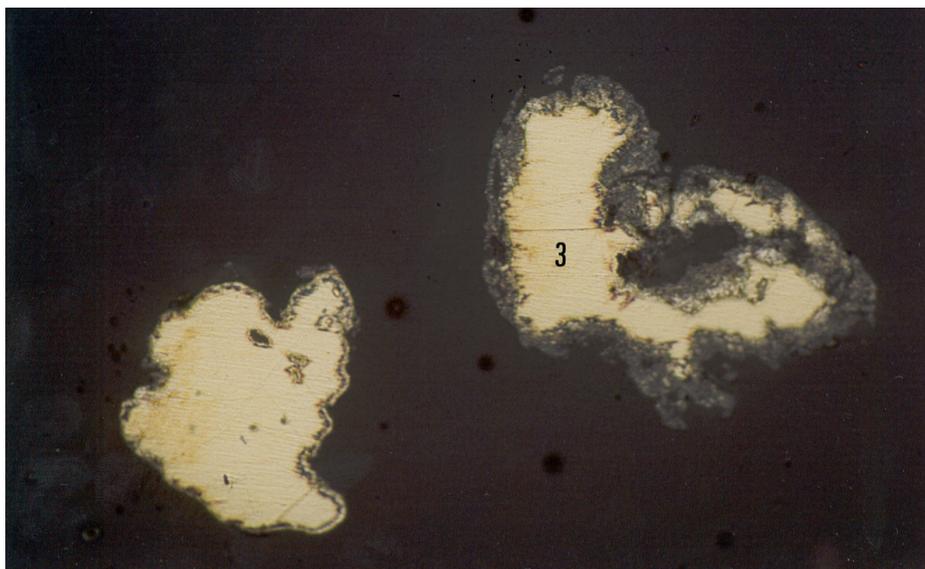
**Figura 164.** Extracción del oro nativo frente al tiempo durante la lixiviación con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl

Puede observarse que la extracción del oro nativo sigue inicialmente una cinética de tipo también lineal hasta que finalmente la extracción se completa en unas 12 horas. Las cantidades de Fe, Cu, Ag y Sn en solución durante este ataque son insignificantes, lo que confirma que las etapas previas de lixiviación de cobre y de plata han sido efectivas y la casiterita es inerte en todas las etapas del proceso.

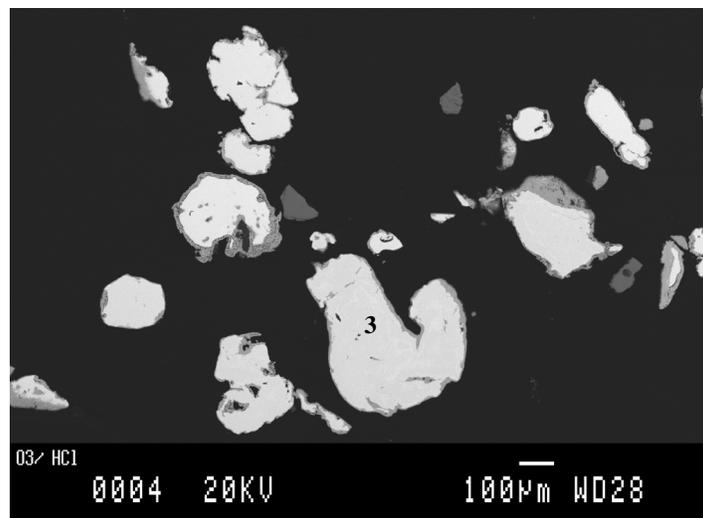
Se estudiaron por microscopía óptica, figuras 165 y 166, y electrónica, figuras 167 y 168, los residuos de lixiviación. Se observa que las partículas de oro nativo han desaparecido, pero el electrum permanece, aunque parcialmente atacado.



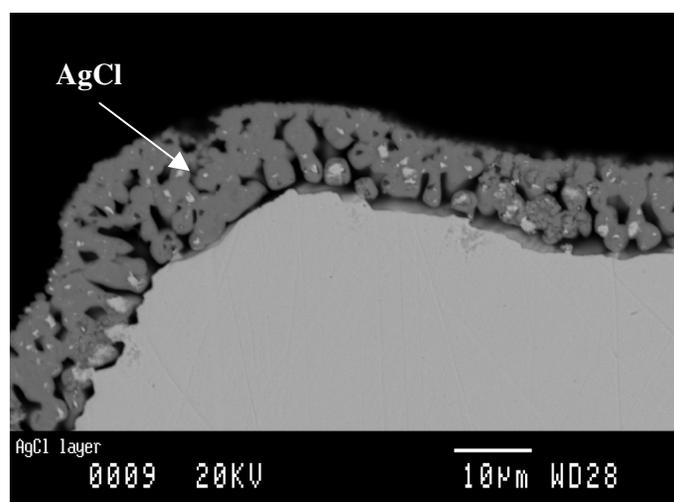
**Figura 165.** Partículas de electrum rodeadas de una capa de AgCl, en el residuo de lixiviación con  $O_3/O_2/HCl$  0.1M (X 200). (numeración correspondiente a la tabla 57)



**Figura 166.** Detalle de las partículas de electrum rodeadas de una capa de AgCl (X 500)



*Figura 167.* Imagen del residuo de lixiviación con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl 0.1M (BSE)



*Figura 168.* Detalle de una partícula de electrum recubierta por una capa de AgCl (BSE)

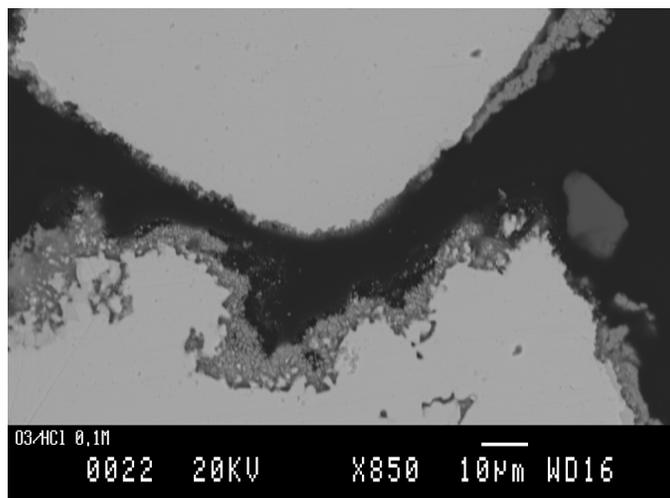
#### 4. Tratamiento del residuo de electrum

Se comprobó previamente, que las capas de AgCl generadas durante el ataque con  $O_3/O_2/HCl$  0.1 M pueden ser solubilizadas a altas concentraciones de cloruro. La figura 169 muestra las partículas de electrum previamente recubiertas de AgCl durante la lixiviación con  $O_3/O_2/HCl$  0.1 M, después de ser tratadas con una solución de  $CaCl_2$  de 200g/L durante 20 minutos a temperatura ambiente, nótese que la capa de AgCl ha sido parcialmente solubilizada en dicho medio.

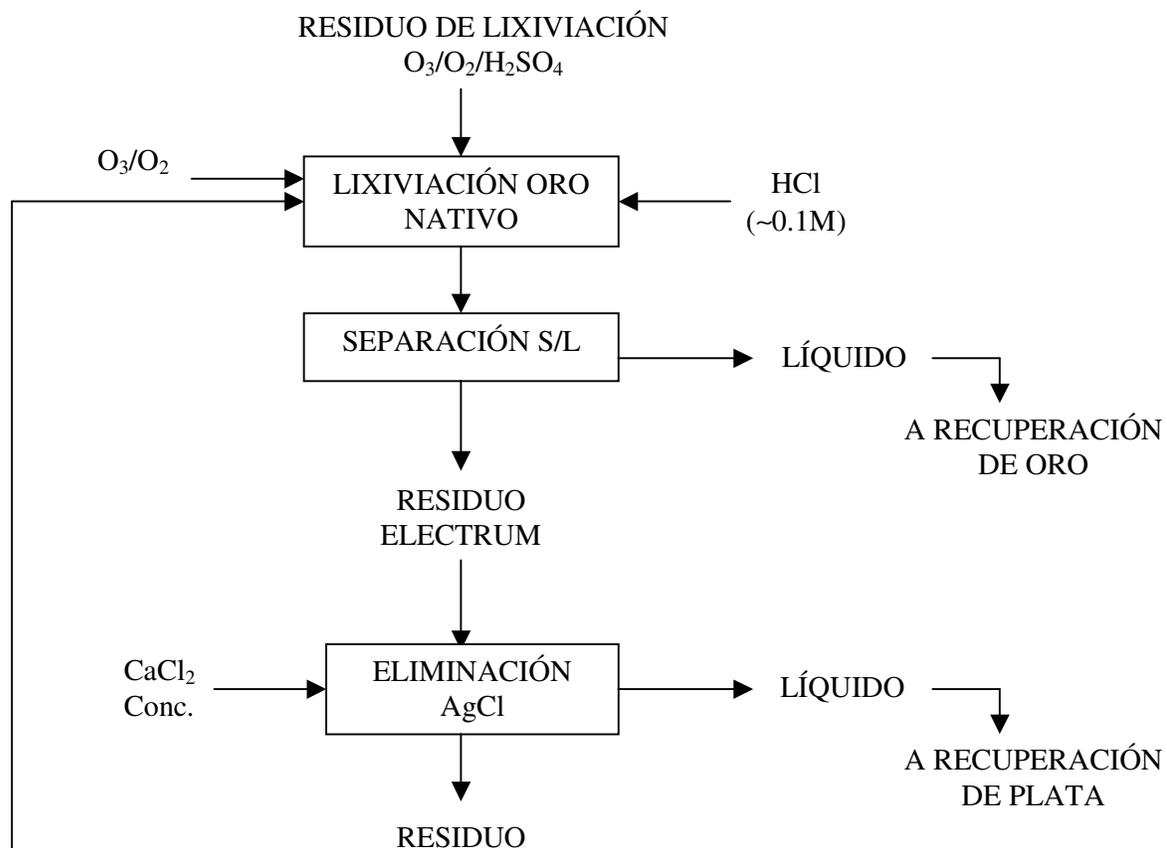
En este punto, son posibles tres rutas para el tratamiento de concentrados gravimétricos de oro que contienen electrum:

- ❖ Ruta 1: Recirculación del electrum no atacado previa eliminación de capas de AgCl
- ❖ Ruta 2: Lixiviación global del oro y electrum en una sola etapa
- ❖ Ruta 3: Lixiviación previa del oro nativo, seguida de lixiviación de electrum

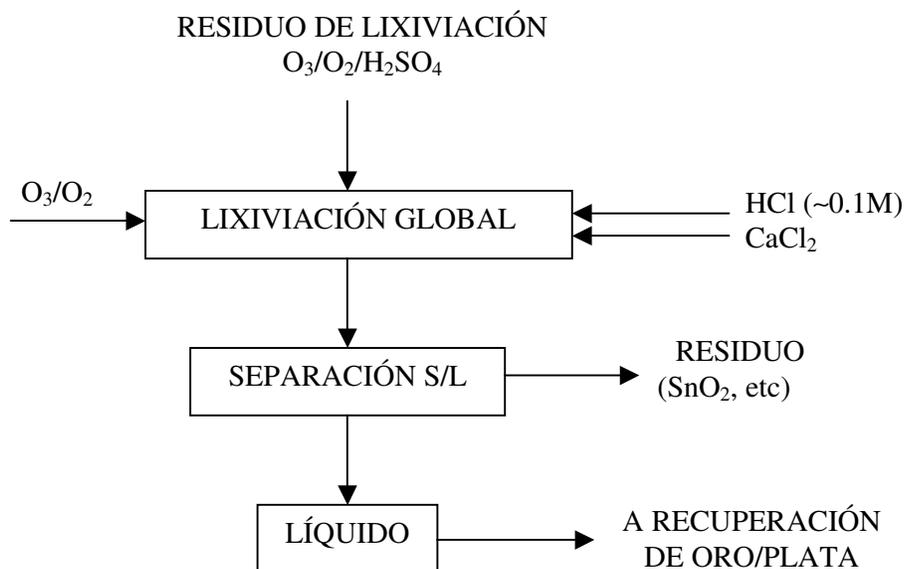
Los esquemas para las respectivas rutas se muestran en las figuras 170, 171 y 172.



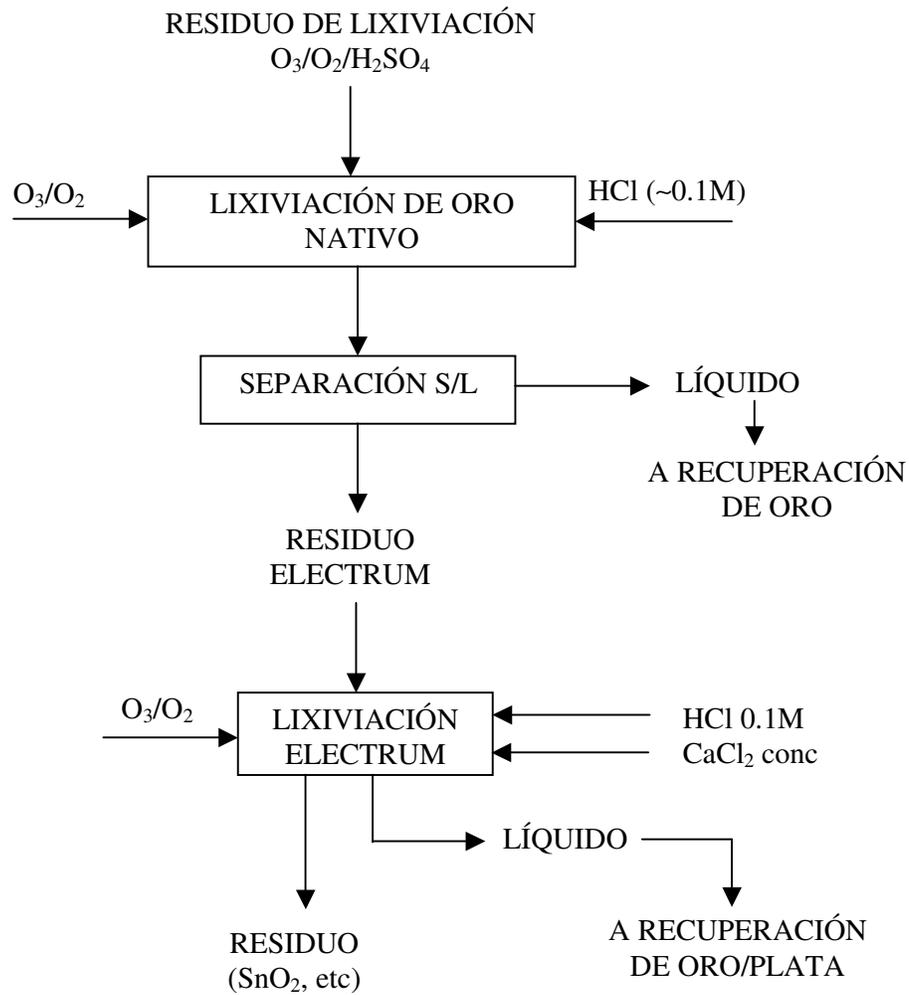
**Figura 169.** Partículas de electrum inicialmente recubiertas de AgCl, tratadas con solución de  $CaCl_2$  200g/L (BSE).



**Figura 170. Ruta 1:** Recirculación del electrum no atacado previa eliminación de capas de AgCl



**Figura 171.** Ruta 2: Lixiviación global del oro y electrum en una sola etapa



**Figura 172.** Ruta 3: Lixiviación previa del oro nativo, seguida de lixiviación de electrum (sin recirculación)

La selección entre estas posibles rutas dependerá especialmente del contenido de electrum en el concentrado gravimétrico. Si el contenido es elevado, las rutas 1 y 3 carecen de sentido ya que lo conveniente es la lixiviación global en una sola etapa. Si el contenido es pequeño como en el caso del concentrado ensayado, las rutas 1 y 3 son las más convenientes para poder recuperar la mayor parte del oro de soluciones diluidas de cloruro, lo que facilita el tratamiento posterior de la solución.

Si el concentrado contiene grandes cantidades de minerales densos inertes (casiterita, etc.) lo conveniente es la ruta 3, ya que estos no se acumulan por recirculación. Si por el contrario la cantidad de minerales densos inertes es pequeña, lo adecuado es la ruta 1 ya que ella permite obtener el oro de una única solución diluida en cloruro.

En cualquier caso, se estudió la lixiviación de una lámina de electrum de 100  $\mu\text{m}$  de espesor con un contenido de Ag del 6.5% en medio  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}/\text{CaCl}_2$  200g/L. La lixiviación prosigue sin formación de capas de AgCl y con tiempos de residencia para la lixiviación completa (~13h) del mismo orden que los observados para el oro nativo.