



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Química

**Estudio y caracterización de los procesos químicos
superficiales durante la lixiviación de la plata de
minerales por ESCA (XPS) y microscopía de
polarización**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Dhamelyz Rosana SILVA QUIÑO ◻ ES

ASESOR

Mario CERO ◻ I GALLOSO

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Silva, D. (2018). *Estudio y caracterización de los procesos químicos superficiales durante la lixiviación de la plata de minerales por ESCA (XPS) y microscopía de polarización*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1

"Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional"

"Decenio de la Igualdad de Oportunidades para Mujeres y Hombres"

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Mg. HOLGER JELIMER MALDONADO GARCÍA** (Presidente), el **Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN** (Miembro) y el **Dr. MARIO CERONI GALLOSO** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada "**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PROCESOS QUÍMICOS SUPERFICIALES DURANTE LA LIXIVIACIÓN DE LA PLATA DE MINERALES POR ESCA (XPS) Y MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN**", después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborado por la Bachiller en Química: **DHAMELYZ ROSANA SILVA QUIÑONES**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **QUÍMICA**, acordaron calificarla con la **NOTA** de:

Diecisiete
(LETRA)

17
(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 05 de julio de 2018.

Holger Maldonado Garcia
Mg. HOLGER JELIMER MALDONADO GARCÍA
PRESIDENTE

Aldo Guzman Duxtan
Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN
MIEMBRO

Mario Ceroni Galloso
Dr. MARIO CERONI GALLOSO
ASESOR

Julio Cesar Santiago Contreras
Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
DIRECTOR DE LA E.P. DE QUÍMICA



*14
29
53*

AGRADECIMIENTO

Al profesor Dr. Juan Carlos Rodriguez por la oportunidad y la confianza que me otorgó al empezar con esta investigación, por la constante motivación, dedicación, paciencia y enseñanzas durante todo el proceso.

A CienciaActiva - CONCYTEC por el financiamiento y apoyo en esta investigación.

Al profesor Dr. Mario Ceroni Galloso por la asesoría, apoyo y orientación durante este estudio.

A los jurados, Dr. Aldo Guzmán por sus aportes a la presente tesis durante la revisión de la misma.

Al profesor Dr. Humberto Chirif por las capacitaciones y enseñanza en el uso de la técnica de microscopía de polarización.

Al profesor Dr. Andrew Teplyakov de la universidad de Delaware por las facilidades brindadas durante la realización del proyecto y el aporte de ideas en el desarrollo del mismo.

A River He de la universidad de Delaware por el apoyo en la realización de los experimentos y la capacitación en el procesamiento de datos y uso de software en el XPS.

Al grupo de investigación UTEC, en especial a Karinna Visurraga por las coordinaciones administrativas y a mis compañeros por el trabajo realizado en equipo.

DEDICATORIA

A mis padres Rosana y Alfredo, quienes siempre me apoyaron y creyeron en mí.
A mi hermana Karol, por compartir las horas de estudio y acompañarme siempre.

A mis maestros y amigos de la UNMSM y UTEC quienes con sus consejos y enseñanzas me motivaron a seguir con este proyecto de investigación.

RESUMEN

La minería es una actividad extractiva muy importante en el Perú y tiene un gran impacto en nuestra economía. Sin embargo, no hay suficiente tecnología para procesar minerales refractarios, es decir, aquellos que son inertes a reactivos y procesos convencionales. Este estudio se centra en el entendimiento de las bases químicas de refractoriedad de un sulfuro polimetálico complejo que contiene plata proveniente de los Andes Centrales del Perú durante la extracción sólido-líquido (lixiviación), pues es necesario diseñar nuevos procesos químicos capaces de facilitar la lixiviación y entender los cambios ocurridos durante la misma. A través de un conjunto de pruebas de lixiviación, este estudio muestra el comportamiento metalúrgico del sulfuro polimetálico durante el proceso de lixiviación con cianuro y la caracterización del mismo antes, durante y después de la lixiviación mediante el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El resultado muestra la composición compleja del sulfuro polimetálico, siendo el componente principal la pirita y en menor cantidad la covelita, esfalerita y galena, en los ensayos metalúrgicos se obtuvo una baja recuperación de Ag 19 % y Cu 22% afirmando el comportamiento refractario del mineral, además se comprueba mediante el análisis por EDS del mineral antes y después de la lixiviación que el porcentaje de Ag y Cu restante queda encapsulado en el mineral. Se identificaron los cambios específicos de los minerales mediante la combinación de microscopía de polarización (MP) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) donde se observa que el óxido de plomo se readsorbe en la superficie de los minerales después de ser lixiviados, y el plomo que proviene de la galena se transforma de PbS a una especie oxidada. La oxidación gradual de la pirita de Fe(II)-(S) a Fe(II/III)-(O/OH), la readsorción de óxido de plomo en la superficie de los minerales y el cambio de color y textura de los minerales fueron las reacciones más importantes que se identificaron. Basado en los resultados, se postula que la readsorción del compuesto de plomo sobre la superficie del mineral actúa como una capa pasivante la cual disminuye la eficiencia en la recuperación de plata.

PALABRAS CLAVE: lixiviación, sulfuro polimetálico, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía de polarización.

ABSTRACT

Mining is a very important extractive activity in Peru and has a great impact in our economy. However, there is not enough technology to process refractory minerals, that is, those that are inert to conventional reagents and processes. This study focuses on the understanding of the chemical basis of refractoriness of a complex polymetallic sulfide containing silver from the Central Andes of Peru during solid-liquid extraction (leaching), since it is assumed that in order to design new chemical processes capable of facilitating leaching it is necessary to understand the changes that occurred during it. Through a series of leaching tests, this study shows the metallurgical behavior of polymetallic sulphide during the cyanide leaching process and its characterization before, during and after leaching by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS), the result shows the complex composition of the ore, being the main component pyrite and in smaller quantity the covelite, sphalerite and galena, in the metallurgical tests a low recovery of Ag 19% and Cu 22% was obtained affirming the refractory behavior of the mineral, in addition it is verified by the EDS analysis of the ore before and after the leaching that the remaining percentage of Ag and Cu remains encapsulated in the ore. Specific changes of the minerals were identified through the combination of polarization microscopy (MP) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) where it is observed that the lead oxide is readsorbed on the surface of the minerals after being leached, and the lead that comes from the galena transforms from PbS to an oxidized lead specie. The gradual oxidation of the pyrite from Fe(II)-(S) to Fe(II/III)-(O/OH), the readsorption of lead oxide on the surface of the minerals and the change of color and texture of the minerals were the most important reactions that were identified. Based on the results, it is postulated that the readsorption of the lead compound on the surface of the mineral acts as a passivating layer which decreases the efficiency in the recovery of silver.

KEY WORDS: leaching, polymetallic sulphide, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), polarization microscopy.

CONTENIDO

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia de la minería en el Perú	1
1.2 Procesamiento de los minerales y lixiviación	1
1.3 Minerales refractarios	3
1.4 Técnicas de caracterización de minerales	4
1.4.1 Microscopio de luz polarizada (Microscopio petrográfico).....	5
1.4.2 Microscopía de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX).....	7
1.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	9
1.5 Antecedentes	11
1.6 Planteamiento del problema	13
1.7 Justificación	13
CAPITULO 2: OBJETIVOS E HIPÓTESIS	14
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 SELECCIÓN Y DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS	15
3.2 HERRAMIENTAS DE CARACTERIZACIÓN	15
3.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX)	15
3.2.2 Microscopio de polarización.....	16
3.2.3 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS)	16
3.2.4 Absorción Atómica.....	17
3.3 METODOLOGÍA	18
3.3.1 Ensayos hidrometalúrgicos del sulfuro polimetálico	18
3.3.2 Ensayos hidrometalúrgicos de los minerales puros (FeS, PbS y Ag ₂ S)	18
3.3.3 Ensayos hidrometalúrgicos con las secciones pulidas.....	19
3.3.4 Ensayos hidrometalúrgicos con minerales puros mezclados	19
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 Ensayos metalúrgicos del mineral en polvo.	21
4.1.1 Minerales Puros.....	21
4.1.1.1 Caracterización inicial	21
4.1.1.2 Ensayos metalúrgicos.....	25
4.1.1.3 Caracterización del relave.....	28
4.1.2 Mineral de planta (sulfuro polimetálico)	31

4.1.2.1	Caracterización inicial del mineral.....	31
4.1.2.2	Ensayos metalúrgicos.....	35
4.1.2.3	Caracterización del relave durante los ensayos metalúrgicos.....	36
4.2	Ensayos metalúrgicos de las secciones pulidas	44
4.2.1	Caracterización de las secciones pulidas.....	44
4.2.2	Caracterización durante los ensayos metalúrgicos	55
4.3	Lixiviación de minerales puros con soluciones cianuradas conteniendo plomo	65
4.3.1	Caracterización por XPS antes y después de la lixiviación	65
CAPITULO 6: CONCLUSIONES		69
CAPITULO 7: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		70
CAPITULO 8: ANEXOS.....		74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de oxidación del oro.....	2
Tabla 2. Técnicas para la medición de propiedades superficiales de partículas minerales.	11
Tabla 3. Malla valorada del sulfuro polimetálico	15
Tabla 4. Resumen de las condiciones utilizadas en cada ensayo hidrometalúrgico. .	20
Tabla 5. Composición elemental de la muestra mineral de cabeza determinada por ICP	21
Tabla 6. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de acantita en función al tiempo.....	26
Tabla 7. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de pirrotita en función al tiempo.....	26
Tabla 8. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de galena en función al tiempo.....	27
Tabla 9. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de mineral en función al tiempo.....	35
Tabla 10. Porcentaje de Plata y Cobre recuperado en función al tiempo.	36
Tabla 11. Resumen de posiciones por elemento de los picos de los minerales puros, muestra sulfuro polimetálico y secciones pulidas	67
Tabla 12. Resumen de posiciones de la Ag 3d del mineral puro Acantita y del sulfuro polimetálico.....	68
Tabla 13. Tabla de valores referenciales de posiciones según la técnica XPS	78

LISTA DE ACRÓNIMOS

SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy Espectroscopia de masas de iones secundarios
ToF-SIMS	Time off Flight–Secondary Ion Mass Spectroscopy Tiempo de vuelo-Espectroscopía de masas de iones secundarios
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X
AES	Auger Electron Spectroscopy Espectroscopía de electrones Auger
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Espectroscopia de dispersión de Rayos X
XRD	X-Ray Diffraction Difracción de Rayos X
SEM	Scanning Electron Microscopy Microscopía Electrónica de Barrido
B.E	Binding Energy Energía de ligazón
CPS	Couns per second Cuentas Por Segundo
Po	Pyrrhotite Pirrotita
Py	Pirite Pirita
Gn	Galena Galena
Cv	Covellite Covelita
Sf	Sphalerite Esfalerita
Ac	Acanthite Acantita

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exportaciones mineras según mineral, enero-marzo, 2016 y 2017 (millones de US\$)	1
Figura 2. a) Interferencia física, b) Interferencia química, c) Subproductos superficiales.....	3
Figura 3. Profundidad de análisis de distintas técnicas de caracterización.....	5
Figura 4. Esquema de un microscopio de polarización de luz reflejada.....	6
Figura 5. Generación de luz polarizada.....	6
Figura 6. Sección pulida de una muestra mineral, vista transversal y frontal.....	7
Figura 7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X.	8
Figura 8. Señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.....	9
Figura 9. Esquema de un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X.	10
Figura 10. Barrido multielemental (Survey) obtenido de una muestra mineral.....	10
Figura 11. a) Espectro de alta resolución del Ag 3d, b) Espectro de alta resolución del Fe 2p.....	11
Figura 12. Barrido multielemental del mineral puro acantita.	22
Figura 13. Espectros de alta resolución de la Ag 3d y el S 2p de la muestra mineral pura Acantita.	22
Figura 14. Barrido multielemental del mineral puro Pirrotita.....	23
Figura 15. Espectros de alta resolución para el Fe 2p y el S 2p de la muestra mineral pura Pirrotita.....	24
Figura 16. Barrido multielemental del mineral puro Galena.	24
Figura 17. Espectros de alta resolución para el Pb 4f y el S 2p del mineral puro Galena.	25
Figura 18. Gráfica de Kg de cianuro consumido por tonelada del mineral puro Acantita en función al tiempo.	26
Figura 19. Gráfica de Kg de cianuro consumidos por tonelada de mineral puro Pirrotita en función al tiempo.....	26
Figura 20. Gráfica de Kg de cianuro consumido por tonelada de mineral puro Galena en función al tiempo.....	27

Figura 21. Barrido multielemental del mineral puro Acanthita lixiviado durante 5 horas.	28
Figura 22. Espectros de alta resolución para la Ag 3d y S 2p para la muestra mineral pura acantita lixiviada por 5 horas.	29
Figura 23. Barrido multielemental del mineral puro Pirrotita lixiviado durante 5 horas.	29
Figura 24. Espectros de alta resolución para el Fe 2p y S 2p de la muestra mineral pura Pirrotita lixiviada por 5 horas.	30
Figura 25. Barrido multielemental del mineral puro Galena lixiviado durante 5 horas.	30
Figura 26. Espectros de alta resolución para el Pb 4f y S 2p para la muestra del mineral puro galena lixiviada por 5 horas.	31
Figura 27. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico.	31
Figura 28. Espectros de alta resolución para la Ag 3d, Cu 2p, Fe 2p, S 2p, Pb 4f y Zn 2p de la muestra de sulfuro polimetálico.	33
Figura 29. SEM del sulfuro polimetálico.	34
Figura 30. EDX de los elementos Ag, Cu, Pb, Fe y S del sulfuro polimetálico.	34
Figura 31. Gráfica de Kg de cianuro consumido por tonelada de mineral (sulfuro polimetálico) en función al tiempo.	35
Figura 32. Gráfica del porcentaje de Ag y Cu recuperado durante la lixiviación del sulfuro polimetálico en función al tiempo.	36
Figura 33. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico después de 30 minutos de lixiviación.	37
Figura 34. Espectros de alta resolución para la Ag 3d, Cu 2p, Fe 2p, S 2p, Pb 4f y Zn 2p de la muestra de sulfuro polimetálico lixiviada 30 minutos.	38
Figura 35. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico después de 2 horas de lixiviación.	39
Figura 36. Espectros de alta resolución para la Ag 3d, Cu 2p, Fe 2p, S 2p, Pb 4f y Zn 2p de la muestra de sulfuro polimetálico lixiviada 2 horas.	40
Figura 37. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico después de 6 horas de lixiviación.	41

Figura 38. Espectros de alta resolución para la Fe 2p, S 2p y Pb 4f de la muestra de sulfuro polimetálico lixiviada 6 horas.....	42
Figura 39. SEM del sulfuro polimetálico después de 6 horas de lixiviación.....	43
Figura 40. EDX de los elementos Ag, Cu, Pb, Fe y S del sulfuro polimetálico después de 6 horas de lixiviación.....	44
Figura 41. Micrografía del mineral Esfalerita.....	45
Figura 42. Espectros de alta resolución del mineral Esfalerita.....	45
Figura 43. Micrografía del mineral Pirita.....	46
Figura 44. Espectros de alta resolución del mineral Pirita.....	46
Figura 45. Micrografía del mineral Pirita.....	47
Figura 46. Espectros de alta resolución del mineral Pirita.....	47
Figura 47. Micrografía del mineral Pirita con Galena.....	48
Figura 48. Espectros de alta resolución del mineral Pirita con Galena.....	49
Figura 49. Micrografía del mineral Covelita.....	50
Figura 50. Espectros de alta resolución del mineral Covelita.....	51
Figura 51. Micrografía del mineral Pirita con Galena.....	52
Figura 52. Espectros de alta resolución del mineral pirita con Galena.....	53
Figura 53. Micrografía del mineral Covelita.....	54
Figura 54. Espectros de alta resolución del mineral Covelita.....	54
Figura 55. Micrografía del mineral Esfalerita después de 6 horas de lixiviación.....	55
Figura 56. Espectros de alta resolución del Zn 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Esfalerita.....	56
Figura 57. Micrografía del mineral Pirita después de 6 horas de lixiviación.....	56
Figura 58. Espectros de alta resolución del Fe 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita durante la lixiviación.....	57
Figura 59. Micrografía del mineral Pirita después de 6 horas de lixiviación.....	58
Figura 60. Espectros de alta resolución del Fe 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita durante la lixiviación.....	59
Figura 61. Micrografía del mineral pirita después de 6 horas de lixiviación.....	59
Figura 62. Espectros de alta resolución del Fe 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita con Galena durante la lixiviación.....	60
Figura 63. Micrografía del mineral Covelita después de 6 horas de lixiviación.....	61

Figura 64.. Espectros de alta resolución del Cu 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Covelita durante la lixiviación.....	62
Figura 65. Micrografía del mineral Pirita con Galena después de 6 horas de lixiviación.....	62
Figura 66. Espectros de alta resolución del Cu 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita con Galena durante la lixiviación.	63
Figura 67. Micrografía del mineral Covelita después de 6 horas de lixiviación.	64
Figura 68. Espectros de alta resolución del Cu 2p S 2p y Pb 4f del mineral Covelita durante la lixiviación.....	65
Figura 69. Espectros de alta resolución del Pb 4f y S 2p de los ensayos en la mezcla de minerales puros.....	66

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia de la minería en el Perú

La minería es una actividad extractiva muy importante en el Perú, en las últimas décadas ha tenido un impacto económico generado por las exportaciones, inversión minera, tributos y otras variables económicas. Los minerales más importantes para el Perú, por ser los principales productos mineros son: oro, plata, cobre, zinc, plomo, estaño, hierro y molibdeno. (Monteagudo & Mar, 2016). El Perú es considerado como un país con una importante actividad minera polimetálica regional y mundial: ocupa el primer lugar en Latinoamérica en producción de zinc, estaño, plomo y oro; así mismo, es el tercer productor de cobre y plata en el planeta. (Pantigoso & Zaldivar, 2015) Ha tenido un crecimiento sostenido en la producción de minerales y esto se ha visto reflejado en las exportaciones del país (Fig. 1). En los últimos 10 años, la minería peruana ha sido el principal motor de la economía con un crecimiento de 12,32 %, impulsado principalmente por el incremento de la producción de concentrados de cobre, plata y hierro. La evolución de la producción minero-metálica muestra la continuidad de la producción nacional. (Lira, 2007) Es importante destacar que las exportaciones pueden ser de metales puros, completamente procesados, o de concentrados minerales. Este último caso ocurre cuando los minerales son complejos o resistentes al procesamiento convencional, el cual es descrito a continuación.

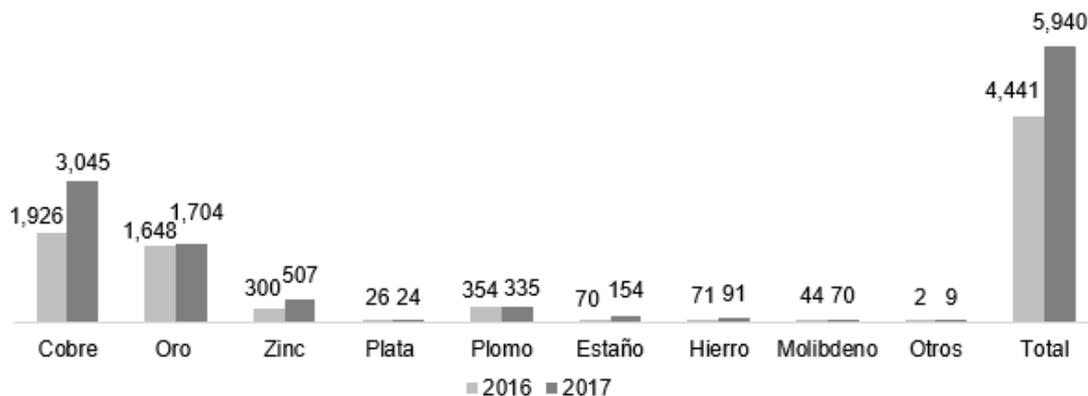


Figura 1. Exportaciones mineras según mineral, enero-marzo, 2016 y 2017 (millones de US\$)

Fuente: Ministerio de energía y minas

1.2 Procesamiento de los minerales y lixiviación

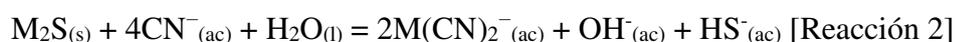
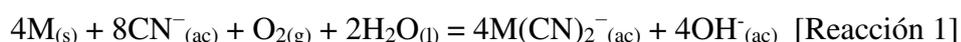
Para que el mineral que se encuentra en la tierra tenga valor y se convierta en un producto comercial se requiere de inversiones y trabajos de extracción y procesamiento. Luego de extraer el mineral, es necesario procesarlo para disminuir el tamaño de partícula (conminución) y en muchos casos para aumentar su concentración (proporción o ley), por medio de métodos tales como las separaciones por gravimetría, la flotación, la separación magnética, etcétera. Cuando el metal puro debe ser separado del mineral se puede recurrir a estrategias como la fundición (pirometalúrgicas) o la

lixiviación (hidrometalúrgicas). Sin embargo, la tendencia en el mundo es disminuir el uso de operaciones pirometalúrgicas debido al requerimiento de grandes cantidades de energía y a la emisión de gases tóxicos. Las técnicas de hidrometalurgia, como la lixiviación, son llevadas a cabo en solución y por lo tanto pueden ser mejor controladas. (Aylmore, Muir, & Aylmore, 2001). La lixiviación es una extracción sólido-líquido que permite la disolución de un metal o un mineral en una solución (lixiviante). En el caso de metales de transición, las lixiviaciones requieren tanto de un complejante como un oxidante para alcanzar las velocidades de lixiviación aceptables. Solamente un número limitado de ligandos forman complejos de estabilidad suficientes para su uso en los procesos de extracción. Los metales preciosos han sido tradicionalmente extraídos de los minerales por medio de amalgamación con mercurio. Sin embargo, este proceso es altamente contaminante y presenta muchas dificultades. Desde hace poco más de 100 años se prefiere la lixiviación con una solución alcalina de cianuro (Senanayake, 2008a), (Lindqvist & Åkesson, 2001). El cianuro es utilizado universalmente debido a su costo relativamente bajo, su gran efectividad para la disolución del oro y plata en lugar de otros metales, la cual puede ser entendida al ver los potenciales de oxidación del oro en presencia y en ausencia de cianuro como se observa en la Tabla 1. (Senanayake, 2008b)

Tabla 1. *Potenciales de oxidación del oro*

Semi-reaction	E°
$\text{Au}_{(s)} = \text{Au}^+_{(ac)} + 1e^-$	-1.83 V
$\text{Au}_{(s)} + 2 \text{I}^-_{(ac)} = \text{AuI}_2^-_{(ac)} + 1e^-$	-0.58 V
$\text{Au}_{(s)} + 2 \text{CN}^-_{(ac)} = \text{Au}(\text{CN})_2^-_{(ac)} + 1e^-$	+0.60 V

El oxidante más comúnmente utilizado en la lixiviación con cianuro es el oxígeno, suministrado por el aire, el cual contribuye con el atractivo del proceso. La reacción global es, por lo tanto:



Debido a la toxicidad del cianuro, se están investigando métodos para reemplazar este compuesto o para minimizar su uso. Esto requiere el entendimiento de las reacciones que se llevan a cabo durante la lixiviación con lixiviantes alternativos, tales como la tiourea y el tiosulfato. (Senanayake, 2004).

Los metales preciosos como el oro y la plata están muchas veces diseminados en minerales sulfurados y no pueden entrar en contacto con la solución de cianuro, por ello es necesario oxidar este tipo de mineral para descomponer la parte sulfurada antes de la cianuración y así poder incrementar la eficiencia de la lixiviación. (Matthew I. Jeffrey & Ritchie, 2000)

1.3 Minerales refractarios

Los minerales de oro y plata se clasifican como refractarios cuando una porción significativa de estos metales no se puede extraer eficientemente usando métodos convencionales. (Parga & Carrillo, 1996) En general los minerales refractarios son clasificados como carbonatos, sulfuros y telururos, donde los sulfuros son los más comunes, estos minerales se consideran de difícil recuperación por lo tanto requieren un procesamiento especial para extraer los metales de interés. (Saba, Mohammadyousefi, Rashchi, & Moghaddam, 2011)

La naturaleza refractaria de un mineral tiene dos principales causas, 1) la encapsulación física donde partículas del metal están diseminadas dentro de un mineral no reactivo e inmune a la lixiviación, por ejemplo la pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) y el cuarzo (SiO_2) que son matrices insolubles y difíciles de penetrar con soluciones de cianuro en una lixiviación convencional, y 2) la interferencia química, donde uno o varios componentes reaccionan durante el proceso de la lixiviación, se representan dichas causas en la Figura 2. (La Brooy, Linge, & Walker, 1994) Estos problemas originan la baja extracción de un metal de interés (oro y plata) en un mineral, la cual se puede mejorar a través de la molienda ultrafina (para exponer el mineral a procesar a la solución) o de pretratamientos para oxidar el mineral y hacerlo más fácil de procesar (Alarcon, Segura, Gamarra, Carlos, & Rodriguez-Reyes, n.d.). Los pretratamientos conllevan la necesidad de diseñar un adecuado proceso para mejorar la disolución del metal y liberar el contenido del metal de interés (oro y plata) de modo que sean fácilmente susceptibles a la extracción. (Celep, Alp, Paktunç, & Thibault, 2011)

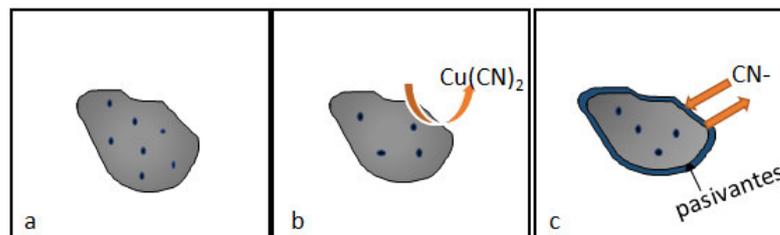


Figura 2. a) Interferencia física, b) Interferencia química, c) Subproductos superficiales.

(Fuente propia)

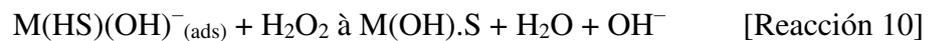
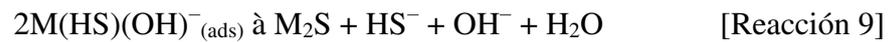
Un tipo especial de refractoriedad es cuando se forman subproductos superficiales no deseados que vuelven al mineral impermeable a la solución lixivante (Figura 2), por lo que los fenómenos superficiales e interfaciales se vuelven de suma importancia en el procesamiento de un mineral. (M. I. Jeffrey & Breuer, 2000), (Mwase & Petersen, 2017)

Por ejemplo, la pasivación del mineral puede ocurrir como (Senanayake, 2008b):

Pasivación por hidróxidos



Pasivación por sulfuro



1.4 Técnicas de caracterización de minerales

Es necesario disponer de técnicas que nos permitan conocer las características de las muestras en este caso de los minerales, existen técnicas que se usan tradicionalmente, y técnicas nuevas que se están implementando. Las técnicas analíticas convencionales tienen un uso limitado en la evaluación de minerales finamente diseminados y complejos, pero ahora hay nuevas técnicas que responden a la necesidad de un análisis específico y detallado de minerales. (Fuerstenau & Chander, 1982)

Las técnicas analíticas convencionales son muy poderosas y útiles, pero no permite una identificación de productos en la superficie, como se observa en la Figura 3. Para ello se requiere de técnicas analíticas que permitan realizar una caracterización superficial.

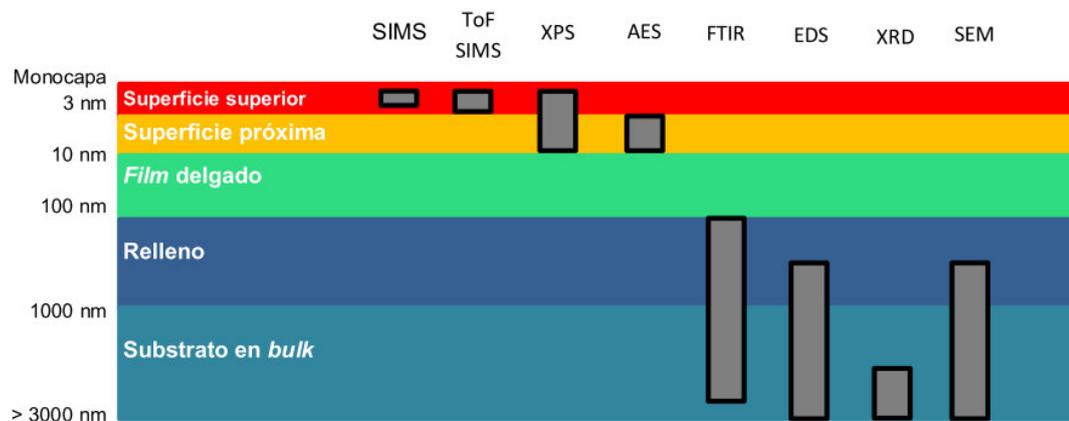


Figura 3. Profundidad de análisis de distintas técnicas de caracterización.

Fuente: (Gonzalo & Bayron, 2014)

1.4.1 Microscopio de luz polarizada (Microscopio petrográfico)

Los minerales son compuestos naturales, inorgánicos, sólidos, con composición química definida, propiedades fisicoquímicas constantes y estructura interna característica, estos se forman por ordenamiento de elementos con disposiciones tridimensionales específicas y repetición de la molécula elemental a distancias y en direcciones específicas. De tal manera que cada especie mineral presenta una estructura interna cristalina propia, la cual se puede manifestar en formas externas, dependiendo del ambiente de formación. (Klein, 2002) Con el microscopio de luz polarizada (Figura. 4) se analizan las propiedades ópticas del mineral haciendo interaccionar la luz polarizada con la superficie del mineral, donde la luz es reflejada de diferente manera por cada mineral, esta es una propiedad que depende de su naturaleza química, ya que el mineral tendrá un mayor índice de reflexión de la luz si tiene enlaces metálicos y menor índice de reflexión si tiene enlaces de tipo iónicos o covalentes. Cuando el mineral refleja casi toda la luz se clasifica como mineral opaco, estos suelen ser minerales nativos, sulfuros y óxidos de metales de transición. Cuando el mineral transmite la luz en cierto grado se clasifica como mineral transparente, en general son compuestos con aniones oxigenados como carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, nitratos, halogenuros, etc. (Klein & Philpotts, 2012) En mineralogía microscópica se consideran cuerpos transparentes y translúcidos a aquellos que con un espesor de 30 mm dejan pasar la luz, en ellos el coeficiente de absorción es bajo ($k < 10^{-4}$ en los transparentes y $k \gg 10^{-4}$ en los translúcidos), el índice de refracción es bajo (n entre 1,4 y 2,4) y la reflectancia es baja ($< 17\%$). En el estudio microscópico de minerales transparentes y translúcidos el índice de refracción juega un papel muy importante y la reflectancia no es relevante. Los minerales o cuerpos opacos son aquellos que con un espesor de 30 mm no dejan pasar luz, en ellos la absorción es alta (k entre 10^{-4} y 10^{-1}), el índice de refracción es por lo general mayor a 2,4 y la reflectancia es alta. En el estudio microscópico de minerales opacos la reflectancia es una propiedad muy importante. En microscopía de luz reflejada los minerales de mena

son opacos, y los minerales de ganga son transparentes y acompañan a los opacos. El estudio de minerales opacos es una técnica muy importante en la investigación de yacimientos metálicos. (Luis Humberto Chirif Rivera, 2010) Con esta técnica se determina la textura del mineral, las alteraciones, inter-crecimientos, entre otras características, obteniendo información base que puede guiar adecuadamente el tratamiento metalúrgico. Esta técnica se utilizó en el presente estudio para caracterizar al mineral de cabeza antes de la lixiviación y para observar los cambios después de la lixiviación. La luz polarizada se genera al pasar un haz de luz por un polarizador (Figura. 5), una vez que interacciona con la superficie del mineral opaco se reflejará la luz cambiando su índice de refracción y reflexión dependiendo del mineral analizado, con esta información se puede determinar la identidad del mineral y observar otras características ya mencionadas. (Iglesias, Gomes, & Paciornik, 2011)

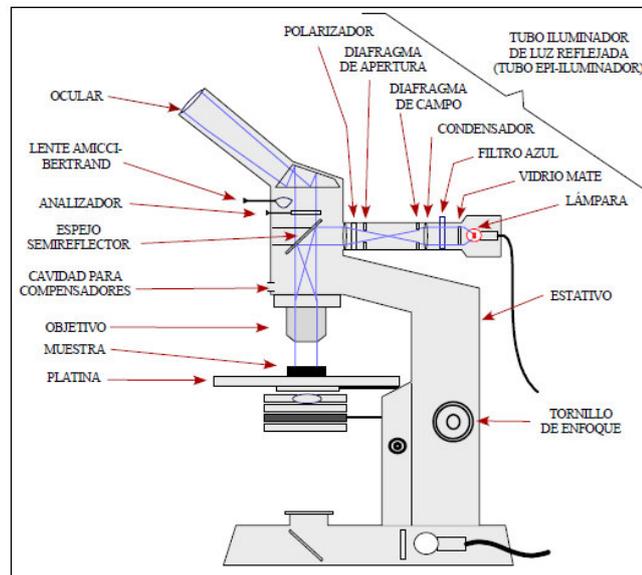


Figura 4. Esquema de un microscopio de polarización de luz reflejada.

Fuente: (Luis Humberto Chirif Rivera, 2010)

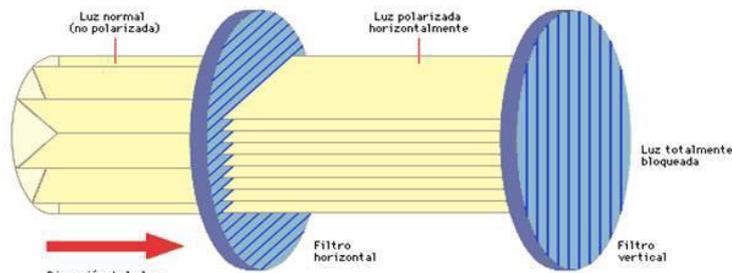


Figura 5. Generación de luz polarizada.

Esta técnica requiere del uso de secciones pulidas para observar adecuadamente a los minerales contenidos en una muestra. Una sección pulida consta de una muestra mineral embebida en resina epoxi, tal y como se muestra en la figura 6.

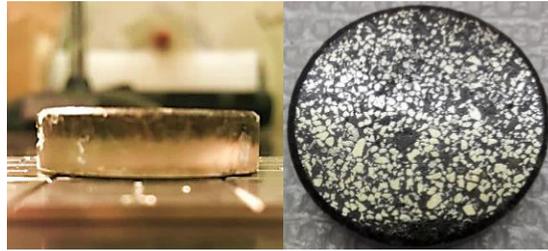


Figura 6. Sección pulida de una muestra mineral, vista transversal y frontal.

(Fuente propia)

El microscopio consta de 4 lentes objetivos 4X, 10X, 20X y 50X, algunos tienen hasta 100X. Es importante empezar a analizar la muestra de menor a mayor aumento, de manera progresiva, y localizar el punto que se desea analizar a más detalle.

1.4.2 Microscopía de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX)

Otra técnica usada es la microscopía electrónica de barrido (SEM), con la cual se obtiene información con resolución atómica de la morfología externa de la muestra. Esta técnica se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, en este proceso los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen. Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (grafito, oro o aluminio). (Joan Carles Melgarejo, Joaquín A. Proenza & Llovet, 2010)

La fuente de electrones es un filamento de tungsteno, los electrones son acelerados hasta una energía de entre 1 y 30 keV. Los sistemas magnéticos de las lentes condensadoras y de las lentes del objetivo reducen las dimensiones del punto a un diámetro de 2 a 10 nm cuando llega a la muestra. El sistema de lentes condensadoras, que puede constar de una o más lentes, se encarga de que el haz de electrones llegue a la lente del objetivo, y ésta determina el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie. El barrido con un microscopio electrónico se efectúa mediante los dos pares de bobinas electromagnéticas ubicadas dentro de la lente del objetivo (Figura. 7)

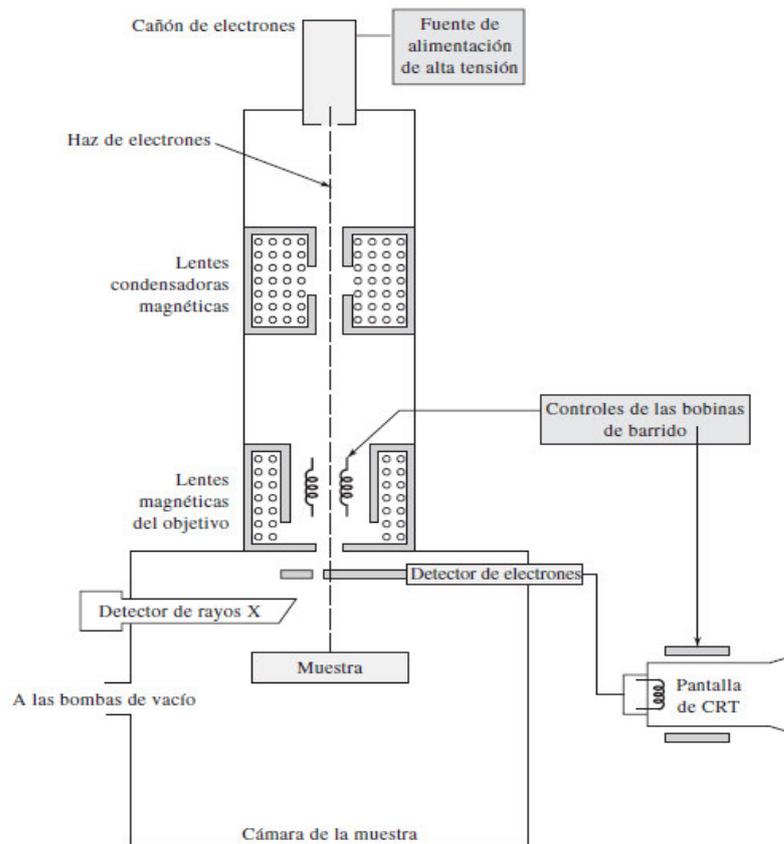


Figura 7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X. Fuente: (Skoog & Crouch, 2008)

Se generan una amplia variedad de señales cuando el haz de electrones interactúa con el sólido. En la figura 8 se ilustran las señales que pueden resultar. Se consideran sólo tres de estas señales: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la emisión de rayos X. Los electrones secundarios son los que detecta con más frecuencia el sistema fotomultiplicador de centelleo, conocido como detector de Everhart-Thornley. Los electrones secundarios chocan con el centelleador que entonces emite luz. La radiación emitida es transportada por un tubo de luz hasta un tubo fotomultiplicador donde se le transforma en pulsos de electrones. Puesto que la energía de los electrones secundarios es demasiado baja (< 50 eV) para excitar o activar en forma directa al centelleador, primero es necesario acelerar los electrones. La aceleración se logra aplicando un voltaje de polarización de alrededor de $+10$ keV a una película fina de aluminio que cubre el centelleador. Una rejilla colectora metálica, polarizada positivamente, rodea al centelleador y evita que la alta tensión afecte al haz incidente de electrones. Además, mejora la eficiencia en la recolección, ya que atrae a los electrones secundarios, incluso a los que no se mueven desde el inicio hacia al detector. Una modificación de área grande del detector de centelleo se aprovecha para detectar los electrones retrodispersados. Este diseño aumenta al máximo el ángulo sólido de recolección. No se requiere rejilla de polarización debido a las altas energías de los electrones retrodispersados.

Para fines de análisis químico, estos instrumentos están equipados con detectores de rayos X (EDX) que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante la dispersión de rayos X. El análisis de rayos X en la mayor parte de los microscopios electrónicos de barrido se efectúa en el analizador dispersivo de energía que está equipado con un detector semiconductor, como el detector de silicio dopado con litio, Si(Li), o el detector de germanio dopado con litio, Ge(Li).

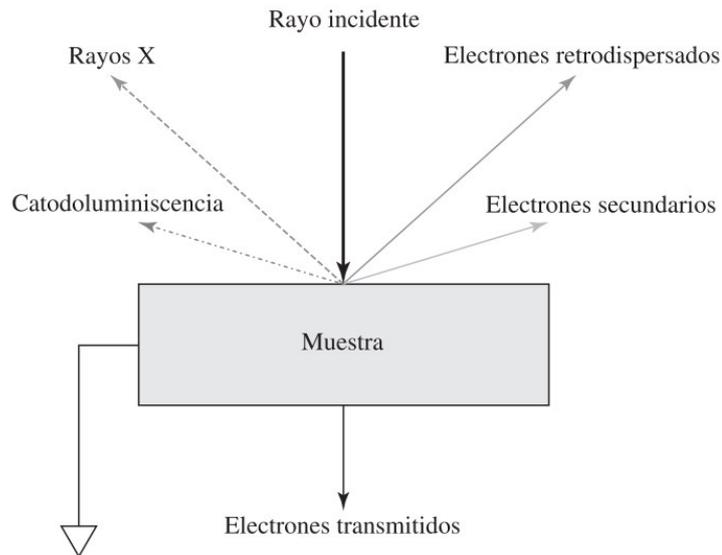


Figura 8. Señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.

Fuente: (Skoog & Crouch, 2008)

1.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Una técnica que nos brinda información acerca de la composición superficial en los primeros 10 nm, además de los estados de oxidación y el ambiente químico es la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS o ESCA), la cual se basa en la emisión de rayos X a una energía específica ($h\nu$) desde una fuente generadora, que puede ser de Al o Mg (o en determinados casos, aleaciones de ambos) para irradiar las superficies sólidas y provocar, de esta manera, que los electrones internos pertenecientes a los átomos superficiales, se exciten y puedan desprenderse del nivel atómico en el que se encuentran. Una vez que los electrones se desprenden del nivel atómico al cual pertenecen, son captados por un lente cargado donde se seleccionan los electrones de una energía específica, para finalmente llegar a dos semiesferas cargadas (analizador) en donde se determina la presencia de los elementos y compuestos superficiales a partir de la energía de ligazón (calculada a partir de energía cinética de los electrones) e intensidad de los picos producidos por el espectro (Figura. 9).

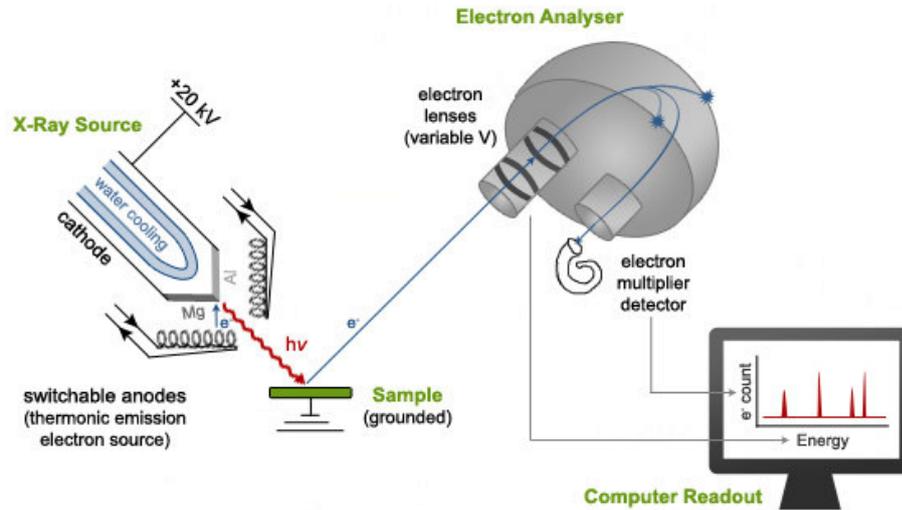


Figura 9. Esquema de un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X.

El balance de energía de un electrón excitado que permite el cálculo de la energía de ligazón corresponde a (Caroca, 2014):

$$h\nu = KE + BE + \phi \text{ [Ecuación 1]}$$

El espectro que se obtiene a partir de un análisis por XPS se describe de la siguiente manera, en la abscisa se tiene la energía de ligazón, B.E (binding energy, por sus siglas en inglés), mientras que la ordenada se tiene las cuentas por segundo, CPS (counts per second). Para obtener la composición de una muestra se procede a hacer un barrido, donde se analizan todos los elementos existentes como se muestra en la Figura 10. Se identifica cada elemento por su B.E, también se puede hacer la cuantificación de cada elemento según el área de cada pico.

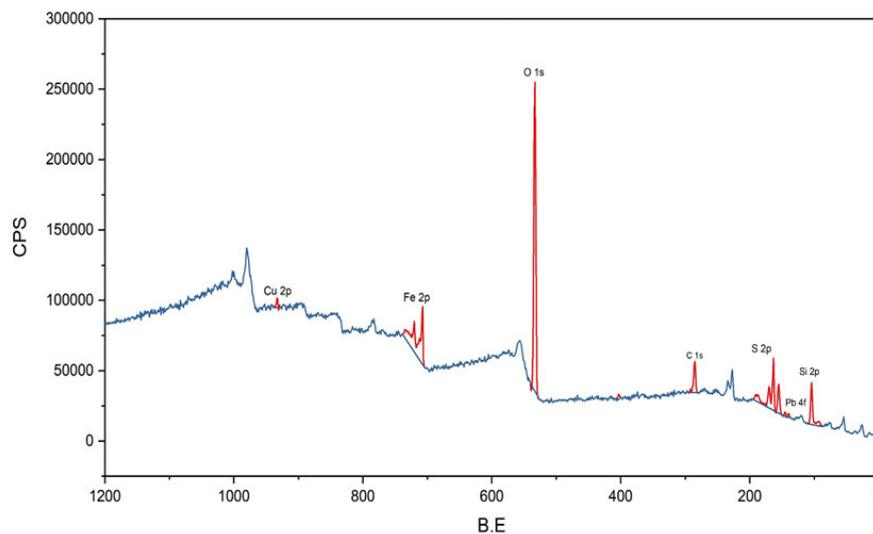


Figura 10. Barrido multielemental (Survey) obtenido de una muestra mineral. (Fuente propia)

Una vez obtenida la composición de la muestra, se pueden obtener espectros de alta resolución de cada elemento, además a partir de este se puede obtener los estados de oxidación que presenta el elemento en una muestra, como se muestra en la Figura 11.

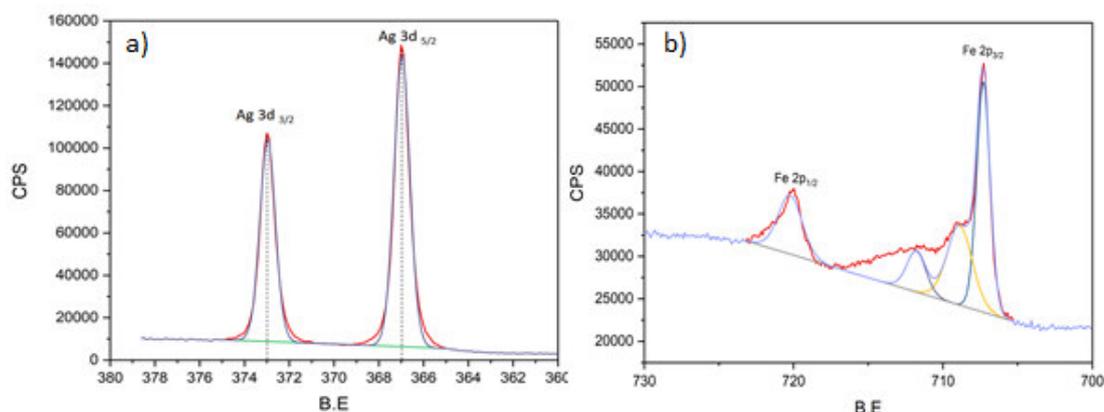


Figura 11. a) Espectro de alta resolución del Ag 3d, b) Espectro de alta resolución del Fe 2p.

(Fuente propia)

En el presente estudio se utiliza esta técnica ya que durante la lixiviación de un mineral ocurren cambios a nivel superficial, como es mencionado en la hipótesis. Es posible identificar los compuestos formados durante este proceso mediante esta técnica analítica, además esta técnica permite identificar los estados de oxidación de los elementos y el ambiente químico presente en la superficie. Es decir, los cambios que ocurren en la superficie del mineral. Esta técnica es empleada con el fin de caracterizar y estudiar los compuestos presentes, y que se forman durante la lixiviación de un mineral.

1.5 Antecedentes

La investigación del procesamiento de minerales ha involucrado técnicas como las que se muestran en la Tabla II. y recientemente el análisis con XPS para determinar la composición superficial. (Fuerstenau & Chander, 1982) (Parker et al., 2003)

Tabla 2. *Técnicas para la medición de propiedades superficiales de partículas minerales.*

Propiedad Superficial	Técnica de medición
Topografía superficial	Microscopía óptica, SEM
Análisis químico superficial	Espectroscopía Auger, XPS, EDS
Microdistribución química superficial	EDS
Análisis de fase de la superficie	DRX
Grupos funcionales superficiales	Espectroscopía IR

La caracterización de minerales usando la técnica de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X (XPS) se ha implementado en los últimos años y se ha aplicado en procesos de caracterización de minerales para determinar las variaciones dependiendo

de su ambiente geológico, también se ha usado en la caracterización de minerales durante la flotación, y recientemente en la caracterización de minerales durante la lixiviación, como se muestra a continuación.

En el estudio de (Parker et al., 2003.) se realizó una lixiviación ácida para extraer cobre y hierro de la calcopirita y se utilizó la técnica del XPS para detectar las especies formadas y estados de oxidación del hierro y azufre en la superficie del mineral antes y después de su lixiviación. Se comprobó mediante esta técnica la formación de sulfato de hierro en la superficie la cual produce la pasivación de la calcopirita, mientras que el cobre no forma parte de esta capa pasivante.

También se ha utilizado la técnica XPS para obtener información acerca del ambiente químico y estados de oxidación del hierro en la superficie de un mineral. Esta técnica es útil para investigar las especies adsorbidas en la superficie del óxido de hierro. En el estudio de (Salama, El Aref, & Gaupp, 2015) el objetivo era diferenciar minerales de hierro que se formaron en diferentes ambientes geológicos. Adicional a esta técnica, se utilizó también la microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar la micromorfología, mineralogía y textura de los minerales, se analizó la composición mineralógica con difracción de rayos-X y FTIR para ver el grado de cristalización, sustitución Al por Fe en la estructura de la hematita y goetita. Se comprueban las diferencias de los tipos de minerales ya que se presentan diferencias en los estados de oxidación y coordinación del hierro mediante la información brindada por el XPS y complementada por las demás técnicas.

En el estudio de (Boulton, Fornasiero, & Ralston, 2003) con la técnica analítica de XPS y ToF-SIMS se obtuvo información del tipo y concentración de especies en la superficie de partículas de esfalerita, pirita y en los relaves. Para este estudio analítico superficial se detectó que, para las partículas de pirita, su más baja recuperación comparado con las partículas de esfalerita es el resultado de una gran proporción de hidróxido en su superficie inhibiendo al reactivo en la flotación. Según los resultados con la técnica XPS, se observa que algunos elementos aumentan y otros disminuyen en la superficie después de la flotación.

En el estudio más reciente de (Mwase & Petersen, 2017), se caracteriza la lixiviación con cianuro del mineral Sperrylita ($PtAs_2$) mediante la técnica XPS, donde se analiza el mineral antes y después de la lixiviación, en este mineral se desea recuperar el Pt, sin embargo, este estudio muestra que el mineral es resistente a la lixiviación debido a la formación de una capa pasivante. Los resultados muestran que esta baja eficiencia es debido a la pasivación causada por el incremento de As en la superficie del mineral, la cual actúa como una capa pasivante. Esta pasivación puede revertirse, según el estudio, poniendo el mineral en contacto con una nueva solución cianurada, además para mejorar la lixiviación se agrega $Fe(CN)_6$ que actúa como oxidante.

Como se ve la técnica XPS puede ser utilizada para caracterizar a un mineral, evaluar las especies intermediarias y productos que se forman en la superficie durante una lixiviación.

1.6 Planteamiento del problema

En el Perú actualmente no existen estrategias para mejorar la eficiencia de la lixiviación de minerales refractarios, debido a la falta de información sobre las causas de dicha falta de eficiencia. El presente estudio busca identificar los cambios químicos a nivel superficial que pueden influir en la eficiencia del proceso de lixiviación.

1.7 Justificación

La industria minera nacional necesita desarrollar nuevos procesos de extracción de metales, los cuales deben ser diseñados desde una visión económica y socioambiental. Para diseñar un nuevo proceso es imprescindible conocer cómo se comporta un mineral durante su procesamiento, pues a partir de esta información se pueden diseñar nuevos procesos. Esta investigación es necesaria para contribuir al entendimiento de procesos extractivos y al desarrollo de tecnologías propias. En particular, el uso de un equipo como XPS permitirá desarrollar otras líneas de investigación en el país.

CAPITULO 2: OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo general

- Elucidar procesos químicos de superficies que ocurren durante la lixiviación de minerales que contienen plata mediante ESCA y microscopía de polarización.

Objetivos específicos

- Caracterizar la mezcla de minerales refractarios de cabeza que contiene plata antes, durante y después de su lixiviación mediante XPS.
- Identificar cambios puntuales de minerales específicos en secciones pulidas (briquetas) contenidos en la muestra mineral mediante microscopía de polarización y XPS.
- Entender las reacciones superficiales ocurridas durante el proceso de lixiviación de la mezcla de minerales refractarios.

Hipótesis de investigación

La baja cantidad de plata extraída durante la lixiviación de minerales refractarios ocurre debido a la formación de capas superficiales pasivantes. Estas capas superficiales podrán ser determinados mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y la microscopía de polarización.

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SELECCIÓN Y DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS

- La muestra mineral caracterizada es un sulfuro polimetálico proveniente de los Andes Centrales del Perú, esta muestra formaba parte del mineral que se procesa en planta. Actualmente se tiene un acuerdo de confidencialidad con la empresa que nos brindó la muestra, es por ello que no se especifica el lugar exacto de procedencia.
- El mineral fue chancado y molido en las instalaciones de TECSUP, a partir de ello se realizó el análisis granulométrico (Tabla 3).
- La granulometría de trabajo fue definida tras realizar pruebas de malla valorada (9 alternativas en total). La Tabla 3 muestra la relación de granulometría y contenido metálico de plata (concentración total de Ag, obtenido por ICP-MS). Finalmente, se define que la granulometría de trabajo (P80) será la correspondiente al tamaño 5, el cual se encuentra entre los rangos de -75 a +53 μm . La elección de este tamaño recae en la recuperación alcanzada frente a las otras alternativas.

Tabla 3. Malla valorada del sulfuro polimetálico

Tipo	Malla	Tamaño de partícula promedio (μm)	Contenido de Ag (g Ag/ton)
Tamaño 1	+35	500	139
Tamaño 2	+50-35	300	144
Tamaño 3	+100-50	150	152
Tamaño 4	+170-100	90	155
Tamaño 5	+200-170	75	158
Tamaño 6	+270-200	53	155
Tamaño 7	+325-270	45	156
Tamaño 8	+400-325	38	155
Tamaño 9	-400	-38	326

3.2 HERRAMIENTAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX)

El equipo utilizado para este análisis fue de la marca Oxford Instruments en el departamento de química y bioquímica de la University of Delaware. El análisis fue realizado al mineral de cabeza antes de la lixiviación y después de 6 horas de lixiviación. Una pequeña parte de la muestra mineral fue puesta sobre la porta muestra adherida a una cinta de carbón, luego fue colocada dentro de la cámara para realizar las mediciones. Se tomaron imágenes con una magnificación de 500X y con una escala de 10 μm y 20 μm de ambas muestras. Luego se realizó el análisis elemental por EDX donde se utilizó una magnificación de 1750X y se analizaron los elementos Fe, S, Ag, Pb y Cu.

Esta técnica se utilizó para determinar la distribución de tamaño de la muestra, y para determinar la composición elemental antes y después de la lixiviación.

3.2.2 Microscopio de polarización

El análisis microscópico de las secciones pulidas fue realizado con un microscopio de polarización de la marca OLIMPUS modelo BX51 en la Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC) y en la Universidad de Ingeniería (UNI).

Preparación de secciones pulidas

- Se utilizó una muestra previamente cuarteada del sulfuro polimetálico, con un tamaño de 500 μm (malla #35), se pesaron 10 g de la muestra y se envió a un laboratorio de fabricación de secciones pulidas.
- Se hicieron 4 secciones pulidas, codificadas como M1, M2, M3 y M4. El diámetro de cada una fue de 3 cm y el espesor de 8 mm.

Se analizaron las 4 secciones pulidas de la siguiente manera:

Se trazaron dos ejes perpendiculares en la parte posterior de la sección pulida, para tener una mejor orientación se localizaron los ejes como norte (N) y sur (S).

Se tomó una fotografía de referencia a cada briqueta, de tal manera que se visualizaban la forma de los granos y se hizo un esquema con los ejes respectivos.

Manteniendo la orientación de los ejes, se colocó la briqueta bajo la luz polarizada y se comenzó el análisis con el microscopio de polarización, recorriendo toda la superficie de la briqueta.

Primero se identificaron la cantidad de minerales diferentes que hay en cada briqueta y se marcaron en el esquema realizado. Seguidamente se eligieron los granos de los minerales de interés, luego las briquetas en la cual se visualicen mejor los granos y características del mineral y se marcó cada punto elegido en el esquema, codificando cada punto.

En cada punto elegido se tomó una micrografía empezando en el aumento 5X, hasta el aumento 100X, dependiendo de la característica del grano.

Luego de 6 horas de lixiviación de las secciones pulidas se ubicaron los mismos puntos seleccionados en las briquetas y se tomaron micrografías para observar los cambios en cada mineral.

3.2.3 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se realizó el análisis superficial de las muestras con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X de la marca Thermo Scientific K-Alpha+ equipado con una fuente de Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV) en el Departamento de Química y Bioquímica de la University of Delaware. El área analizada en cada punto fue de 300 μm , el pico del C 1s a 284.6 eV fue usado para calibrar todos los espectros y la data fue obtenida con el software Thermo Advantage v5.89 y procesada con el software CasaXPS versión 2.3.16 y Origin 2017.

- Medición de las muestras del mineral de cabeza

La muestra mineral se caracterizó antes de la lixiviación, los elementos tomados en cuenta fueron en base al análisis ICP, la energía de paso fue 20 eV y se tomaron 2 puntos por área.

Para ello se adhirió una pequeña cantidad del mineral en polvo a una cinta de carbón en el porta-muestra del XPS, se homogeniza y se eliminan las partículas no adheridas roseando el porta-muestra con aire comprimido.

Se introdujo el porta-muestra al sistema XPS y se esperó hasta llegar a la presión adecuada. Luego se analizan los mismos elementos que se obtuvieron en ICP.

Se analizó el mineral luego de 30, 240 y 360 minutos de lixiviación, en cada punto se extrajo aproximadamente 1g de mineral se lavó con agua a pH 11.5 y con agua destilada y una vez seco se procedió a analizar las muestras y a recolectar los datos.

- Medición de las muestras en secciones pulidas

Los puntos seleccionados por microscopia fueron ubicados y marcados con cinta de carbón para tener una mejor visualización y fácil ubicación en el microscopio del XPS. Una vez ubicados los puntos se analizaron los mismos elementos obtenidos por ICP, la energía de paso fue de 58.5 eV y el área analizada en cada punto fue de 300 μm .

Para este análisis se colocaron las briquetas en el porta-muestras adherida a una cinta de carbón orientadas con los ejes N y S, luego se introdujo las muestras al sistema XPS. Se ubican los puntos elegidos en cada briqueta con la ayuda del microscopio del XPS y las marcas hechas en cada grano con cinta de carbón. Una vez ubicados todos los puntos se procede a hacer el análisis de los elementos que se obtuvieron en ICP y se recolectan los datos obtenidos.

3.2.4 Absorción Atómica

El equipo de absorción atómica utilizado fue de la marca SHIMADZU modelo AA7000XYZ en la Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC).

Se utilizó este equipo para la medición de recuperación de plata y cobre durante la lixiviación con cianuro del mineral de cabeza. Para esto se recolectaron 6 muestras durante la lixiviación del mineral, como se explica en la sección (3.2.1). y se prepararon estándares para la curva patrón de los elementos Ag y Cu. El estándar de Ag fue preparado a partir de AgNO_3 , se pesó la sal para preparar un estándar de 100 ppm a partir de la cual se preparó por dilución estándares de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm.

El estándar de Cu se preparó a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se preparó una solución de 100 ppm y a partir de esta se prepararon por dilución estándares de 1 a 5 ppm como en el caso anterior. Para la medición del Cu de la muestra mineral se realizó una dilución de 1:5.

3.3 METODOLOGÍA

3.3.1 Ensayos hidrometalúrgicos del sulfuro polimetálico

Reactivos:

- Cianuro de sodio (NaCN), Sigma-Aldrich de pureza $\geq 95.0\%$
- Nitrato de plata (AgNO_3), J.A. Elmer de pureza = 99.8%
- Cal hidratada (Ca(OH)_2) Merk Millipore de pureza $\geq 95.0\%$
- Agua desionizada, Adesco Peru S.A.C
- Yoduro de potasio (KI), MERK de pureza = 99.5%
- Hipoclorito de sodio (NaOCl), Lejía concentrada Daryza, 7.5%

Materiales y Equipos:

- 3 agitadores magnéticos marca Ika C-Mag HS 4.
- 1 bomba de vacío marca Sartorius stedim biotech.
- 1 pH-metro marca Thermo scientific/Orion G02558.
- Balanza analítica marca Ohaus B437032793.
- Papel filtro
- 1 bureta 50 mL
- 3 vasos de precipitados 250 mL
- 1 juego de kitasato y embudo Buschner
- 20 tubos de ensayo

Procedimiento:

La prueba se realizó por triplicado, con 20 g del mineral molido, este se colocó en un vaso de precipitados con 180 mL de agua (10%w/v), se agitó a 300 rpm y se midió el pH inicial de la mezcla. Seguidamente se añadió cal hasta obtener un pH entre 11 a 11.5. Luego se procedió a agregar 0.36 g de cianuro de sodio y se controló el tiempo. Se tomaron los siguientes puntos a los 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos en donde se extrajo 5 mL de solución y se tituló con nitrato de plata para controlar el consumo de cianuro y reponerlo, también se extrajo 10 mL de solución para hacer mediciones de recuperación de plata por absorción atómica.

3.3.2 Ensayos hidrometalúrgicos de los minerales puros (FeS, PbS y Ag_2S)

Para la lixiviación de los minerales puros se utilizaron los siguientes reactivos:

- Ag_2S , 99.9%, Sigma–Aldrich.
- PbS, 99.9%, Alfa Aesar.
- FeS, Merk Millipore.

Procedimiento:

Se pesó 0.1 g de mineral puro y se colocó en un vaso de precipitados con 100 mL de agua (10%w/v), se agitó a 300 rpm y se midió el pH inicial de la mezcla. Seguidamente se añadió cal hasta obtener un pH entre 11 a 11.5, luego se procedió a agregar 0.2g de cianuro de sodio y se controló el tiempo.

Se tomaron los siguientes puntos a los 15, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos en donde se extrajo 5 mL de solución y se tituló con nitrato de plata para controlar el consumo de cianuro y reponerlo.

3.3.3 Ensayos hidrometalúrgicos con las secciones pulidas

Los reactivos y materiales utilizados en este ensayo fueron los mismos que se utilizaron en 3.3.1.

Procedimiento:

Las secciones pulidas fueron suspendidas en la parte superior con un hilo de nylon y sumergidas en 150 mL de solución de cianuro (2g/L) a pH 11.5, seguidamente se agitó la solución a 300 rpm y se controló en consumo de cianuro cada 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos, donde se extrajo 5 mL de solución y se tituló con nitrato de plata. En los tiempos 30, 240 y 360 minutos se detuvo la reacción, se enjuagó la muestra con agua a pH 11.5 y luego con agua destilada para poder realizar las mediciones en XPS.

3.3.4 Ensayos hidrometalúrgicos con minerales puros mezclados

Se realizaron experimentos con la mezcla de minerales puros para comprobar la readsorción de plomo en la superficie del mineral, para ello se realizó el experimento de la siguiente manera.

Se lixivió 0.1g de PbS con 100 mL de una solución de 2g/L de NaCN durante 2 horas a una velocidad de 300 rpm, el tiempo se determinó en base a los experimentos anteriores ya que en este tiempo hay un aumento de plomo en la superficie. Pasado el tiempo de lixiviación se filtra la solución dos veces con papel filtro (marca Whatman, tamaño de poro 20 μ m) y se recolectó la solución.

Luego se mezcló 0.1g de Ag₂S y 0.1g de FeS₂ y se lixivió por 2 horas en 200 mL de la solución recolectada de plomo, se filtró y se dejó secar la mezcla para luego ser analizada por XPS y comprobar la readsorción de plomo en la superficie.

Para ver si el compuesto de plomo formado en la superficie era estable en la solución cianurada se lixivió por segunda vez la misma mezcla de minerales puros por 2 horas y se filtró y se analizó el sólido por XPS.

Una vez analizada la mezcla de minerales puros después de su lixiviación con la solución cianurada de plomo, se analizaron los minerales puros por separado, se lixivió 0.1g de Ag₂S en 100 mL de la solución recolectada de plomo, se filtró y se dejó secar para luego ser analizada en XPS. De la misma manera se lixivió 0.1g de FeS₂ en 100 mL de la solución recolectada de plomo se filtró, se dejó secar y se analizó por XPS.

- Se resumen las condiciones utilizadas en la siguiente tabla:

Tabla 4. *Resumen de las condiciones utilizadas en cada ensayo hidrometalúrgico.*

	Lixiviación del mineral de cabeza	Lixiviación de los minerales puros	Lixiviación de las secciones pulidas
PARÁMETROS	CANTIDAD	CANTIDAD	CANTIDAD
Masa (g)	20	0.1	< 1
Solución lixivante (mL)	180	100	150
Tamaño de partícula	-75 a +53 μm	>50 μm	400 a 500 μm
pH (Ca(OH) ₂)	10.5 – 11	10.5 – 11	10.5 – 11
Agitación (RPM)	300	300	300
NaCN (g/L)	2	2	2
Tiempo de lixiviación (h)	6	5	6

- Esquema de procedimientos experimentales (ver ANEXO 4)

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica de espectrometría de masas con Plasma acoplado Inductivamente (ICP) se determinó la composición química elemental del mineral, se muestra el análisis realizado por CERTIMIN en la tabla 5.

Tabla 5. Composición elemental de la muestra mineral de cabeza determinada por ICP

Elemento	Ag	As	Bi	Cu	Fe	Pb	S	Sb	Zn
Unidad	g/t	ppm	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm
	136	816	164	992	37.1	4487	45.2	476	807

4.1 Ensayos metalúrgicos del mineral en polvo.

Con la finalidad de entender el comportamiento del sulfuro polimetálico de planta se desarrollaron ensayos con la muestra recibida. Sin embargo, se presentan primero resultados con minerales puros, los cuales permitirán conocer mejor el comportamiento de cada uno de ellos e identificarlos por medio de XPS.

4.1.1 Minerales Puros

4.1.1.1 Caracterización inicial

- Caracterización de la acantita sintética (Ag_2S)

Se caracterizó al mineral puro acantita para obtener las señales características en XPS y compararlo con el mineral real.

Primero se realizó un barrido multielemental y se obtuvo la composición de la muestra en porcentaje atómico como se observa en la Figura 12, las señales que se toman en cuenta para la cuantificación son la de la Ag 3d y el S 2p ya que son las señales más intensas.

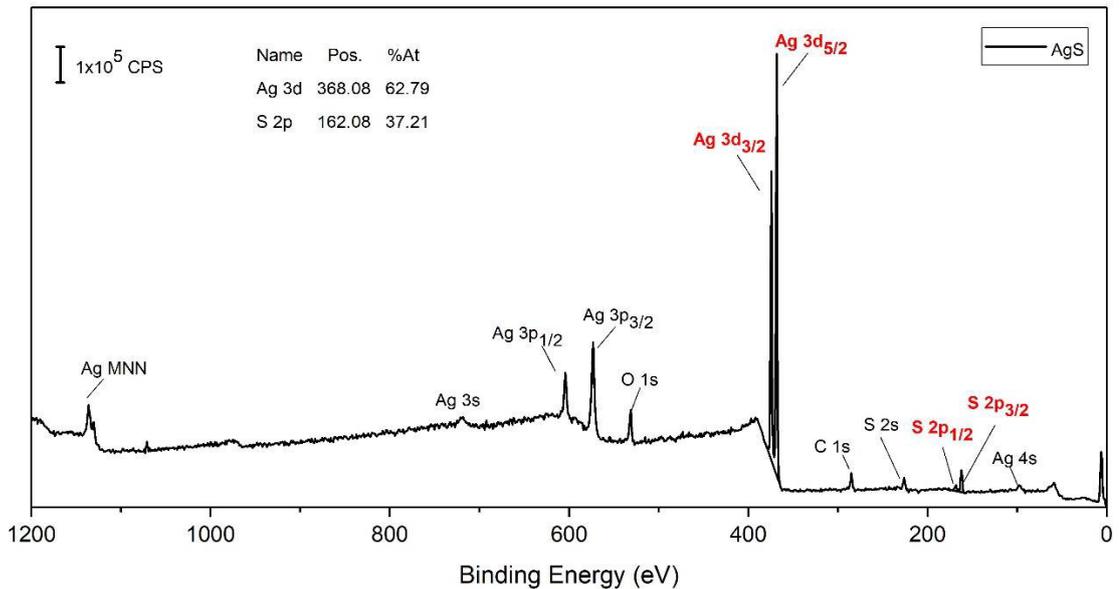


Figura 12. Barrido multielemental del mineral puro acantita.

Luego se obtuvieron los espectros de alta resolución para la Ag 3d y el S 2p, donde se observa que la señal de la Ag 3d tiene dos picos para el spin 5/2 a 368.3 eV y para el spin 3/2 a 374.3 eV, lo cual indica un solo estado de oxidación Ag^+ como sulfuro. Para el S 2p se obtiene una señal que corresponde al S^{2-} para el spin 3/2 a 161.5 eV y para el spin 1/2 162.7 eV, también se obtiene una señal de más baja intensidad para el SO_4^{2-} a 167.9 eV.

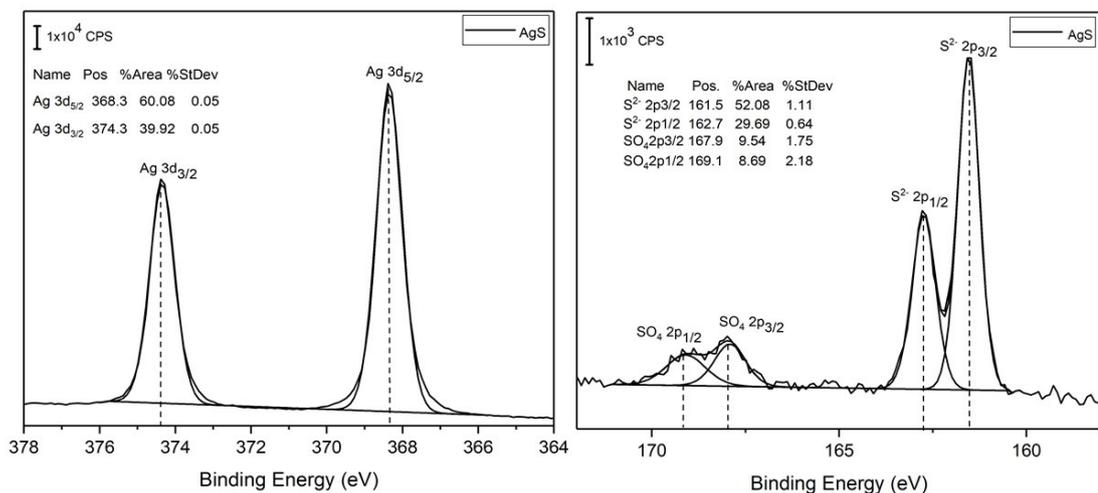


Figura 13. Espectros de alta resolución de la Ag 3d y el S 2p de la muestra mineral pura Acantita.

Según la caracterización inicial de la acantita pura en el barrido multielemental con XPS se tiene un desbalance en los valores porcentuales (ANEXO 1), al calcular la fórmula empírica se obtiene AgS_2 , lo cual indica que hay mayor cantidad de azufre en la superficie, esto se debe que el S está presente formando SO_4^{2-} , como se muestra en el espectro de alta resolución (Figura 13).

- Caracterización de sulfuro de hierro (FeS)

Ya a que el mineral de cabeza está compuesto principalmente por sulfuros de hierro (pirita), se caracterizó con XPS un mineral similar disponible en el laboratorio (FeS, pirrotita), para tener datos patrón y comparar las señales obtenidas con la muestra mineral real. Mientras que la posición de la señal del Fe no debe cambiar sustancialmente con respecto a pirita oxidada, se debe tener en cuenta que la posición del azufre en pirrotita (sulfuro) puede ser diferente al de la pirita (disulfuro).

Primero se obtuvo el barrido multielemental de la muestra donde se tiene el porcentaje atómico del Fe 2p y el S 2p, esto se consiguió obviando las intensidades de elementos que son conocidos por provenir del ambiente (tales como el C y el O). El análisis XPS demuestra que el mineral puro está formado principalmente por Fe^{+2} y S^{2-} , aunque el desbalance en los valores porcentuales (que indican una fórmula de Fe_2S , inexistente, ANEXO 1) sugieren que el sulfuro de hierro se encuentra formando compuestos oxidados como se muestra en el espectro de alta resolución (Figura 15) están presente las especies Fe(II)O/OH y Fe(III)O/OH y S^{2-} . Esto es explicado por el hecho que la pirrotita es más reactiva que la pirita (Harmer, Thomas, Fornasiero, & Gerson, 2006).

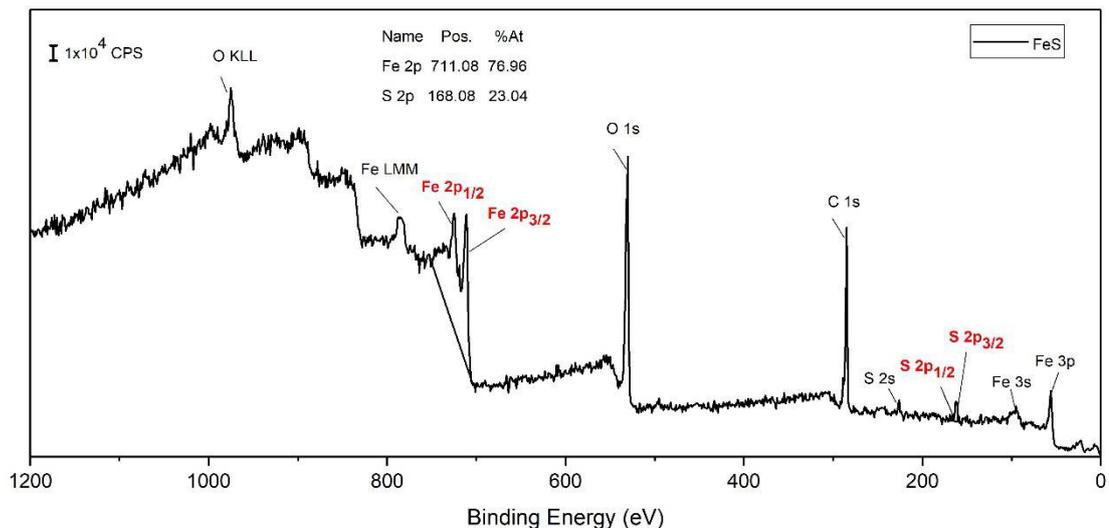


Figura 14. Barrido multielemental del mineral puro Pirrotita.

En los espectros de alta resolución para el Fe 2p y el S2p, se observa que el Fe tiene un pico en 710.9 eV indicando que es un óxido/monosulfuro de Fe^{+2} o Fe^{+3} . Y para el S 2p se obtuvo una señal a 161.4 eV para el spin 3/2 y a 162.7 eV para el spin 1/2, indicando un estado de oxidación para el S^{2-} y proviene del monosulfuro (FeS) (Derycke et al., 2013). El pico satélite que aparece en el espectro del hierro, se forma debido a choques inelásticos que pierden energía.

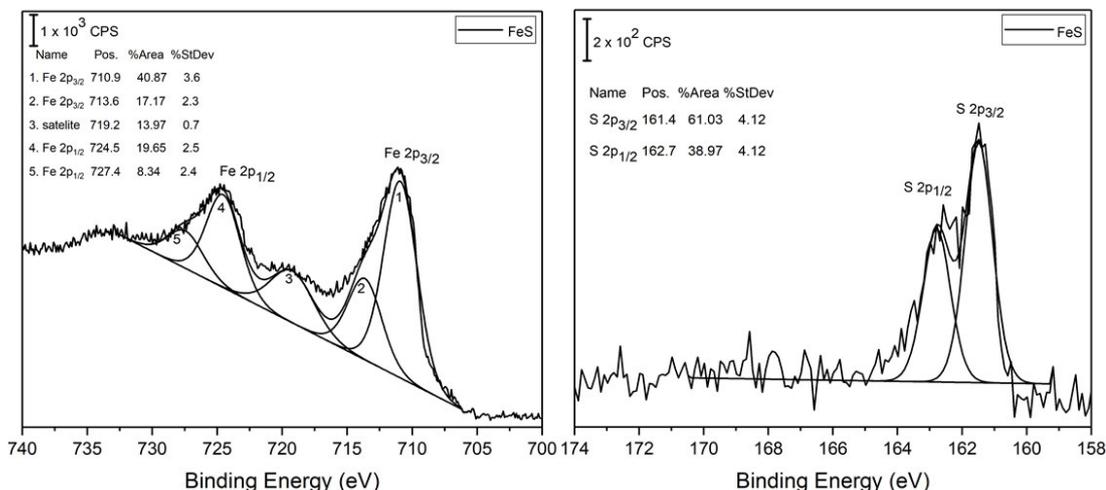


Figura 15. Espectros de alta resolución para el Fe 2p y el S 2p de la muestra mineral pura Pirrotita.

- Caracterización de la galena sintética (PbS)

Ya que el mineral de cabeza contiene gran cantidad de plomo se realizaron ensayos con el mineral puro PbS para obtener datos patrón y compararlos con el mineral real. Al igual que en los casos anteriores se realizó primero el barrido multielemental del mineral puro galena, donde se cuantifico con las señales del Pb 4f y S 2p obteniendo el porcentaje atómico como se muestra en la Figura 16.

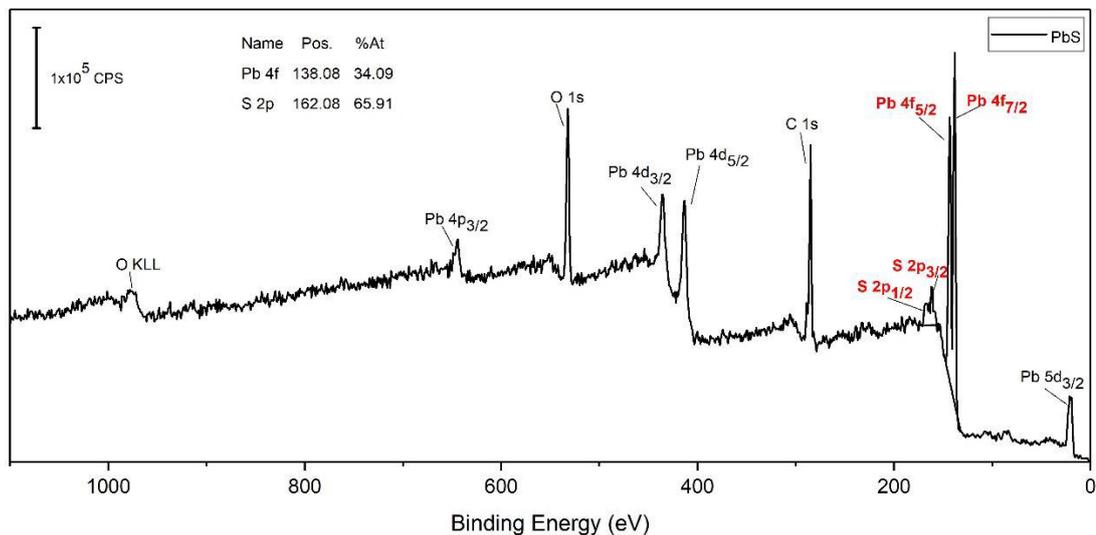


Figura 16. Barrido multielemental del mineral puro Galena.

Se obtuvo según los valores porcentuales la fórmula empírica para la galena pura (ANEXO 1) PbS₂, este desbalance se debe a que el S está presente en mayor cantidad en la superficie de la muestra como SO₄²⁻ y S²⁻ como se observa en la Figura 17, el Pb²⁺ está formando compuestos PbS y PbSO₄.

En los espectros de alta resolución obtenidos para el Pb 4f y el S 2p, se observa que el plomo tiene tres picos, indicando la presencia de tres especies, el spin 7/2 a 137.3 eV indica la especie PbS, a 138.2 eV para el PbO y a 139.0 eV para el PbSO₄. El espectro del S 2p muestra un pico para el S²⁻ a 160.7 eV y para el SO₄ a 167.0 eV. (Manocha, 1977) (Ver tabla 8, valores referenciales de posiciones según la técnica XPS)
 Si bien se está caracterizando un mineral puro de PbS, se observa en los espectros la evidencia de que la superficie tiene especies oxidadas.

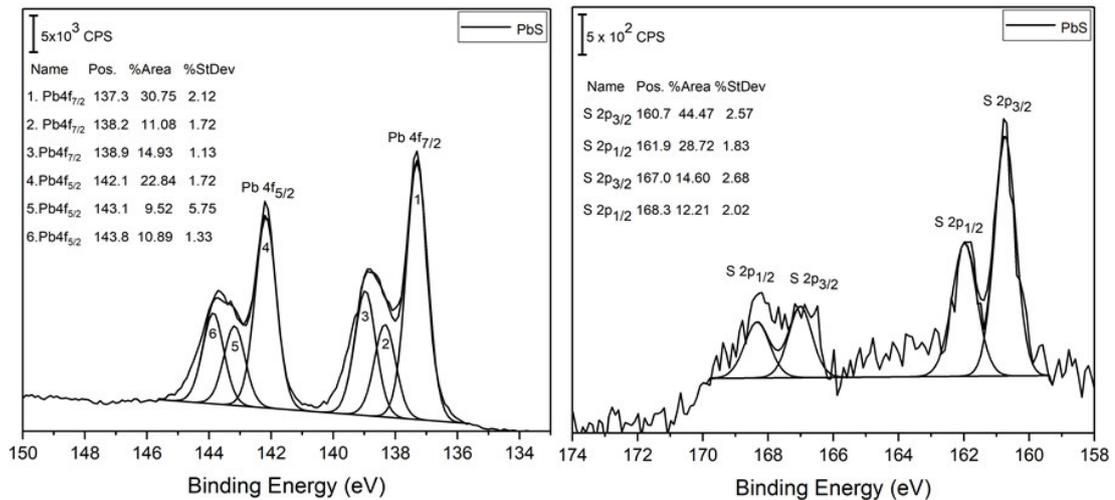


Figura 17. Espectros de alta resolución para el Pb 4f y el S 2p del mineral puro Galena.

4.1.1.2 Ensayos metalúrgicos

- Acantita (Ag₂S)

Se lixivió la acantita sintética con una solución básica de cianuro con el objetivo de ver el comportamiento de este mineral puro durante una lixiviación sin interferencia de otros minerales, y tener la cinética del consumo de cianuro. Se observa que el consumo de cianuro tiene una tendencia creciente según la Figura 18 y no llega al punto final (tendencia constante) ya que la reacción de complejación Ag-CN continúa. El consumo de cianuro es alto (11808.08 Kg/Tn de acantita), tal como se deduce de la cantidad de plata en la solución (870 ppm de Ag a partir de 0.1g de Ag₂S). Parte del S es disuelto (según el XPS después de la lixiviación (Figura 22)).

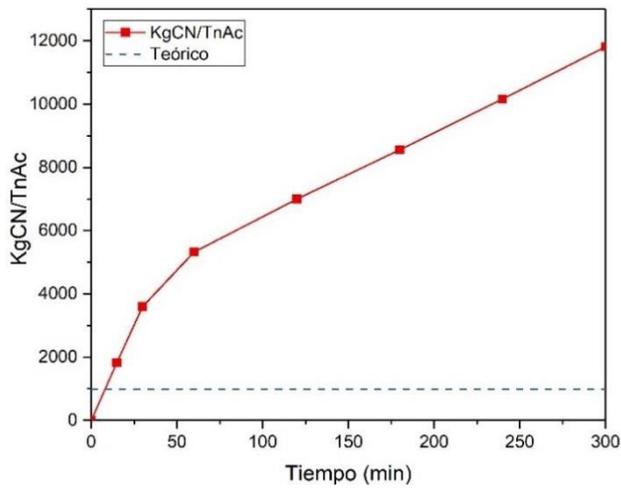


Tabla 6. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de acantita en función al tiempo.

Tiempo	KgCN/TnAc
0.00	0.00
15.00	1828.28
30.00	3595.96
60.00	5323.23
120.00	7000.00
180.00	8555.56
240.00	10161.61
300.00	11808.08

Figura 18. Gráfica de Kg de cianuro consumido por tonelada de acantita en función al tiempo.

- Pirrotita (FeS)

Se lixivió el mineral puro FeS, para evaluar de manera aislada el consumo de cianuro durante el tiempo. Se observa en la Figura 19 que el consumo de cianuro tiene una tendencia creciente hasta los 240 min, en el siguiente punto la variación es menor indicando que la reacción está finalizando.

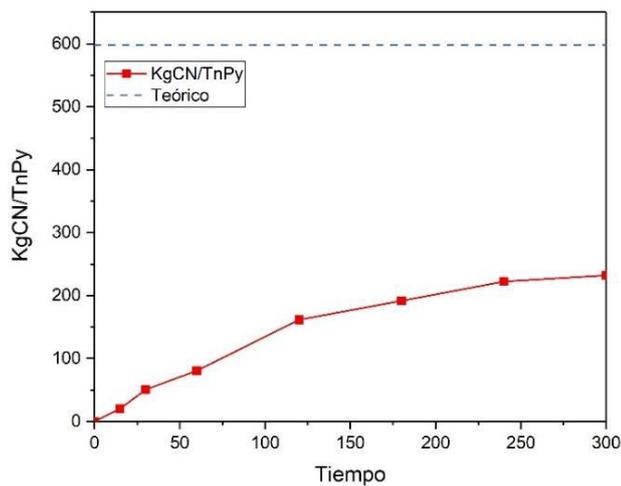


Tabla 7. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de pirrotita en función al tiempo.

Tiempo	KgCN/TnPy
0.0	0.0
15.0	20.2
30.0	50.5
60.0	80.8
120.0	161.6
180.0	191.9
240.0	222.2
300.0	232.3

Figura 19. Gráfica de Kg de cianuro consumidos por tonelada de mineral puro Pirrotita en función al tiempo.

- Galena (PbS)

Se lixivió el mineral puro galena para evaluar el consumo de cianuro durante el tiempo, y ver el comportamiento metalúrgico de este mineral sin interferencias. Se observa en la Figura 20 que la tendencia de la gráfica es creciente, el consumo de cianuro es menor al de la acantita y ligeramente mayor al del FeS. Según la información obtenida por XPS la especie que se disuelve es el sulfato (Figura 26).

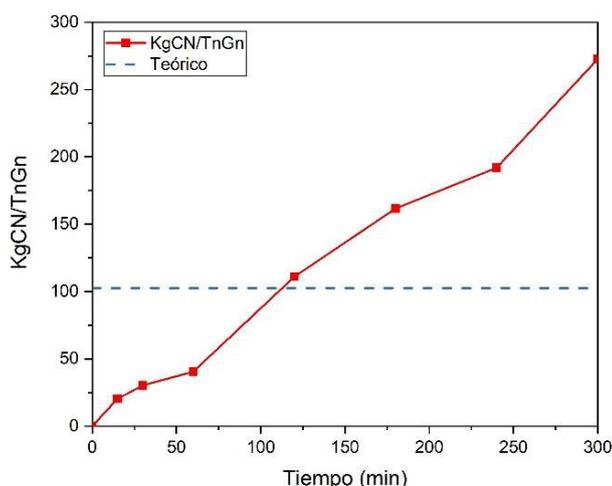


Tabla 8. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de galena en función al tiempo.

Tiempo	KgCN/TnGn
0.0	0.0
15.0	20.2
30.0	30.3
60.0	40.4
120.0	111.1
180.0	161.6
240.0	191.9
300.0	272.7

Figura 20. Gráfica de Kg de cianuro consumido por tonelada de mineral puro Galena en función al tiempo.

Los ensayos metalúrgicos realizados a los minerales puros muestran un gran consumo del agente lixivante NaCN, esto es debido a que se tiene una gran cantidad (más de 800 ppm) de metales en la solución, además a pesar de que cada reacción no tenga interferencias con otros iones (como ocurre en la muestra mineral real), se pueden producir reacciones secundarias tales como la disolución del sulfato (como se muestra en el análisis XPS) o la descomposición del cianuro. Se muestra una mayor cantidad de consumo de cianuro en la Figura 18 ya que termodinámicamente la reacción entre la Ag^{+1} y el CN^{-} es más espontánea, también se observa que el consumo teórico (ANEXO 2) es menor al obtenido experimentalmente, esto se debe a que además de formarse el complejo Ag-CN, el sulfato es disuelto (Figura 22) y según la reacción mostrada (Reacción 11) se pueden formar también subproductos como el SCN. En la Figura 19 se observa una tendencia creciente, sin embargo, el valor de consumo de cianuro experimental obtenido es menor al valor teórico, según la ecuación (ANEXO 2) (Reacción 12) el Fe^{2+} pasa a Fe^{3+} durante la reacción, según el análisis con XPS mineral puro FeS estaba inicialmente oxidado, por lo que se consume menos cianuro. En la Figura 20 se observa que los valores experimentales muestran una tendencia creciente y estos valores son mayores que el consumo teórico a partir de las dos horas, según la Reacción 13 el plomo mantiene su E.O en +2 durante la lixiviación y se forma el complejo $Pb(CN)_2$ y el subproducto NaCNS, según el análisis por XPS se disuelve sulfato durante la lixiviación incrementándose el consumo de cianuro.

4.1.1.3 Caracterización del relave

- Caracterización de la acantita sintética (Ag_2S) después de 5 horas de lixiviación con NaCN 2g/L

Luego de 5 horas de lixiviación del mineral puro se realizó la caracterización con XPS para ver comprobar si había cambios en la superficie del mineral. Se empezó haciendo un barrido multielemental a la muestra donde los porcentajes atómicos obtenidos son similares a la composición obtenida antes de la lixiviación.

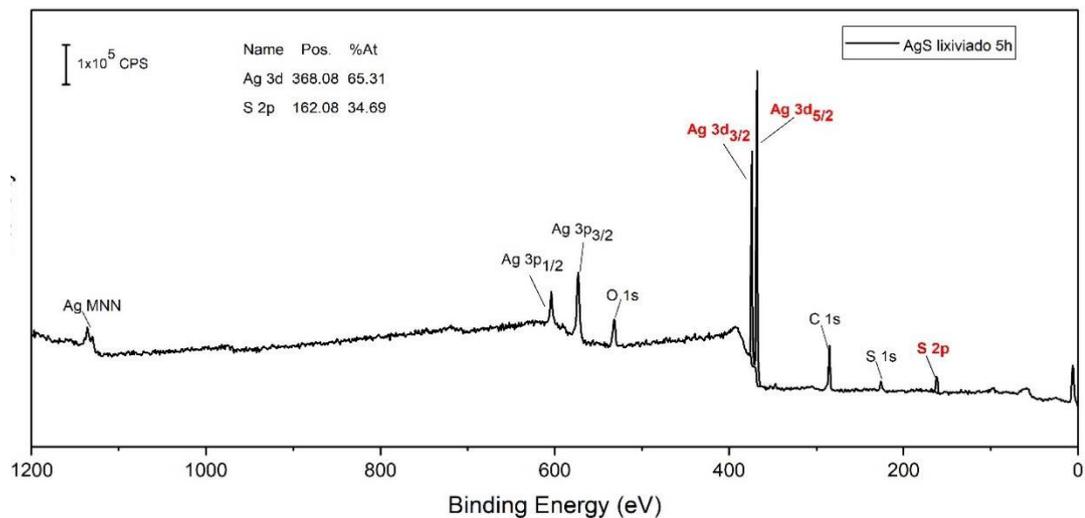


Figura 21. Barrido multielemental del mineral puro Acantita lixiviado durante 5 horas.

Después de 5 horas de lixiviación se observa que el estado de oxidación de la plata no ha cambiado, sin embargo, para el caso de azufre se observa que la señal para el SO_4 ha desaparecido lo cual evidencia que la disolución de esta especie se da durante la lixiviación, además parte de la Ag ha formado el complejo con cianuro, sin embargo, la reacción no ha finalizado por ello se tiene el espectro de la plata, de haberse terminado la reacción la muestra hubiese sido totalmente disuelta.

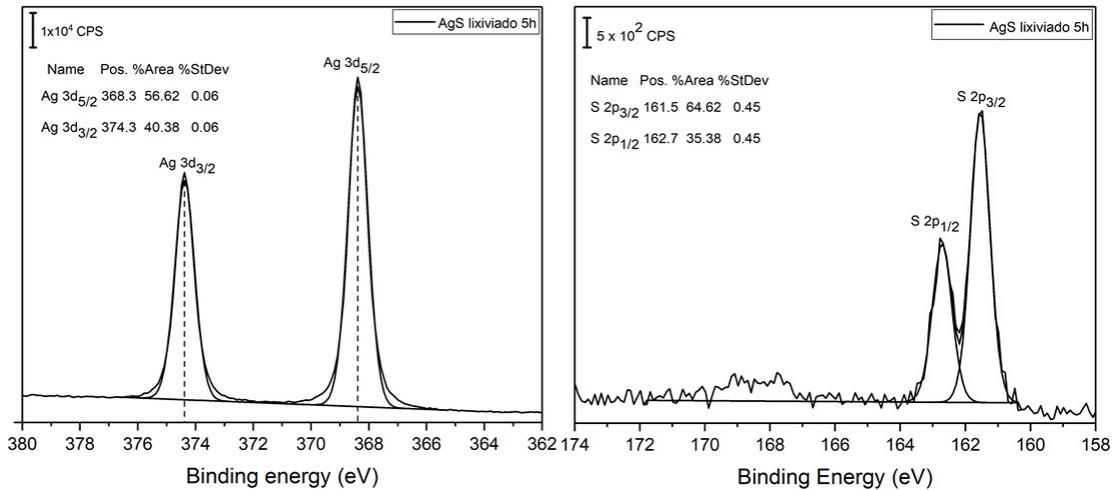


Figura 22. Espectros de alta resolución para la Ag 3d y S 2p para la muestra mineral pura acantita lixiviada por 5 horas.

- Caracterización de la pirita sintética (FeS) después de 5 horas de lixiviación con NaCN 2g/L

Después de 5 horas de lixiviación se realiza un barrido multielemental a la muestra mineral sintética donde se obtienen los porcentajes atómicos, se observa que la proporción entre la cantidad de Fe y S en la superficie ha variado respecto al barrido antes de la lixiviación (Figura 14).

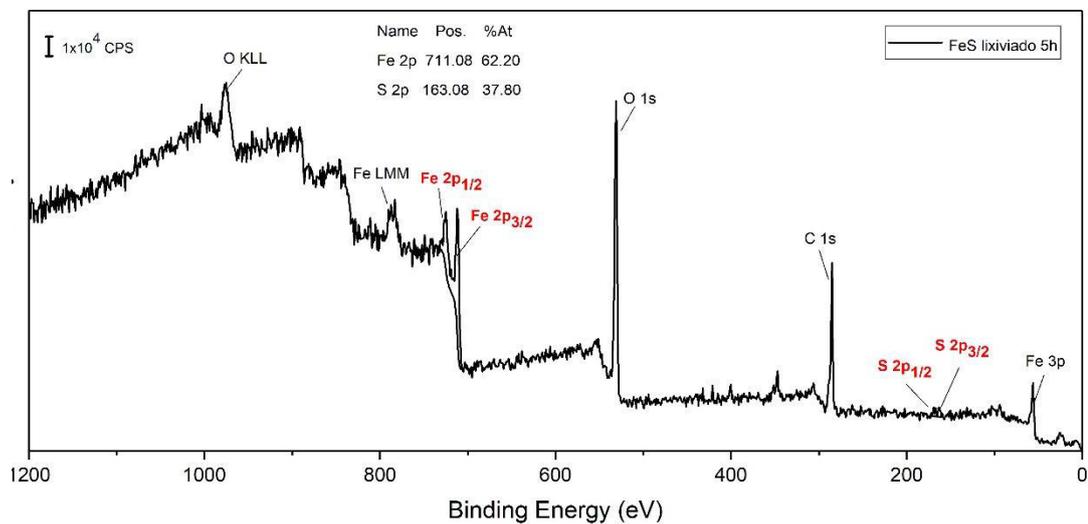


Figura 23. Barrido multielemental del mineral puro Pirrotita lixiviado durante 5 horas.

En los espectros de alta resolución se observa que el estado de oxidación del Fe ha cambiado de 710.9 a 711.3 indicando que la oxidación es mayor después de ser lixiviado para el caso de azufre se observa que aparece un pico a 168.2 eV que indica la formación de SO₄ después de la lixiviación. Es probable que debido a la alta reactividad de la pirrotita la superficie esté cubierta por óxidos, lo cual se evidencia con la baja intensidad de las señales de azufre.

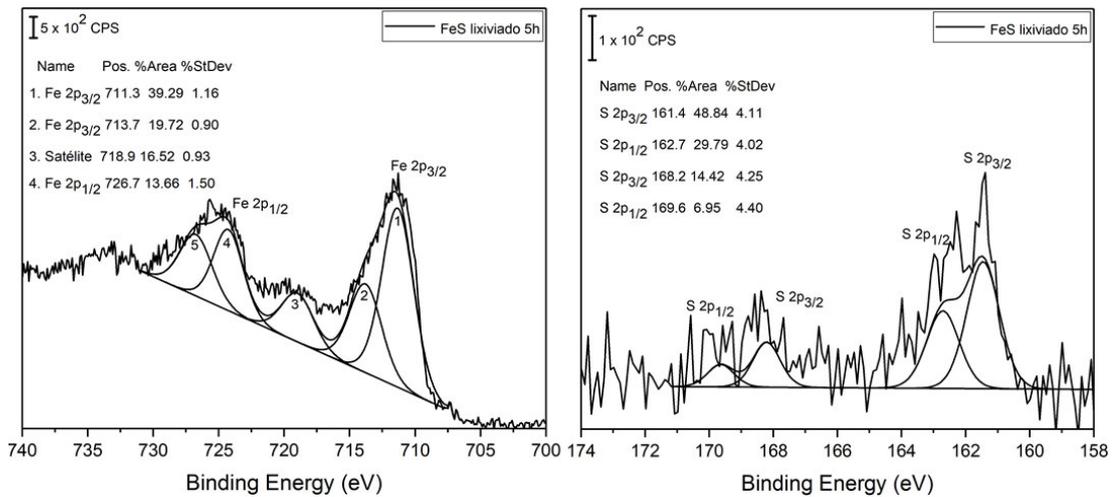


Figura 24. Espectros de alta resolución para el Fe 2p y S 2p de la muestra mineral pura Pirrotita lixiviada por 5 horas.

- Caracterización de la galena sintética (PbS) después de 5 horas de lixiviación con NaCN 2g/L

Al igual que en los casos anteriores se caracterizó al mineral puro galena para observar los cambios después de 5 horas de lixiviación. Se obtuvieron los porcentajes atómicos de los elementos en la superficie, los cuales son iguales en proporción comparados con el barrido multielemental antes de la lixiviación (Figura 16).

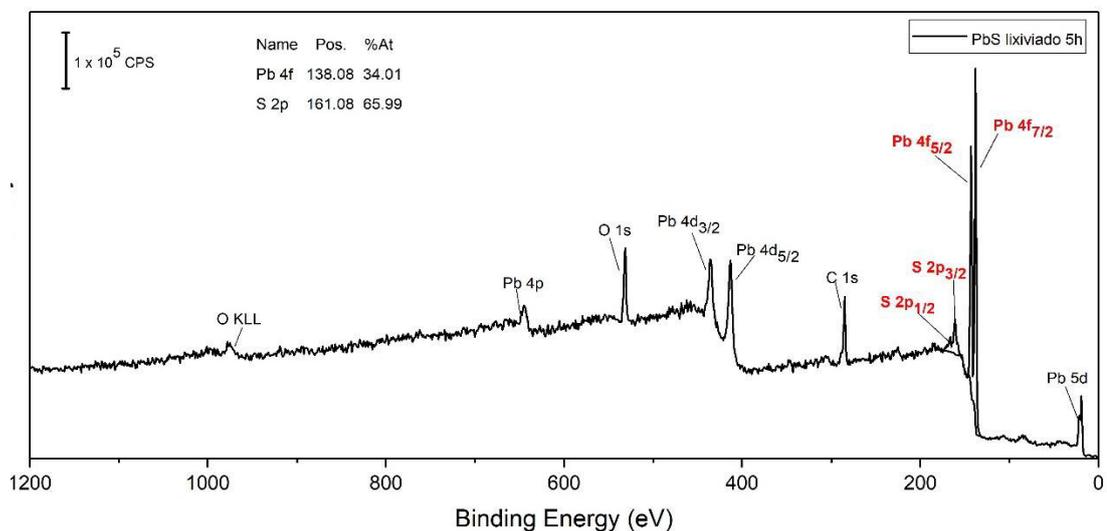


Figura 25. Barrido multielemental del mineral puro Galena lixiviado durante 5 horas.

En los espectros de alta resolución se observa que el Pb 4f mantiene el estado de oxidación +2 formando tres especies, en las posiciones 137.4 eV para el PbS y 138.2 eV para el PbO y a 138.9 eV para el PbSO₄. Sin embargo, la proporción entre estos picos de Pb ha cambiado, se observa que la intensidad del pico de PbO ha aumentado de 11% a 15% respecto a la figura 17, lo que indica que esta especie aumenta después de la lixiviación. Se observa también que el pico de PbSO₄ ha disminuido al igual que el

pico para el SO_4 , con lo que se sugiere que durante la lixiviación esta especie es disuelta.

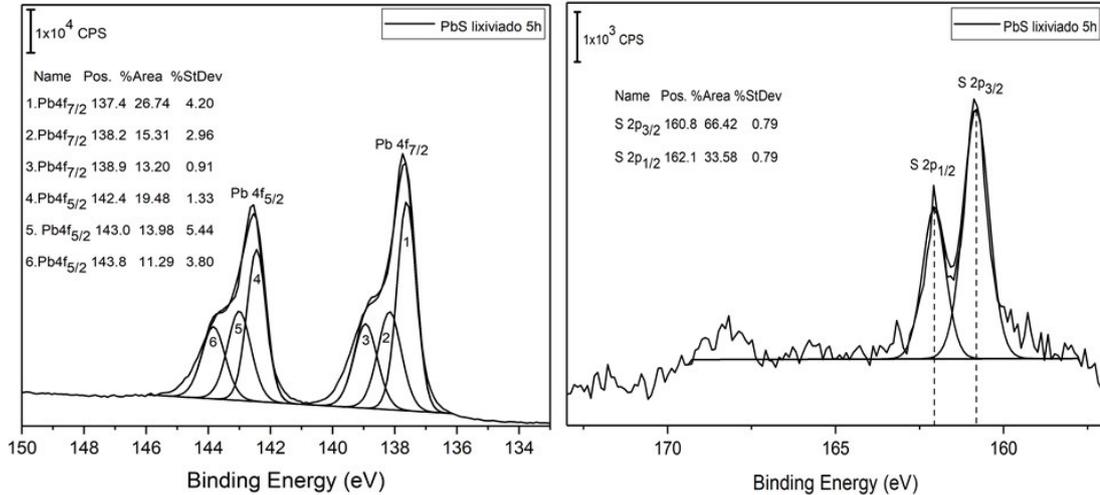


Figura 26. Espectros de alta resolución para el Pb 4f y S 2p para la muestra del mineral puro galena lixiviada por 5 horas.

4.1.2 Mineral de planta (sulfuro polimetálico)

4.1.2.1 Caracterización inicial del mineral

- Caracterización del mineral de cabeza por XPS

Se analizaron los elementos presentes en la superficie del mineral de cabeza mediante un barrido multielemental por XPS, donde se observa la presencia de Zn 2p, Cu 2p, Fe 2p, Ag 3d, S 2p y Pb 4f. Los componentes mayoritarios de la muestra son el S y el Fe según el porcentaje atómico obtenido.

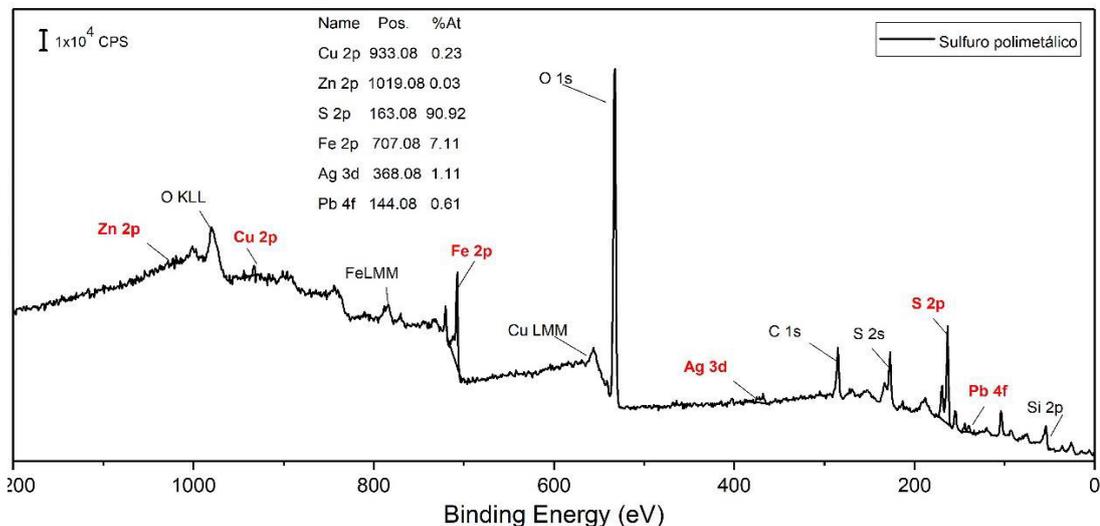


Figura 27. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico.

Se analizaron también los espectros de alta resolución de la muestra, para la Ag 3d donde se obtiene un pico en la posición 367.8 eV correspondiente a Ag^{+1} , este pico es menor en 0.5eV con respecto al pico obtenido en la acantita pura, esto indica que la plata se encuentra como una especie oxidada en el sulfuro polimetálico (Ag_2O) (Hoflund & Hazos, 2000). El espectro del Cu 2p muestra dos picos lo que indica que hay dos especies presentes, 932.6 eV (Cu_2S) y 935.5 eV (CuSO_4) manteniendo el estado de oxidación +2. El espectro del hierro muestra un pico característico de la pirita (FeS_2) a 707.3 eV lo que confirma que la muestra no está oxidada al inicio (Derycke et al., 2013). En el espectro del S se tienen dos especies el S_2^{2-} a 162.6 eV y el SO_4^{2-} a 169.3 eV, el sulfato puede provenir de los otros minerales incluso de los minerales que conforman la ganga, mientras que el disulfuro proviene del componente mayoritario que es la pirita. En el espectro del Pb se observa dos picos a 137.8 eV para el PbO y a 138.7 eV para el PbSO_4 , lo que indica que la muestra tiene especies de plomo más oxidadas que la el mineral (Zingg & Hercules, 1978). El espectro del Zn muestra que está presente en la muestra en poca cantidad y tiene un pico a 1022.6 eV indicando el estado de oxidación Zn^{2+} (ZnS).

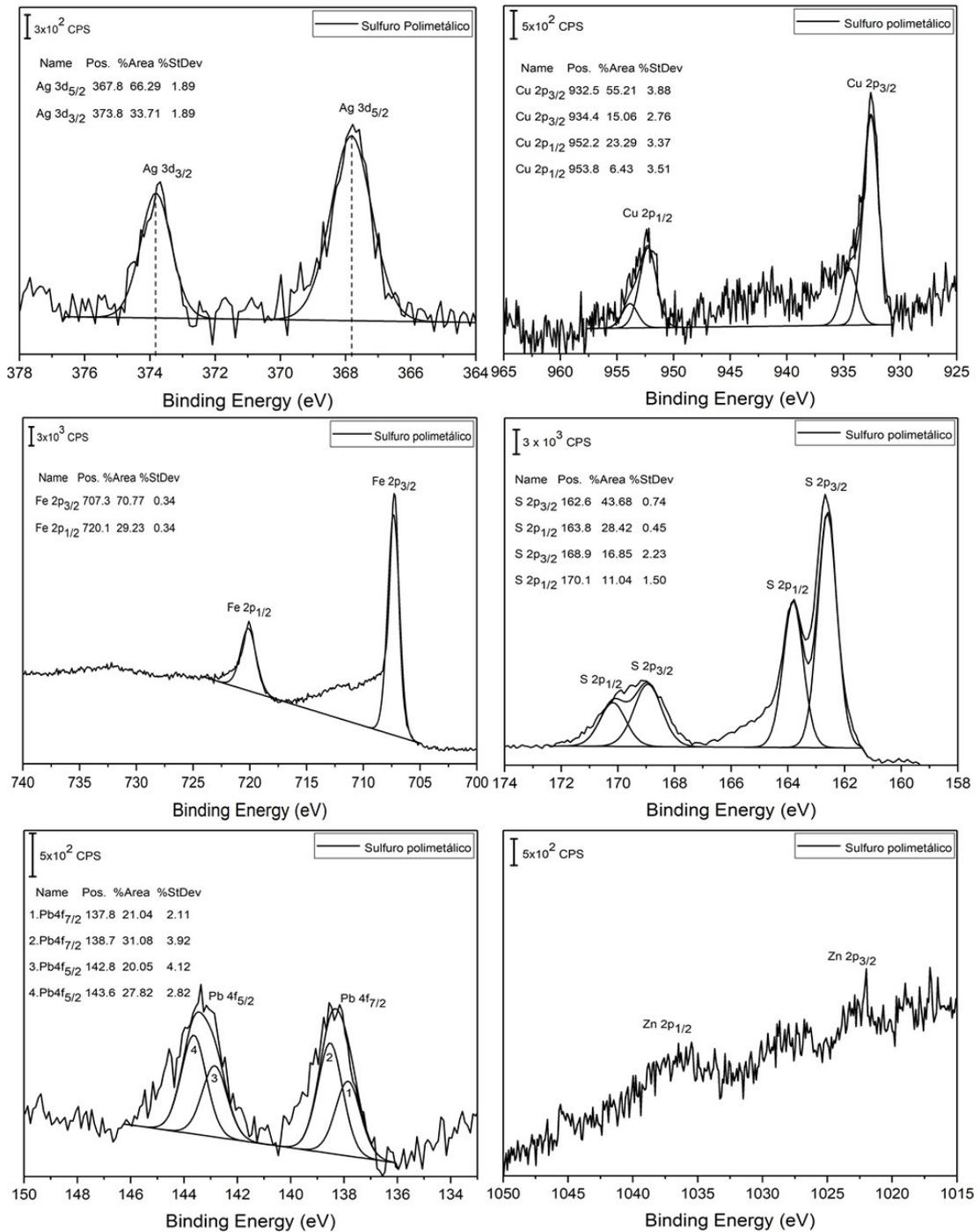


Figura 28. Espectros de alta resolución para la Ag 3d, Cu 2p, Fe 2p, S 2p, Pb 4f y Zn 2p de la muestra de sulfuro polimetálico.

- Caracterización del sulfuro polimetálico por SEM y EDX

Con el objetivo de ver diferentes minerales y los mapas elementales contenidos en la muestra se realizó el análisis por SEM y EDX, en la Figura 29 se observan diferentes tamaños de partículas que conforman al mineral a una escala de 10 μm (A) y 20 μm (B), se observan partículas muy finas y partículas con un tamaño mayor a 20 μm .

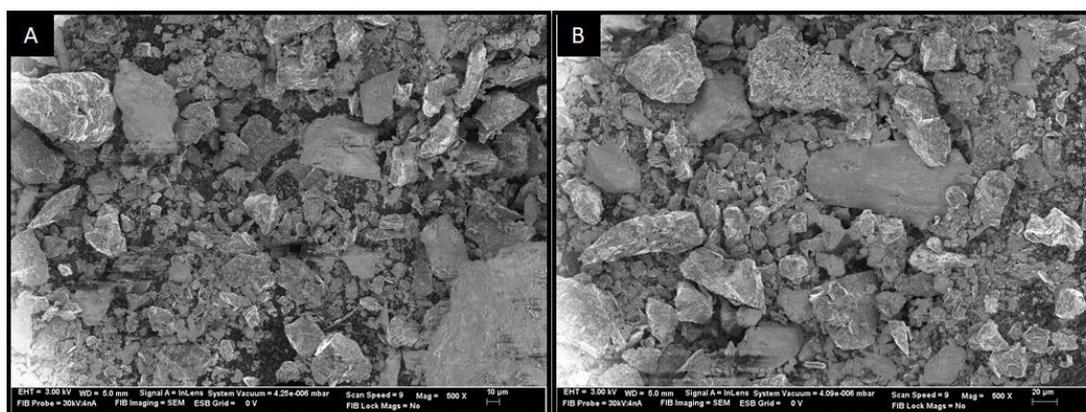


Figura 29. Micrografía de SEM del sulfuro polimetálico.

La técnica EDX muestra la composición elemental del mineral en un área seleccionada a una profundidad mayor a la del XPS (>1000 nm), se observa en la Figura 30 los mapas elementales de Ag, Cu, Pb, Fe y S.

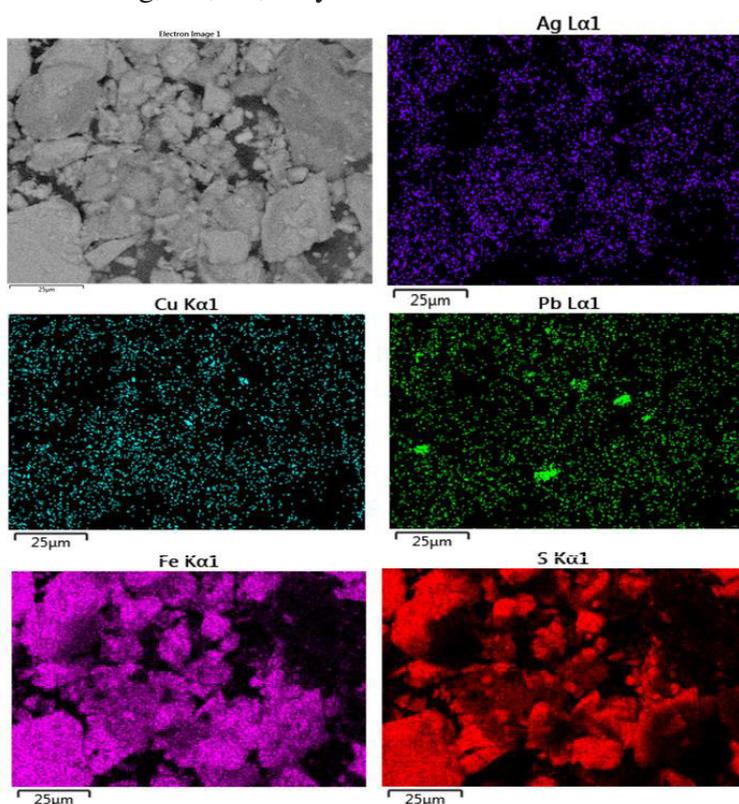


Figura 30. Micrografía de EDX de los elementos Ag, Cu, Pb, Fe y S del sulfuro polimetálico.

Se observa que el Fe y S están más concentradas ya que la muestra es mayormente pirita, asimismo se observa Ag y Cu distribuidas en toda el área, pero en menor cantidad. El Pb muestra puntos más concentrados, estos son provenientes de la galena, uno de los componentes de la muestra.

En base a estos datos se afirma que la muestra mineral tiene una composición compleja y diferentes asociaciones entre minerales, contribuyendo a la refractoriedad de este.

4.1.2.2 Ensayos metalúrgicos

Se realizó la lixiviación del sulfuro polimetálico con una solución básica de cianuro, al igual que con los minerales puros, con el objetivo de determinar el comportamiento metalúrgico, con estos ensayos se obtuvo el comportamiento general de la muestra que está compuesta por diferentes minerales tales como, pirita, covelita, galena, sulfosales de plata y plomo. Según la Figura 31 se tiene una tendencia creciente hasta los 60 minutos de lixiviación, luego se observa una tendencia constante lo que indica que la reacción ha terminado y por lo tanto no se consume más de cianuro, se tiene un máximo de cianuro consumido de 22.85 KgNaCN/Tn de mineral, este valor comparado con el valor teórico (ANEXO 2) indica que hay un exceso de consumo, ya que no solo la Ag reacciona formando un complejo con el cianuro (Reacción 14), sino también el Cu actúa como cianicida (Reacción 15) consumiendo mayor cantidad de CN que la Ag, además de otras reacciones secundarias que interfieren.

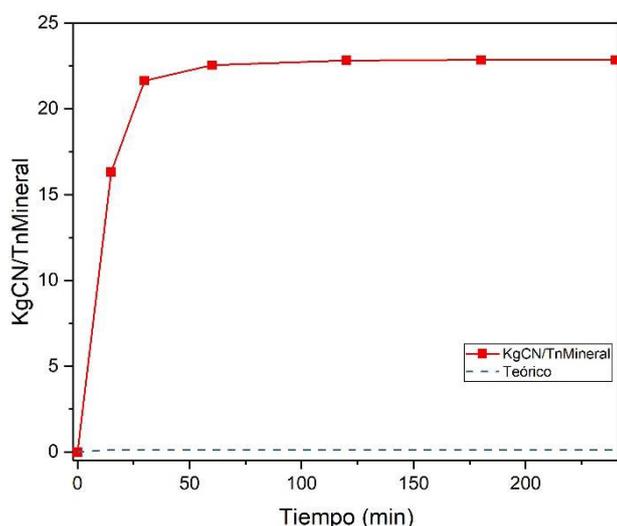


Tabla 9. Kilogramos de cianuro consumidos por tonelada de mineral en función al tiempo.

Tiempo	KgCN/TnMineral
0	0
15	16.33
30	21.64
60	22.55
120	22.82
180	22.85
240	22.85

Figura 31. Gráfica de Kg de cianuro consumido por tonelada de mineral (sulfuro polimetálico) en función al tiempo.

Se midió por absorción atómica la recuperación de Ag y Cu, donde se observa una tendencia creciente dentro de los 60 minutos y luego esta tendencia se vuelve constante y en las siguientes horas indicando que la reacción de complejación ha finalizado. Se tiene un mayor porcentaje de recuperación de Cu siendo el máximo 24.3 %, mientras que en la Ag se tiene como máximo un 21.2 %. Esto demuestra el comportamiento refractario del mineral, donde se obtiene bajas recuperaciones del metal de interés,

además el cobre actúa como un cianicida interfiriendo con la reacción de complejación Ag-CN y además incrementa el consumo de cianuro.

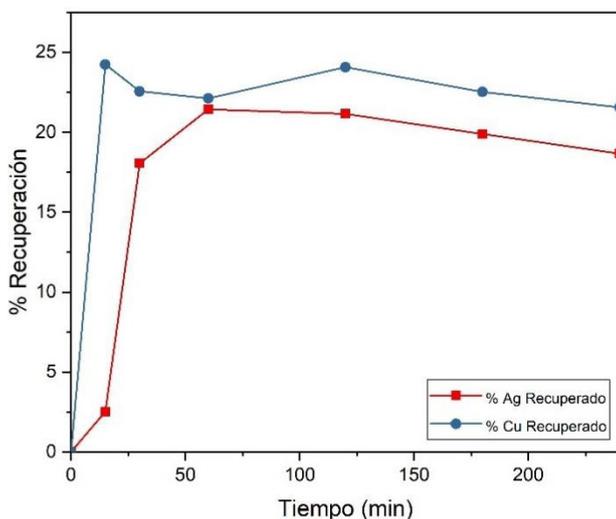


Tabla 10. Porcentaje de Plata y Cobre recuperado en función al tiempo.

Tiempo (min)	% Ag Recuperado	% Cu Recuperado
0	0	0
15	2.53	24.25
30	18.06	22.57
60	21.44	22.12
120	21.15	24.08
180	19.89	22.53
240	18.66	21.56

Figura 32. Gráfica del porcentaje de Ag y Cu recuperado durante la lixiviación del sulfuro polimetálico en función al tiempo.

4.1.2.3 Caracterización del relave durante los ensayos metalúrgicos

Con la finalidad de obtener los cambios en la composición química superficial del sulfuro polimetálico durante la lixiviación, se tomaron muestras a los 30 minutos, 2 horas y 6 horas y se midieron por XPS, obteniendo lo siguiente:

- Muestra lixiviada 30 minutos

Se realizó un barrido multielemental a la muestra del sulfuro polimetálico lixiviado durante 30 minutos, donde se observa que la composición superficial ha variado, especialmente el plomo que aumenta de 0.61% a 13.44% del valor mostrado en la Figura 27 con respecto a la Figura 33.

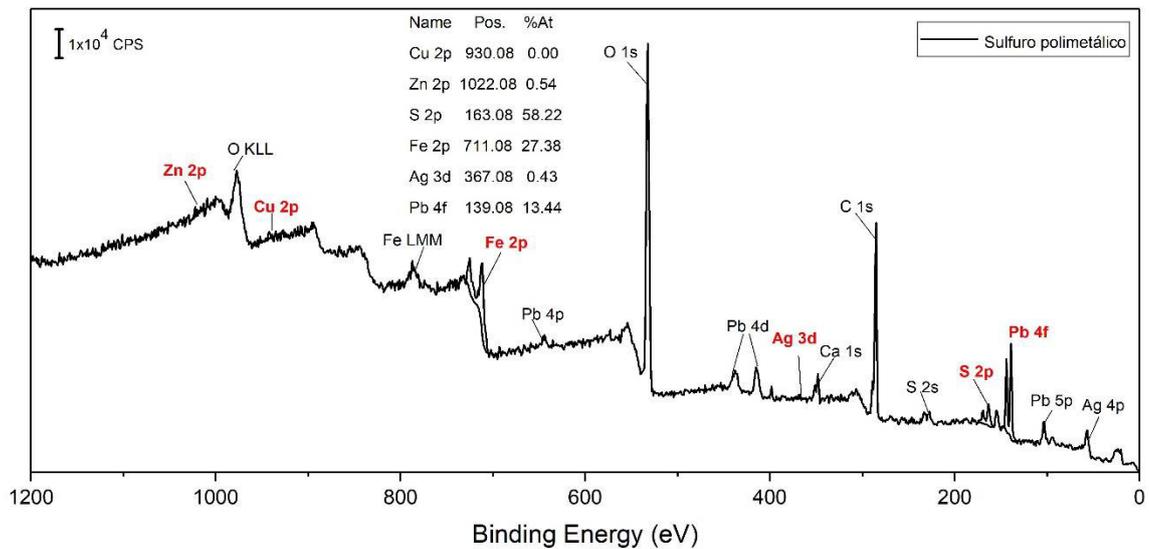


Figura 33. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico después de 30 minutos de lixiviación.

Luego se obtuvieron los espectros de alta resolución donde se observan más claramente los cambios por cada elemento (Figura 34) se tiene para la Ag 3d un pequeño pico a 367.6 eV, este ha disminuido (comparado con la Figura 28) en la superficie del mineral debido a que se extrae plata durante la reacción de lixiviación y esta es extraída primero de la superficie, además se observa que no aparece ningún pico para el cobre indicando que éste se ha extraído en su totalidad de la superficie del mineral). El Fe es uno de los elementos que sufre más cambios en sus estados de oxidación, se observa que el pico del FeS_2 ha disminuido y aparece un pico a 711.2 eV que indica que el Fe se ha oxidado a Fe(III)-O/OH el espectro obtenido comparado con la muestra del mineral puro FeS (Figura. 15) confirma que se han formado óxidos de hierro. La proporción entre el pico del S_2^{2-} y el SO_4^{2-} ha cambiado incrementándose el sulfato y evidenciando la oxidación. En el espectro del Pb se obtiene dos picos para el spin 7/2 a 138.0 eV para el PbO y a 138.7 para el PbSO_4 , es interesante observar que la intensidad del pico del óxido de plomo ha aumentado, mientras que el pico del sulfato de plomo disminuye, lo que indica que la lixiviación disuelve el sulfato de plomo y éste se deposita en la superficie como óxido (Zingg & Hercules, 1978). Para el Zn se tiene un pico de baja intensidad a 1021.76 eV, lo cual indica que está presente en la muestra en poca cantidad después de la lixiviación, este no varía su estado de oxidación y se mantiene en Zn^{+2} .

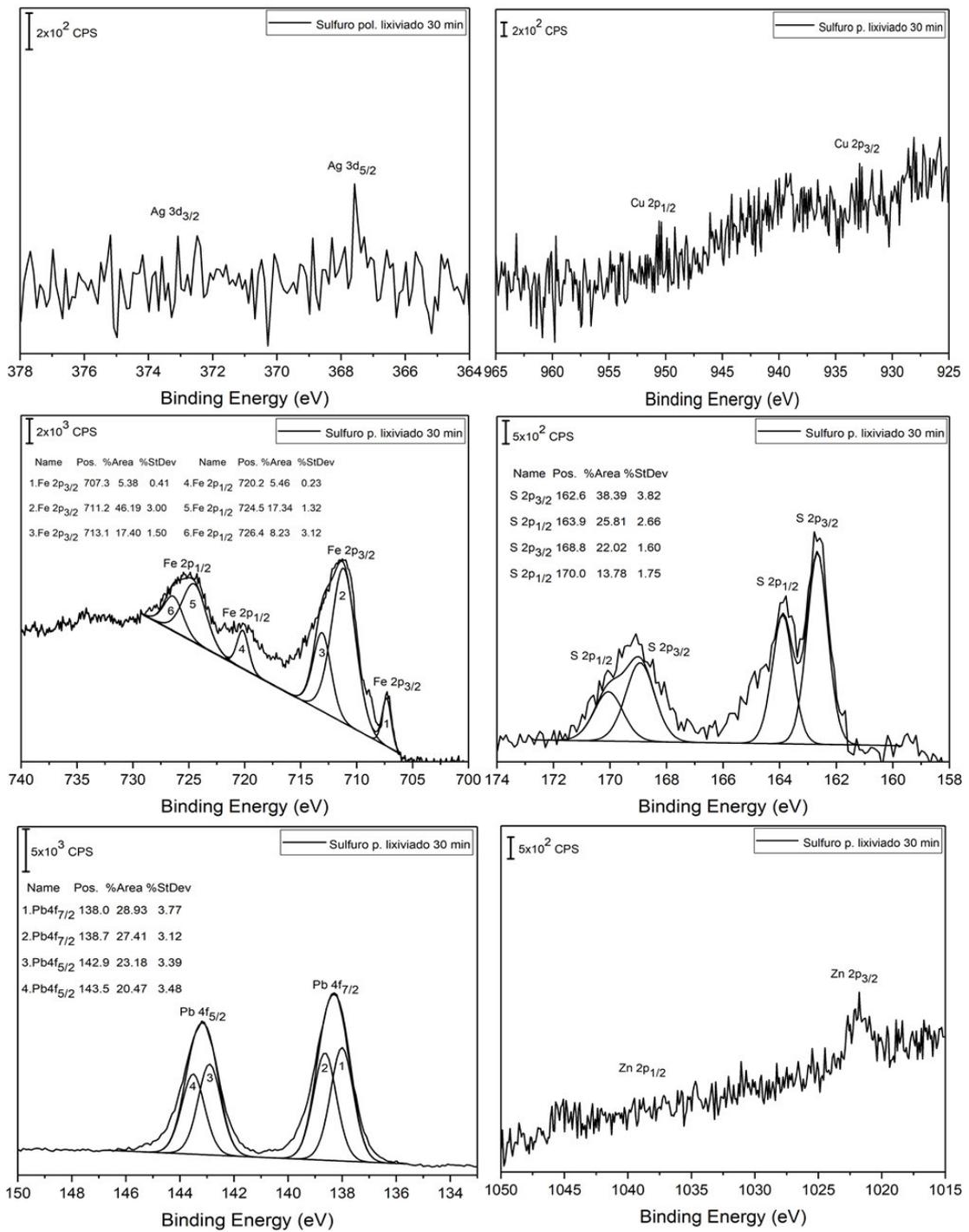


Figura 34. Espectros de alta resolución para la Ag 3d, Cu 2p, Fe 2p, S 2p, Pb 4f y Zn 2p de la muestra de sulfuro polimetálico lixiviada 30 minutos.

- Muestra lixiviada 2 horas

Luego de 2 horas de lixiviación se realizó un barrido multielemental a la muestra del sulfuro polimetálico, donde se observa que la composición superficial ha variado, no se obtienen señales para la Ag y Cu, lo que indica que se ha extraído estos elementos de la superficie del mineral en su totalidad durante 2 horas de lixiviación.

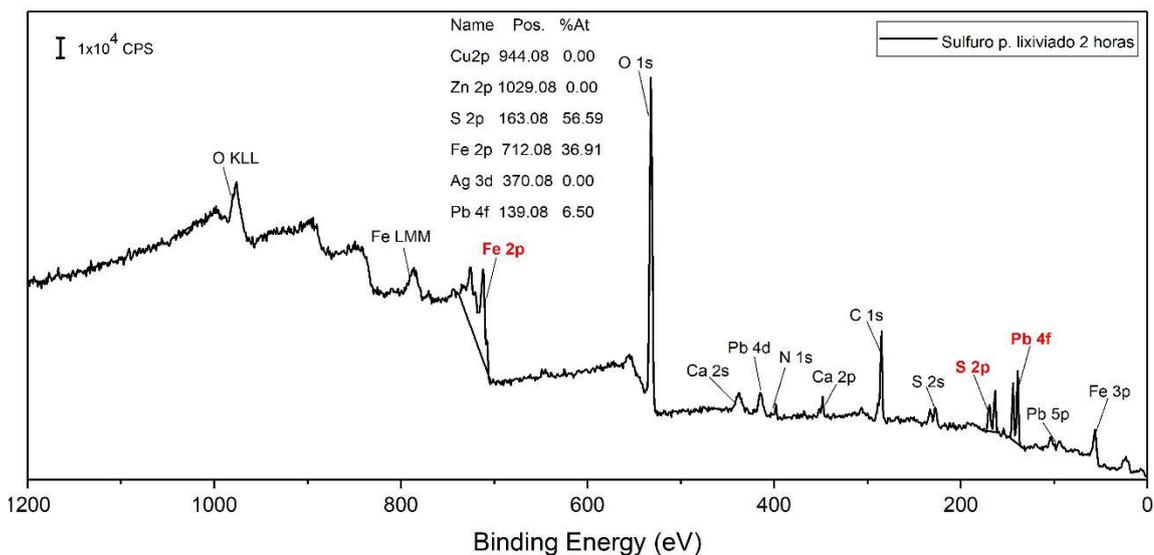


Figura 35. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico después de 2 horas de lixiviación.

En los espectros de alta resolución de la muestra del sulfuro polimetálico, no se obtienen señales para la Ag, el Cu y el Zn, lo que indica que estos han sido removidos de la superficie. En el espectro del Fe 2p se observan 4 picos marcados, que indica la presencia de dos especies de Fe, el pico a 707.3 eV indica la presencia del FeS_2 , mientras que el pico a 711.0 eV indica la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe^{+2} y Fe^{+3} . Para el S 2p se observa que aparece un pico a 162.7 eV que indica la presencia de S^{2-} y el pico a 168.8 eV indica la presencia de SO_4^{2-} . En el espectro del Pb se observa que la posición de los picos para el spin 7/2 mantienen su posición a 138.1 para el PbO eV y a 138.8 eV para el PbSO_4 , se observa que el pico del óxido de plomo se incrementa en la superficie conforme avanza la lixiviación, esto también indica que conforme continua la reacción esta especie no cambia indicando que es estable en las condiciones de lixiviación.

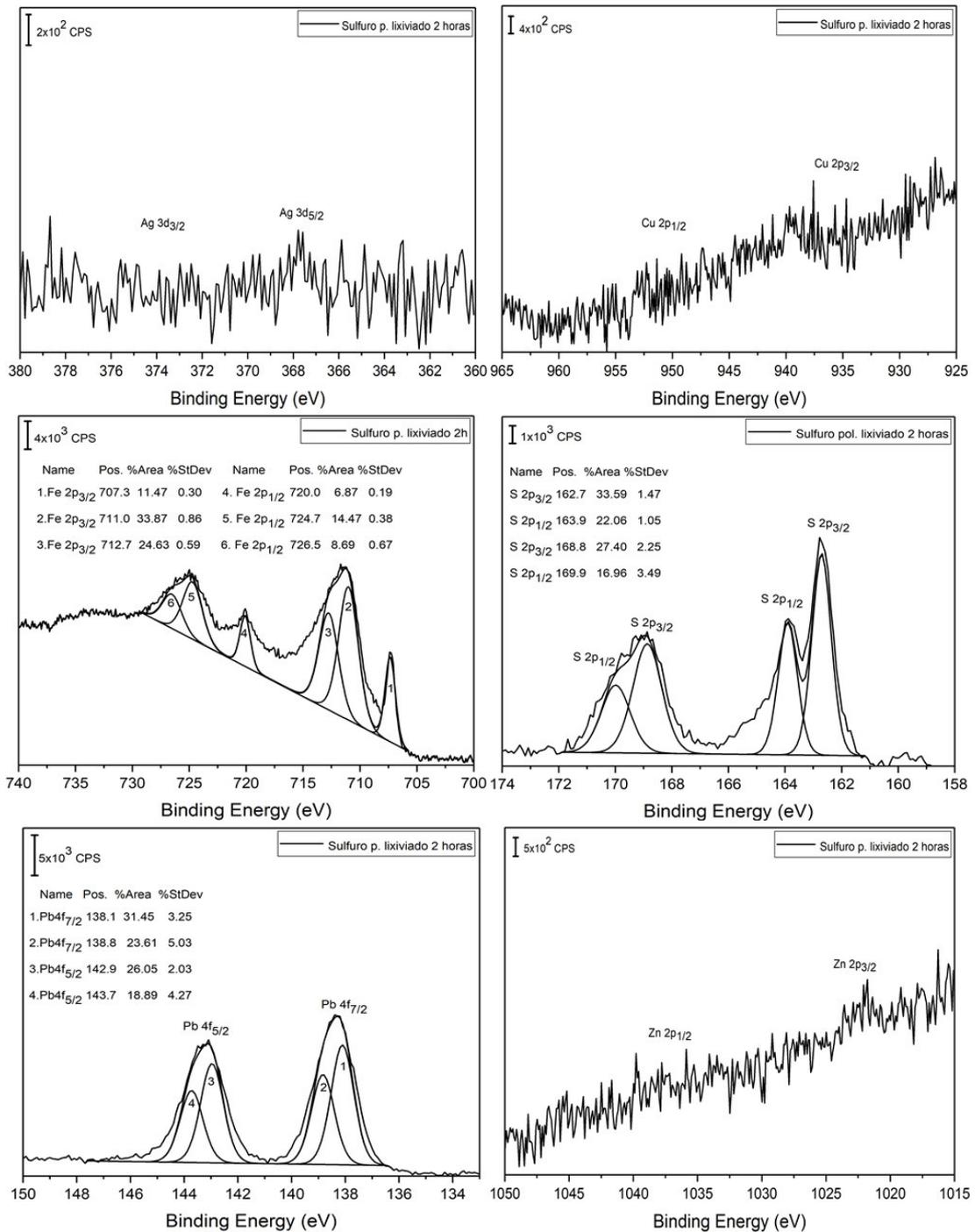


Figura 36. Espectros de alta resolución para la Ag 3d, Cu 2p, Fe 2p, S 2p, Pb 4f y Zn 2p de la muestra de sulfuro polimetálico lixiviada 2 horas.

- Muestra lixiviada 6 horas

Pasadas las 6 horas de lixiviación se hizo un barrido multielemental a la muestra del sulfuro polimetálico, donde se obtuvo que no hay presencia de Cu, Ag, y Zn. Se cuantifican las señales para el Fe 2p, S 2p y Pb 4f, donde se tiene que la proporción entre estos ha variado con respecto al barrido multielemental a las 2 horas de lixiviación. Se confirma nuevamente que la Ag y el Cu son extraídos en los primeros minutos de lixiviación, por lo que no se detecta ninguna señal de estos elementos a las 6 horas.

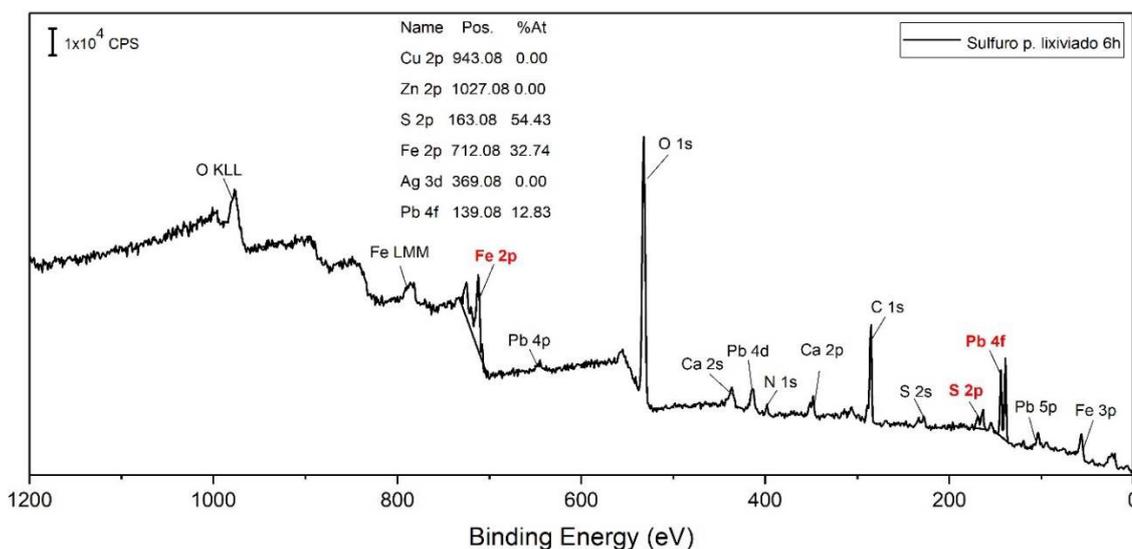


Figura 37. Barrido multielemental del sulfuro polimetálico después de 6 horas de lixiviación.

Luego se obtuvieron los espectros de alta resolución de Fe 2p, donde se observa que aparece un pico a 707.3 eV que indica la presencia del FeS₂, mientras que el pico a 711.2 eV indica la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe al igual que a los 30 min y 2 h de lixiviación, en este caso se observa que el pico de óxidos de hierro a 711.2 eV es aún más marcado indicando la oxidación gradual de la piritita durante la lixiviación. Para el S 2p se observa un pico a 162.7 eV que indica la presencia de S²⁻, otro pico a 168.8 eV indica la presencia de SO₄²⁻. En el espectro del Pb se observa que la posición de los picos para el spin 7/2 mantienen su posición a 138.2 para el PbO eV y a 138.9 eV para el PbSO₄, se observa que el pico del óxido de plomo se incrementa en la superficie aún más conforme avanza la lixiviación se reafirma entonces esta especie oxidada de plomo formada durante la lixiviación y que se readsorbe en la superficie, es estable en las condiciones de lixiviación.

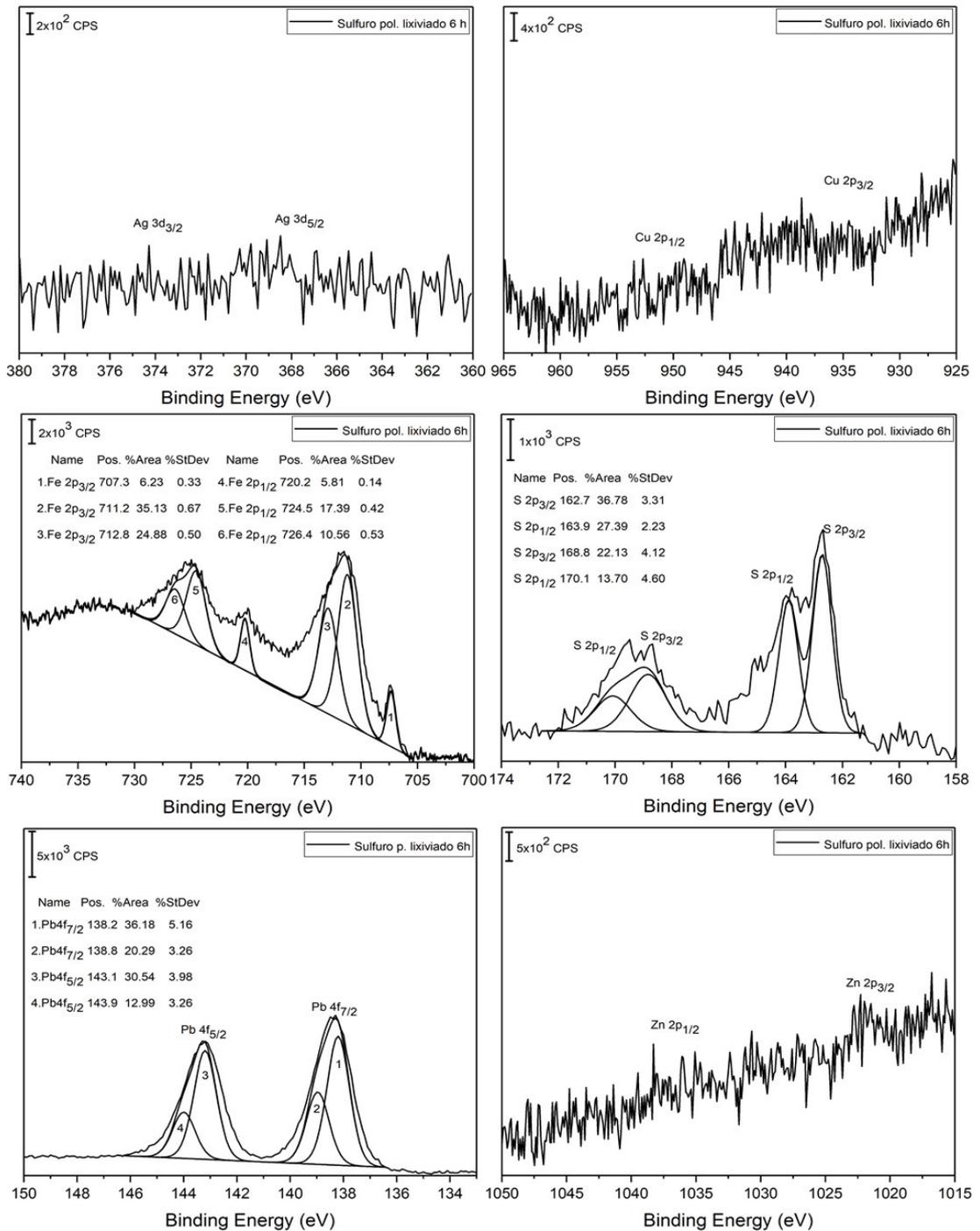


Figura 38. Espectros de alta resolución para la Fe 2p, S 2p y Pb 4f de la muestra de sulfuro polimetálico lixiviada 6 horas.

- Caracterización del relave del sulfuro polimetálico por SEM y EDX (muestra lixiviada 6 horas)

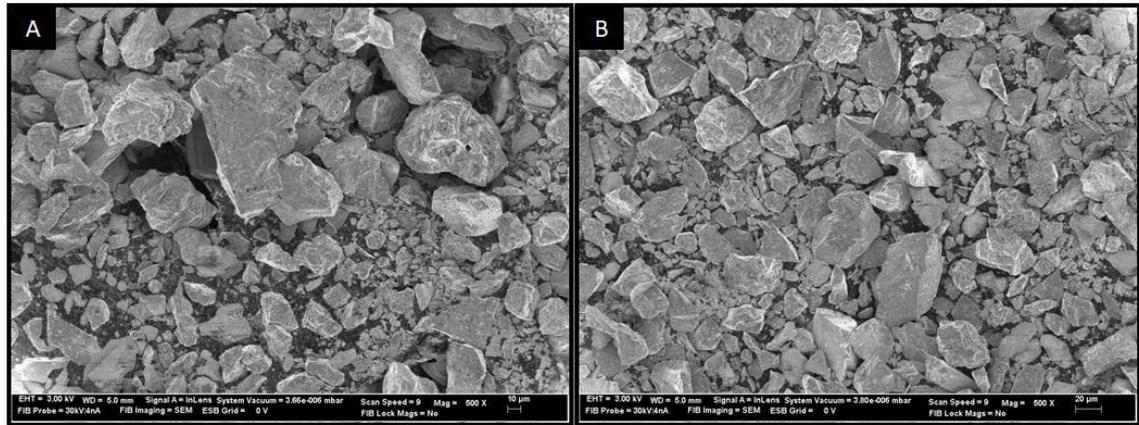


Figura 39. Micrografía de SEM del sulfuro polimetálico después de 6 horas de lixiviación.

En el análisis por SEM se observa que la muestra contiene una mezcla de partículas finas menores a 10 µm y partículas mayores a 20 µm, comparando esta imagen con la Figura 39, se observa que las partículas menores a 10 µm disminuyen después de 6 horas de lixiviación, esto sugiere que dichas partículas son disueltas durante la lixiviación.

El análisis de la muestra por EDX (Figura 40) muestra la distribución elemental después de 6 horas de lixiviación, se observa que están presentes la Ag y el Cu, sin embargo, el análisis por XPS muestra que estos elementos no están presentes en la superficie. Esto es porque el análisis por XPS te da información de la composición en 10 nm de la superficie de la muestra mientras que el EDX te brinda información de hasta >1000 nm, por lo cual se deduce que la Ag y el Cu están encapsulados en las partículas de la muestra. Como se ve en las figuras 37 y 38 la señal del plomo incrementa en la superficie, pudiendo actuar como capa pasivante, lo cual impide que el agente lixivante entre en contacto con la Ag y el Cu por lo tanto estos no pueden ser lixiviados y se obtiene por ello una baja eficiencia de recuperación.

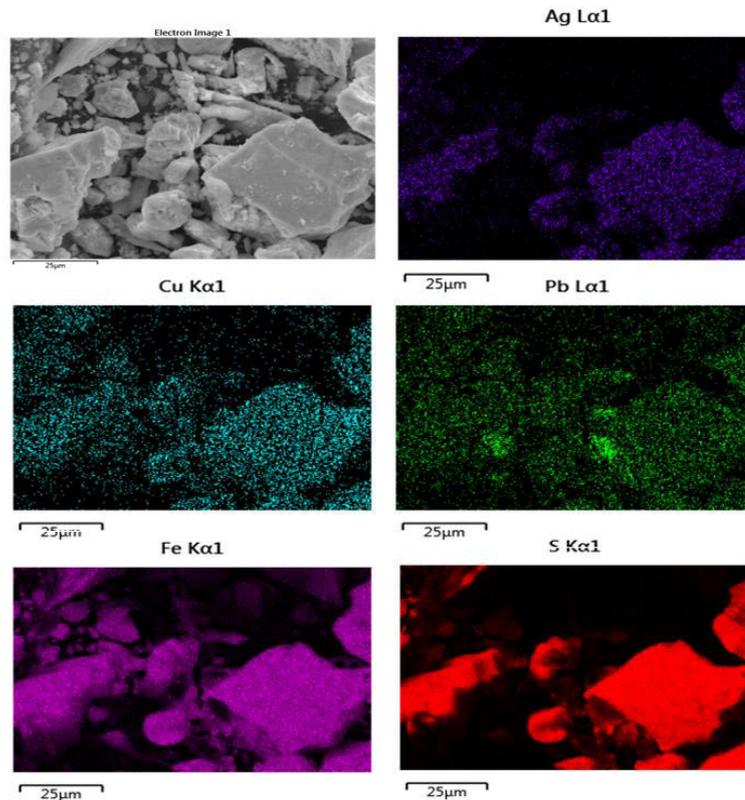


Figura 40. Micrografía de EDX de los elementos Ag, Cu, Pb, Fe y S del sulfuro polimetálico después de 6 horas de lixiviación.

4.2 Ensayos metalúrgicos de las secciones pulidas

Con la finalidad de determinar los cambios que ocurren en cada especie mineral contenida en el sulfuro polimetálico, se prepararon secciones pulidas, donde se evaluaron los cambios en 7 puntos, entre ellos el mineral pirita, covelita, esfalerita, y pirita con inclusiones de plomo.

4.2.1 Caracterización de las secciones pulidas

Esfalerita (sf)

Microscopía de polarización

El primer punto elegido en la sección pulida fue el mineral esfalerita, se observa en la micrografía una superficie homogénea de color gris característico de la esfalerita bajo la luz polarizada. Se puede observar también que la superficie presenta oquedades e inclusiones de color blanco amarillento de pirita.



Figura 41. Micrografía del mineral Esfalerita.

XPS

En este punto se analizaron todos los elementos obtenidos por ICP, de los cuales las señales fueron positivas para el Zn 2p a 1021.9 eV y para el S 2p se obtuvieron dos especies el S_2^{2-} a 161.6 eV y el SO_4^{2-} a 167.9 eV, confirmando que el mineral analizado era la esfalerita ZnS. (la especie de sulfato proviene de la resina).

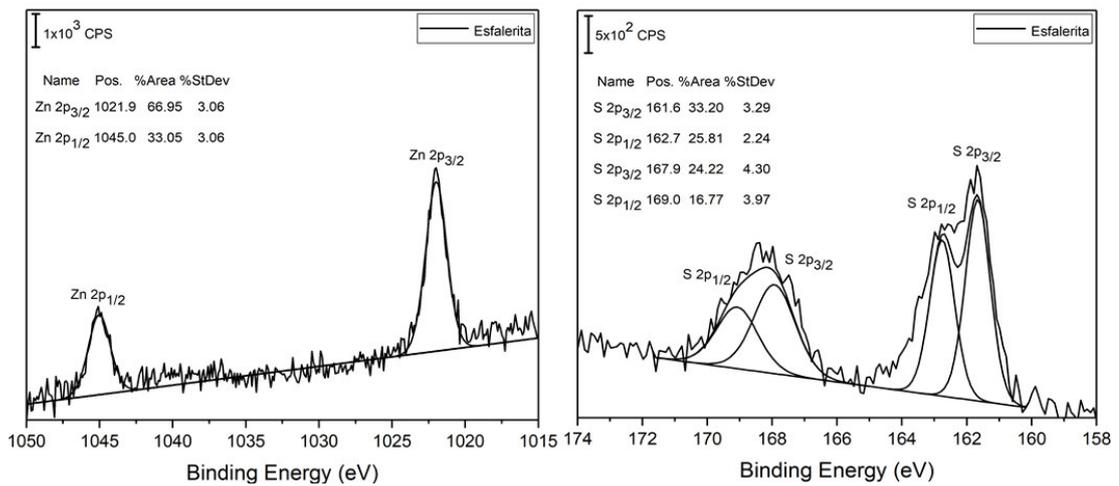


Figura 42. Espectros de alta resolución del mineral Esfalerita.

Pirita (py)

Microscopía de Polarización

En el segundo punto se observa a la pirita, cuyo color característico bajo la luz polarizada es el amarillo. Esta partícula presenta algunas oquedades, sin embargo, el color es uniforme.

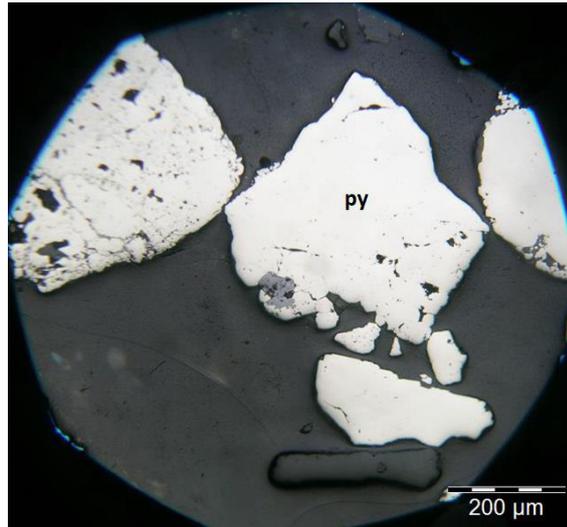


Figura 43. Micrografía del mineral Pirita.

XPS

Las señales obtenidas en este punto fueron para el Fe 2p a 706.8 eV indicando la presencia de Fe^{+2} , y el para el S 2p a 162.0 eV indicando que es el S_2^{2-} , se confirmó de esta manera que el mineral analizado es la pirita FeS_2 .

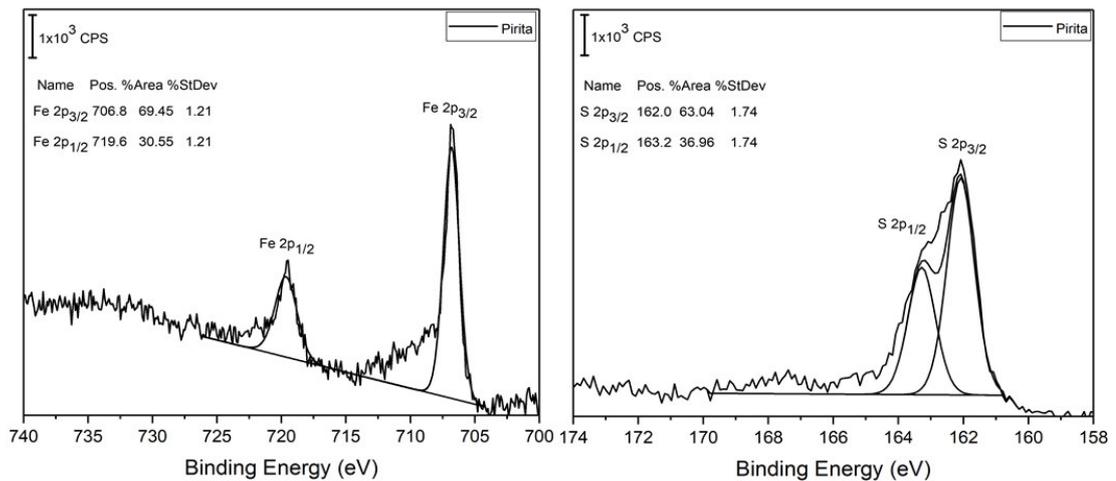


Figura 44. Espectros de alta resolución del mineral Pirita.

Pirita (py)

Microscopía de Polarización

En el tercer punto se observa a la pirita de color característico amarillo, junto a una partícula de ganga o mineral transparente. Se observa que la superficie de la pirita es uniforme y no presenta inclusiones.

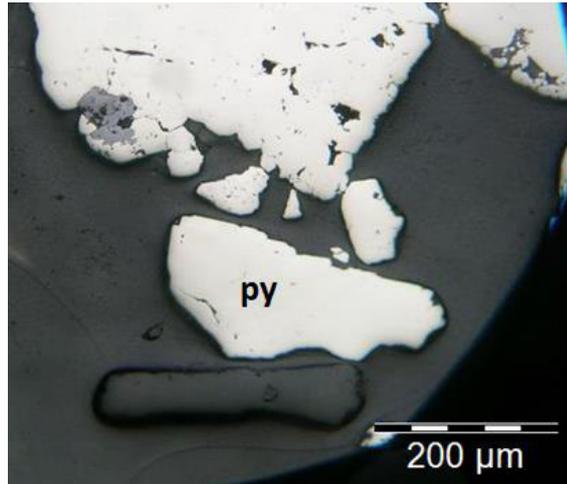


Figura 45. Micrografía del mineral Pirita.

XPS

Las señales obtenidas en este punto fueron para el Fe 2p a 706.8 eV que indica la presencia de Fe^{+2} , y el para el S 2p a 161.9 eV indicando que es el S_2^{2-} , se confirmó de esta manera que el mineral analizado es la pirita FeS_2 .

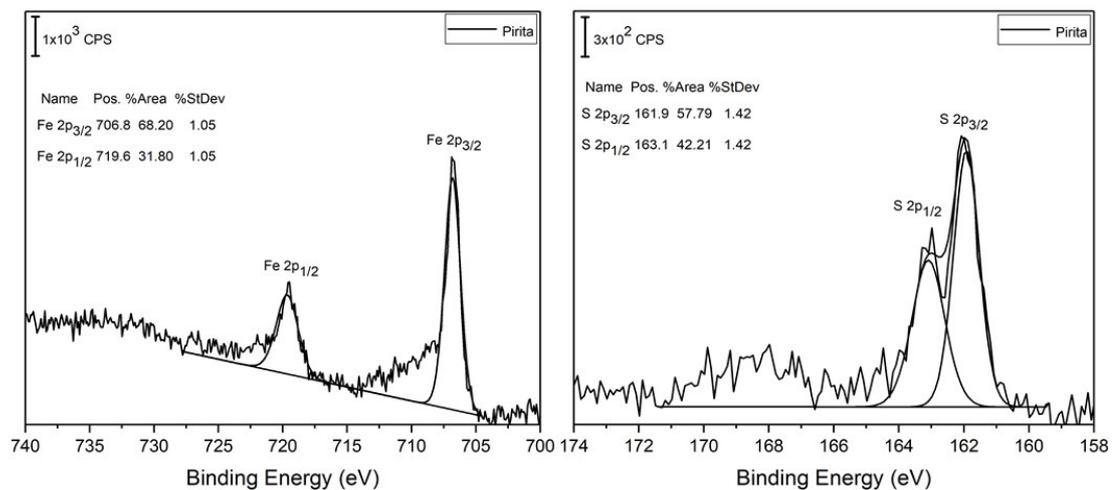


Figura 46. Espectros de alta resolución del mineral Pirita.

Pirita con Galena (py, gn)

Microscopía de Polarización

En este punto, se observa a la pirita de color amarillo con inclusiones grises de galena, se observa que la superficie de la pirita no es uniforme ya que presenta fracturas, por lo cual se puede afirmar que es una pirita recristalizada, es decir una partícula formada por pequeños granos unidos de pirita, entre los cuales se han ido depositando otras sustancias durante su formación, en este caso se deposita el mineral galena.

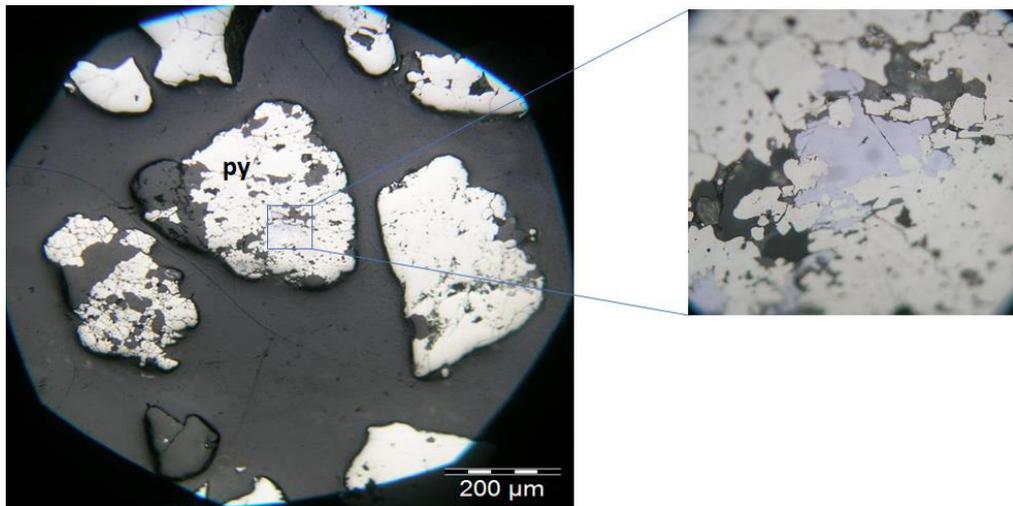


Figura 47. Micrografía del mineral Pirita con Galena.

XPS

Las señales obtenidas en este punto fueron 3, para el Fe 2p a 706.8 eV lo que indica la presencia del Fe^{2+} , para el S 2p a 162.2 eV que indica la presencia de S_2^{2-} , y para el Pb 4f se obtuvieron dos especies el Pb +2 (PbS) a 137.4 eV y Pb +2 (PbSO₄) a 138.6 eV, al igual que las dos señales obtenidas en el mineral puro PbS (Figura 17).

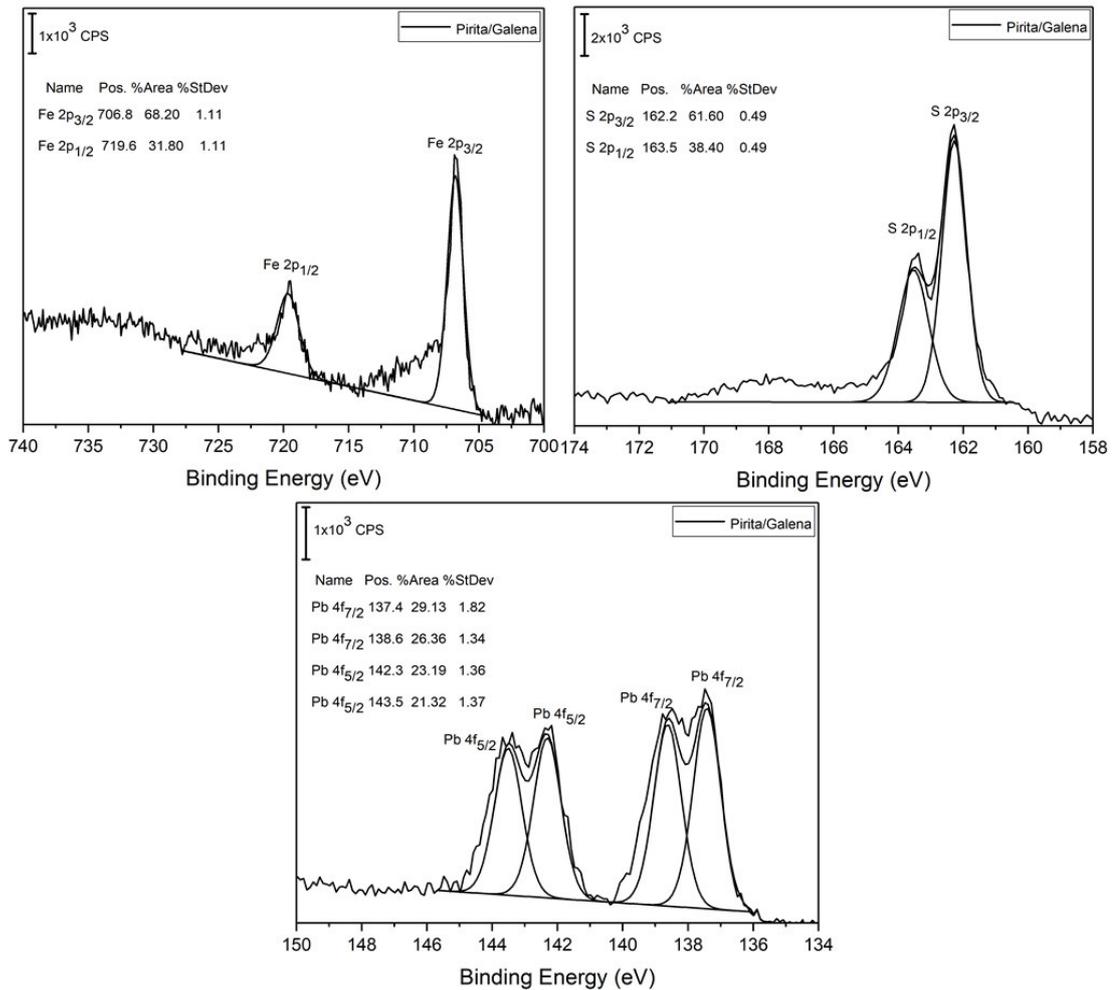


Figura 48. Espectros de alta resolución del mineral Pirita con Galena.

Covelita (cv)

Microscopía de Polarización

En esta micrografía se observa una partícula de covelita, la cual se caracteriza por un color gris con tintes azulados bajo la luz polarizada. Se pueden ver pequeñas inclusiones de color blanco amarillento de pirita.

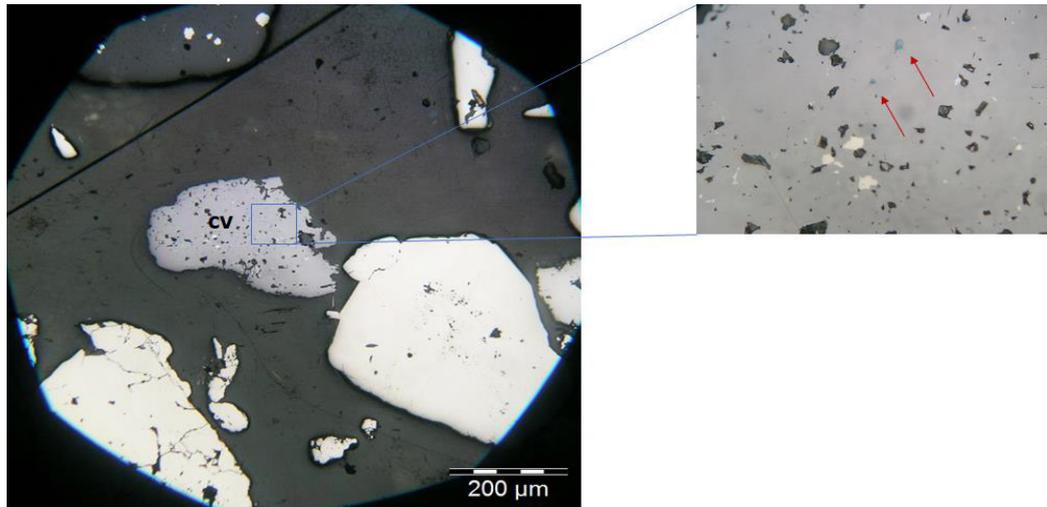


Figura 49. Micrografía del mineral Covellita.

XPS

Se obtuvieron 3 señales en este punto, para el Cu 2p se obtuvo un pico a 931.9 eV que indica la presencia de Cu^{+2} , en el espectro del S 2p se obtuvo dos especies el S_2^{2-} a 162.0 eV, y el SO_4^{2-} a 168.3 eV. También se obtuvo una señal de poca intensidad para el Fe 2p a 706.9 eV que proviene de las pequeñas inclusiones de pirita.

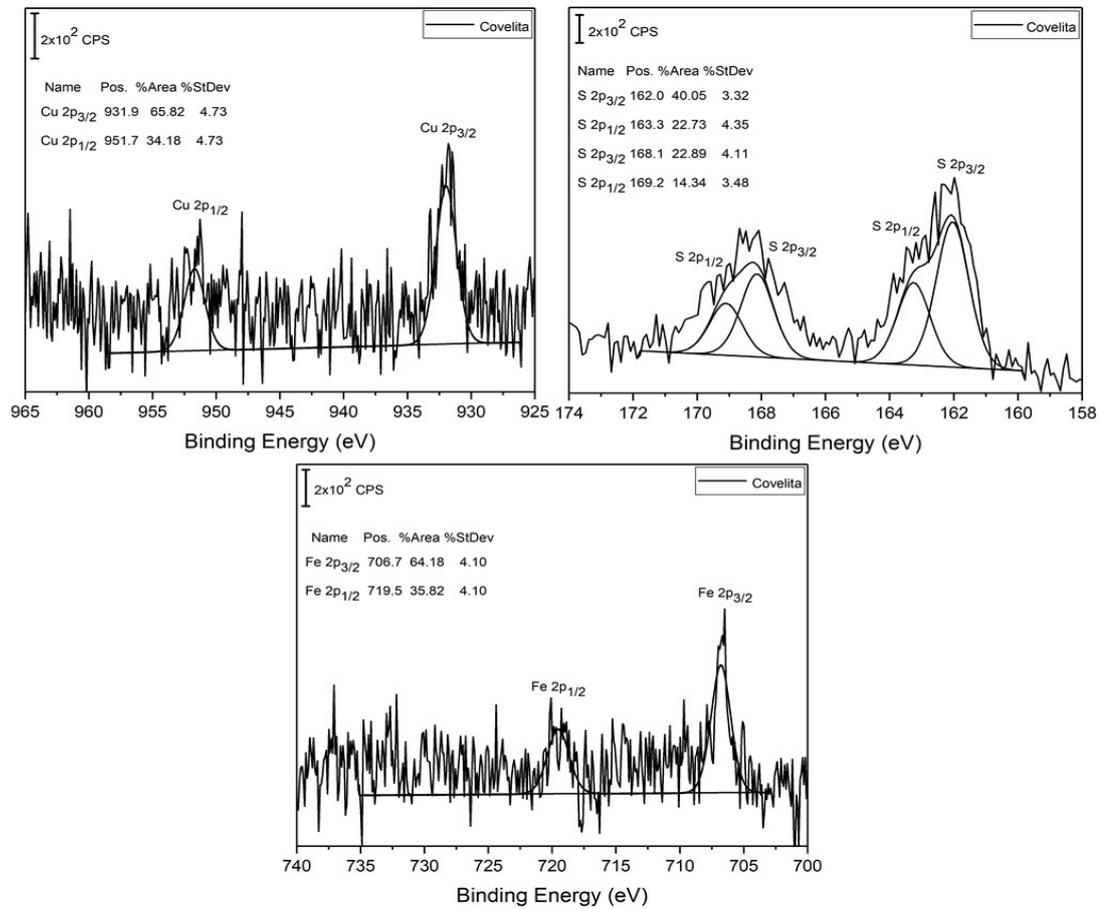


Figura 50. Espectros de alta resolución del mineral Covellita.

Pirita con galena (py, gn)

Microscopía de Polarización

Al igual que en la Figura 47 (pirita con galena), se observa en este punto a la pirita de color amarillo con inclusiones grises de galena, la pirita no es uniforme y presenta fracturas entre éstas hay un intercrecimiento del mineral galena, por lo cual se afirma que es una pirita recrystalizada.

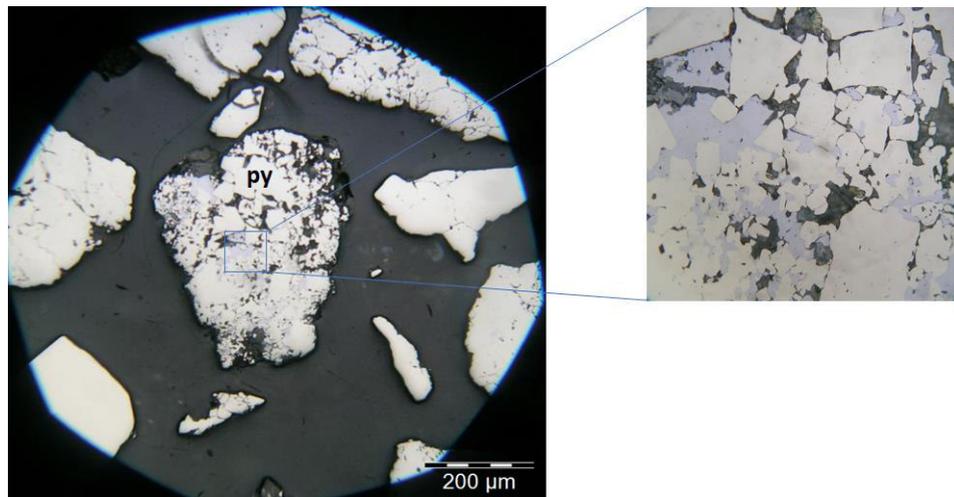


Figura 51. Micrografía del mineral Pirita con Galena.

XPS

Las señales obtenidas en este punto fueron 3, para el Fe 2p a 706.9 eV lo que indica la presencia del Fe^{2+} que es la señal de la pirita, para el S 2p a 162.2 eV que indica la presencia de S_2^{2-} , y para el Pb 4f se obtuvieron dos especies el Pb^{+2} (PbS) a 137.4 eV y Pb^{+2} (PbSO_4) a 138.8 eV. al igual que las dos señales obtenidas en el mineral puro PbS (Figura 17).

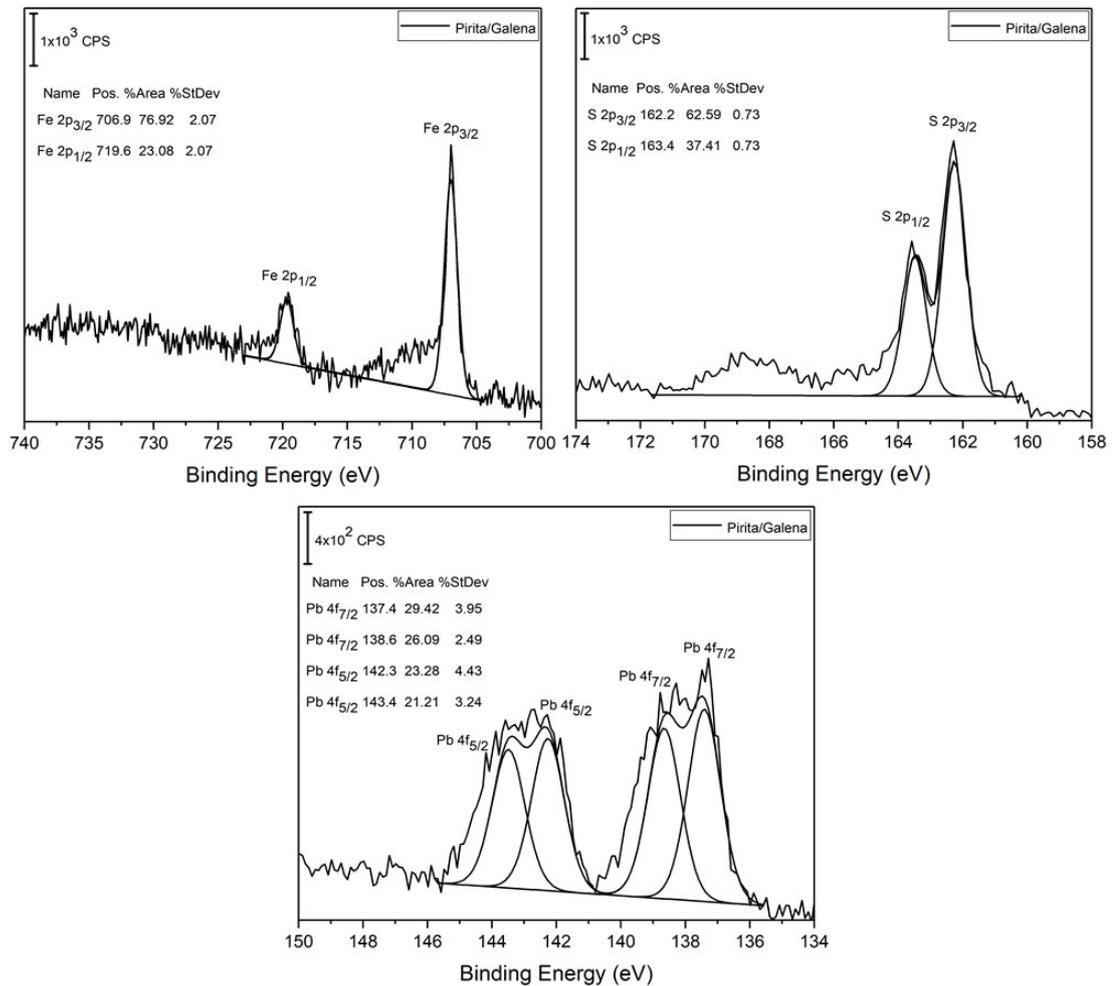


Figura 52. Espectros de alta resolución del mineral pirita con Galena.

Covelita (cv)

Microscopía de Polarización

En esta micrografía se observa una partícula del mineral covelita, el color característico de este mineral es gris con tintes azulados bajo la luz polarizada. Se observa también que la superficie presenta oquedades, pero el color es uniforme.

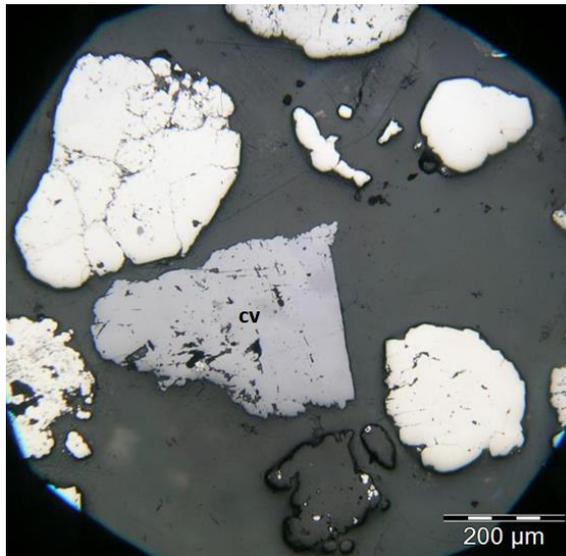


Figura 53. Micrografía del mineral Covellita.

XPS

En este punto se obtuvo una señal para el Cu 2p a 932.0 eV, y para el S 2p se obtuvo un pico a 161.7 eV que indica la presencia de S^{2-} y otro pico a 168.1 eV para el SO_4^{2-} , se confirma de esta manera que el mineral analizado es la covellita.

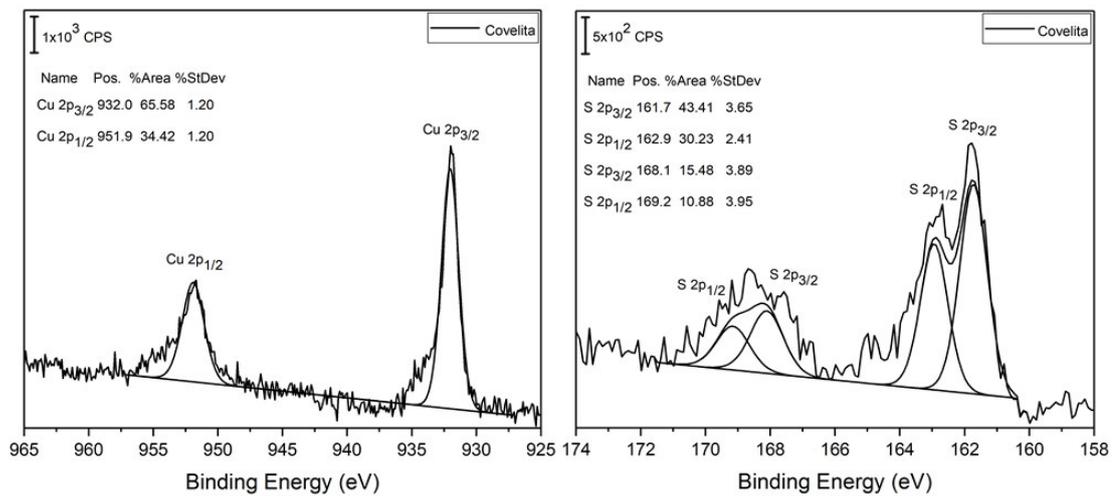


Figura 54. Espectros de alta resolución del mineral Covellita.

4.2.2 Caracterización durante los ensayos metalúrgicos

Esfalerita (sf)

Microscopia de Polarización

Luego de 6 horas de lixiviación se analizó el punto el mineral esfalerita con el microscopio de polarización, donde se observaron los cambios en la textura del mineral, se observa que la superficie ha perdido uniformidad debido a la aparición de pátinas de color gris con efecto tornasol.

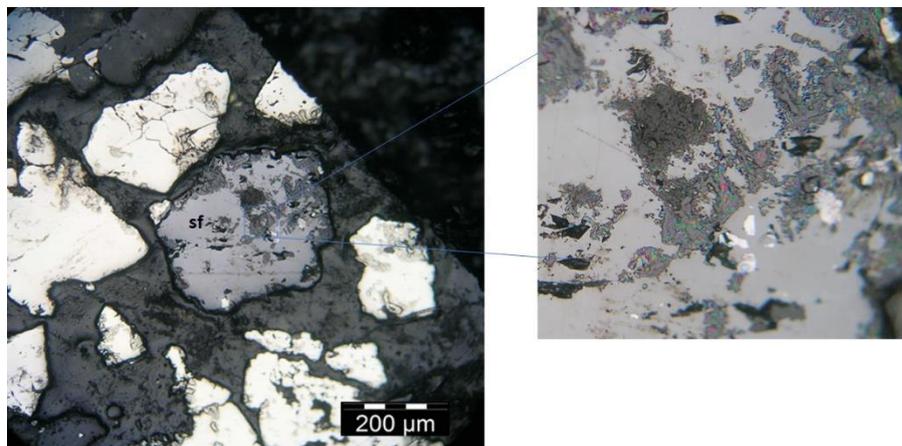


Figura 55. Micrografía del mineral Esfalerita después de 6 horas de lixiviación.

XPS

Se analizó por XPS los cambios ocurridos en la composición superficial durante el tiempo de lixiviación de 0.5, 2 y 6 horas.

Según esta técnica, se observa que antes de la lixiviación y luego de 30 minutos de lixiviación la posición del pico del Zn se mantiene en 1021.9 eV, sin embargo, luego de dos horas de lixiviación la posición del pico cambia ligeramente a 1022.1 eV también se observa que la intensidad del Zn aumenta luego de media hora de lixiviación hasta las 6 horas. Inicialmente este punto no tiene plomo, sin embargo, luego de media hora de lixiviación se tiene un pico para el Pb 4f a 138.1 eV, el cual está superpuesto con el Zn 3s a 139.7 eV, se ve que conforme pasa el tiempo incrementa la intensidad de plomo en esta posición 138.6 eV, esto es debido a la readsorción de plomo en la superficie del mineral. Se observa que el S 2p inicialmente tiene un pico a 161.6 eV y este se mantiene hasta los 30 minutos de lixiviación, luego este pico cambia ligeramente a 161.8 eV.

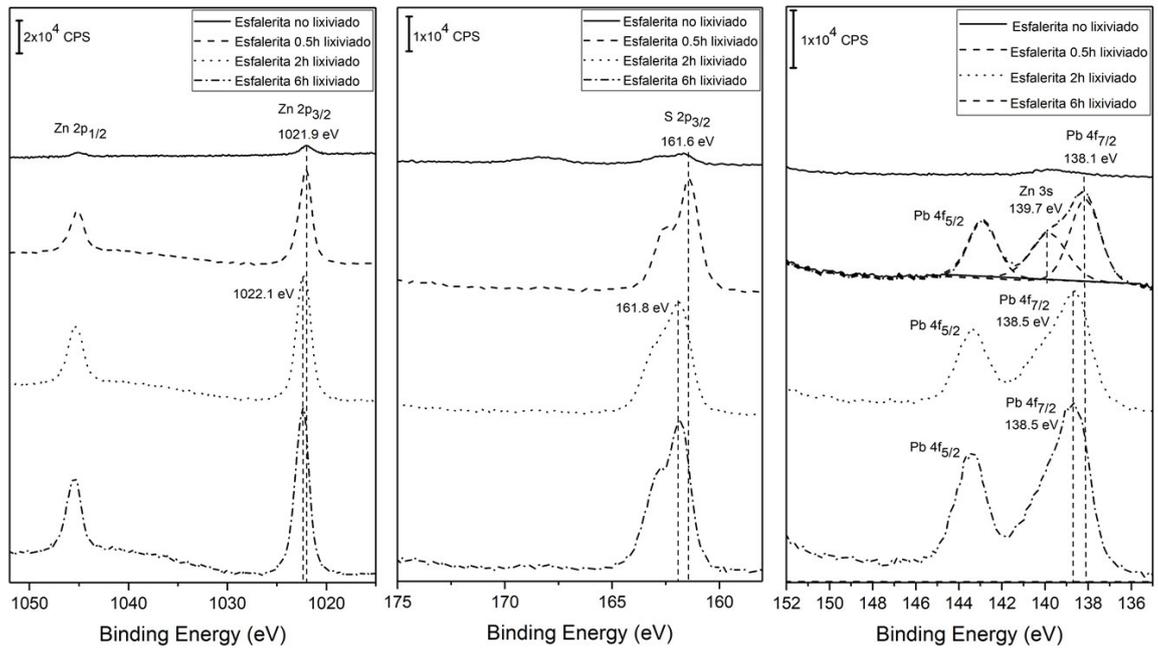


Figura 56. Espectros de alta resolución del Zn 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Esfalerita.

Pirita (py)

Microscopía de Polarización

Después de 6 horas de lixiviación se analizó a la pirita por microscopía de polarización, se observa en la micrografía que la superficie de la pirita, al igual que el punto anterior ha perdido uniformidad y se ha formado sobre la superficie pátinas que bien puede indicar la readsorción de una especie que se forma durante la lixiviación.

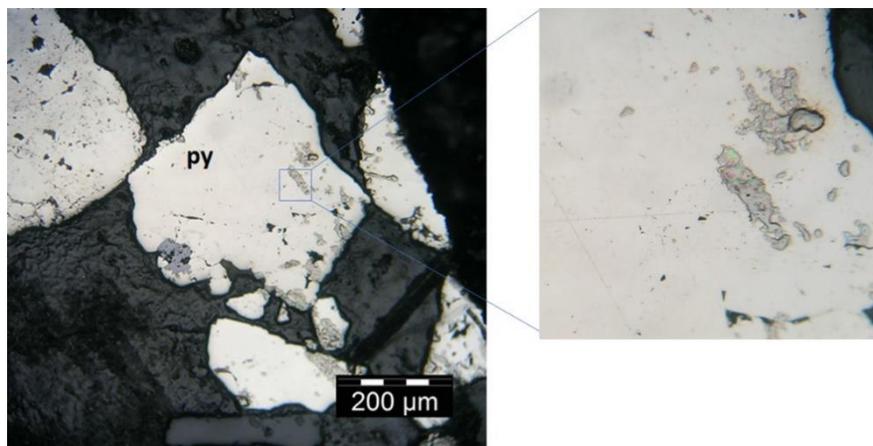


Figura 57. Micrografía del mineral Pirita después de 6 horas de lixiviación.

XPS

En este punto se observan los cambios en el Fe, S y Pb en la superficie del mineral pirita, inicialmente se tiene para el Fe un pico a 706.8 eV correspondiente al Fe^{+2} de la pirita, luego de 30 minutos de lixiviación se observa que aparece un pico a 710,8 eV que indica que el hierro está presente formando óxidos de Fe II/III-O/OH, se ve que este pico se va acentuando a las 2 y 6 horas de lixiviación, lo que indica que la lixiviación oxida a la pirita de forma gradual. En el S se observa un pico en 161.9 eV que indica la presencia de S_2^{2-} no se observa ningún pico para sulfatos. Al igual que el punto anterior inicialmente este punto no tiene plomo, sin embargo, luego de 30 minutos de lixiviación se tiene la aparición de plomo en la superficie a 138.2 eV, indicando que se readsorbe en la superficie de este mineral durante la lixiviación, la posición del pico indica que es un óxido/tiosulfato de plomo, se observa que la intensidad aumenta a las 2 y 6 horas de lixiviación.

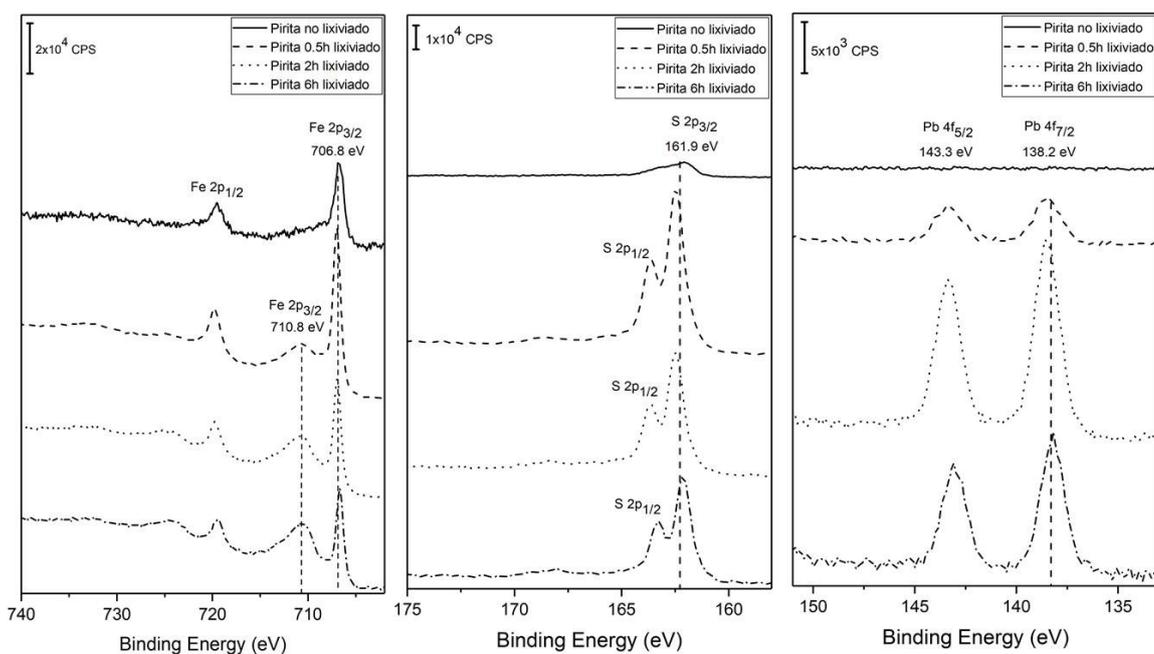


Figura 58. Espectros de alta resolución del Fe 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita durante la lixiviación.

Pirita (py)

Microscopia de Polarización

Después de 6 horas de lixiviación se analizó al segundo punto de pirita por microscopía de polarización, en este punto también se observa que la superficie está cubierta en algunas zonas por una pátina tornasol.

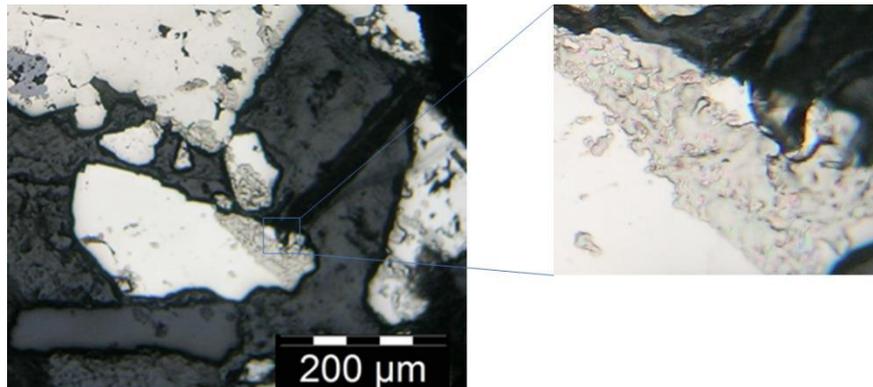


Figura 59. Micrografía del mineral Pirita después de 6 horas de lixiviación.

XPS

En este punto se observan los cambios en el Fe, S y Pb en la superficie del mineral, inicialmente se tiene para el Fe un pico a 706.8 eV correspondiente al Fe^{+2} de la pirita, después de la lixiviación se observa que aparece un pico a 710.7 eV que indica que el hierro se ha oxidado y está formando compuestos como Fe II/III–O/OH. En el S se observa un pico en 161.9 eV que indica la presencia de S_2^{2-} , este pico mantiene su posición antes y después de la lixiviación. En este punto aparece un poco para el Pb de baja intensidad a los 30 minutos a 138.1 eV, la intensidad aumenta en la superficie a partir de las 2 horas de lixiviación y se mantiene en la misma posición. La posición indica que se trata de una especie oxidada de plomo, como en los puntos anteriores.

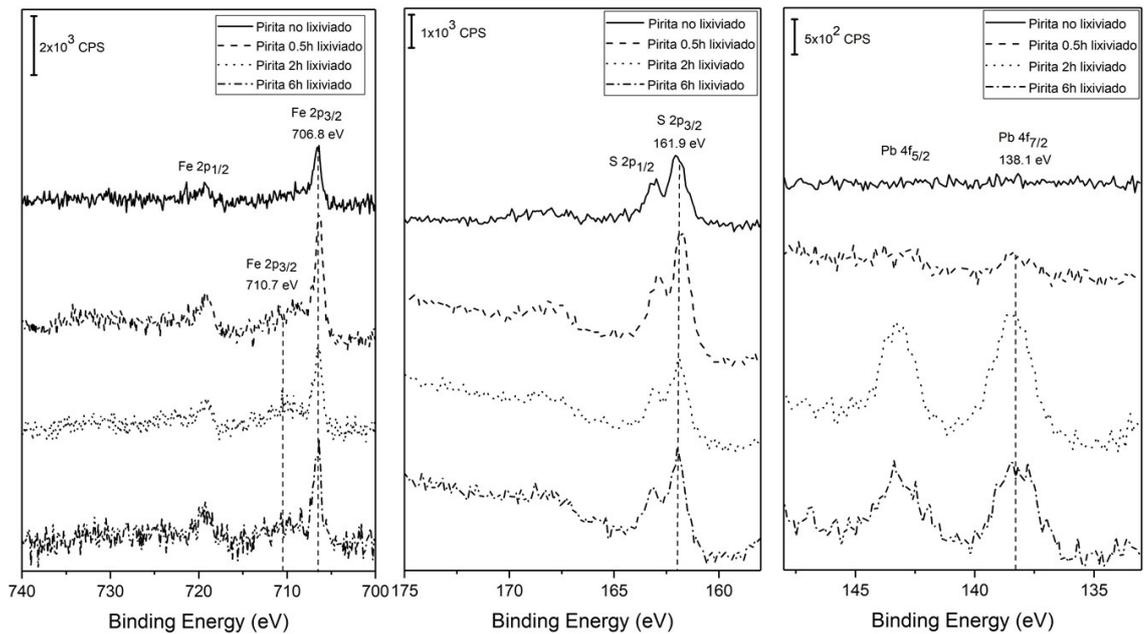


Figura 60. Espectros de alta resolución del Fe 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita durante la lixiviación.

Pirita con Galena (py, gn)

Microscopía de Polarización

Se analizó el segundo punto de pirita con inclusiones de galena después de 6 horas de lixiviación, en este punto no se observan cambios notables en la micrografía, sin embargo, la información obtenida con el XPS se observan cambios, estos no pudieron ser detectados en este punto por el microscopio de polarización.

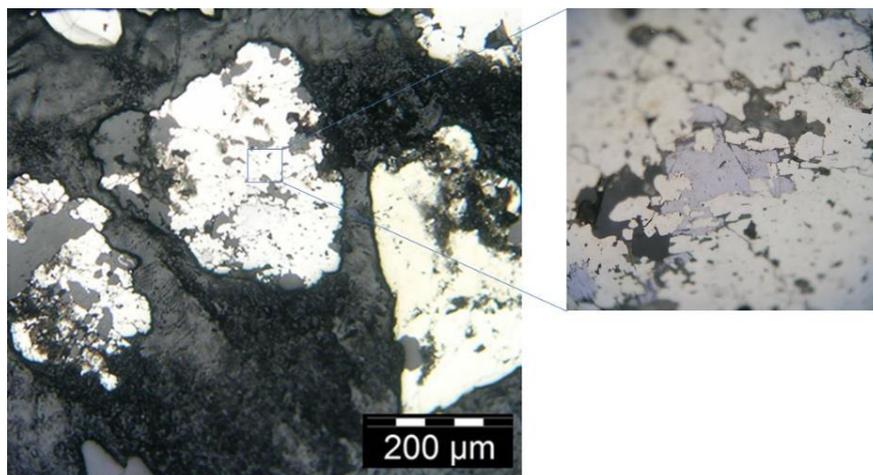


Figura 61. Micrografía del mineral pirita después de 6 horas de lixiviación.

XPS

En este punto se observan los cambios en el Fe, S y Pb en la superficie del mineral, inicialmente se tiene para el Fe un pico a 706.8 eV correspondiente al Fe^{+2} de la pirita, después de la lixiviación se observa que aparece un pico a 710.8 eV que indica que el hierro se ha oxidado y está formando especies como Fe II/III-O/OH. En el espectro del S 2p se observa un pico a 162.2 eV que indica la presencia de S_2^{2-} que proviene de la pirita. En este punto se tiene inicialmente plomo formando dos especies con estado de oxidación +2 provenientes del mineral galena, los picos están ubicados a 137.4 eV que indica la especie PbS y a 138.6 eV de la especie PbSO_4 , después de 30 minutos de lixiviación se observa un solo pico indicando la formación de una nueva especie de plomo en la posición 138.1 eV, esta especie es diferente a la del sulfuro o sulfato de plomo, y la posición indica una especie oxidada por lo que el plomo se readsorbe en la superficie como $\text{PbO/S}_2\text{O}_3$, esta especie permanece en la superficie hasta las 6 horas de lixiviación, indicando que es estable en estas condiciones.

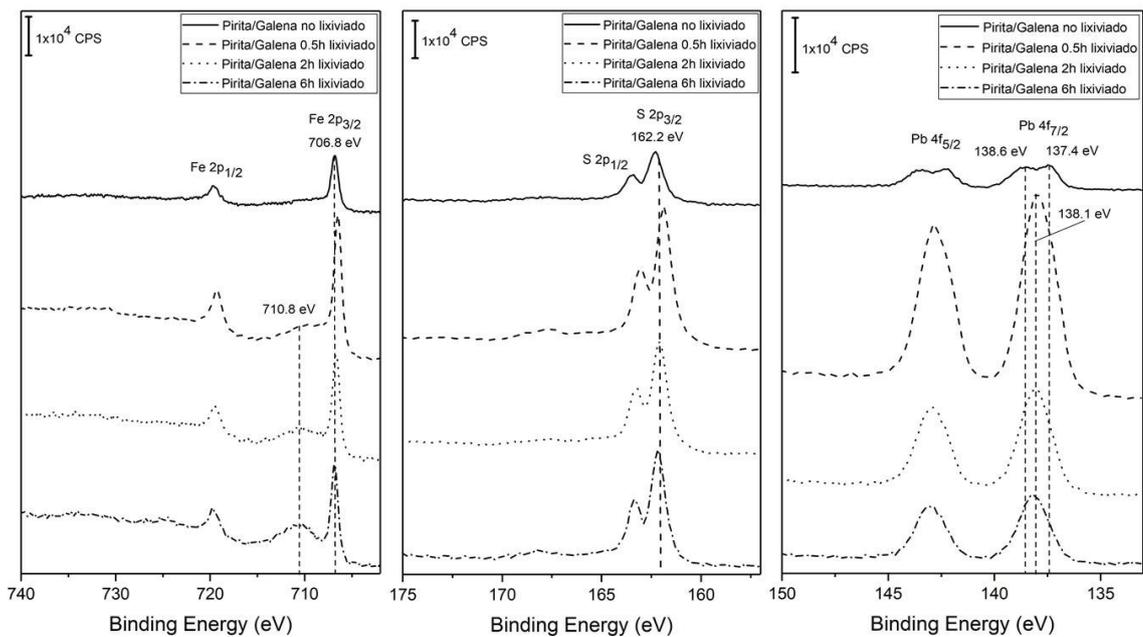


Figura 62. Espectros de alta resolución del Fe 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita con Galena durante la lixiviación.

Covelita (cv)

Microscopía de Polarización

En este punto se observa al mineral covelita después de 6 horas de lixiviación, el color en la superficie de este mineral ha cambiado de gris a marrón en ciertas zonas como se ve en la micrografía, además se observa que en la superficie también ha habido la formación de una pátina tornasol, indicando que se readsorbe una especie en la superficie del mineral que se ha formado durante la lixiviación.

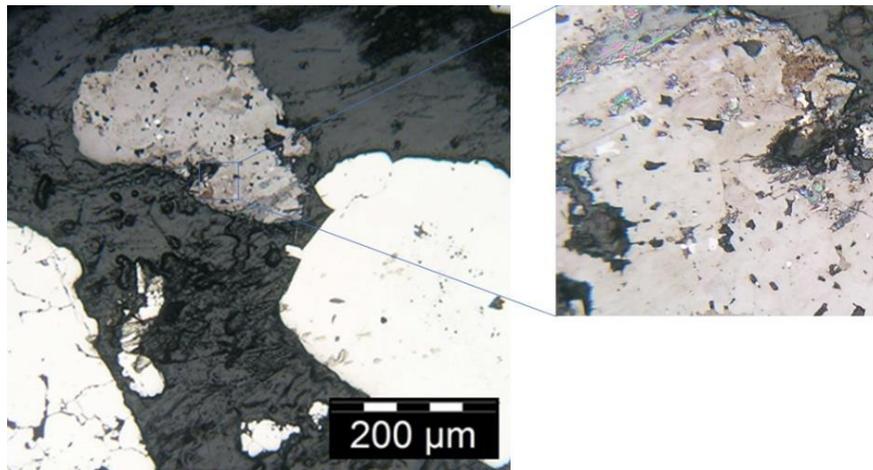


Figura 63. Micrografía del mineral Covelita después de 6 horas de lixiviación.

XPS

En este punto se observa que el cobre mantiene la posición del pico a 931.9 eV, pero varía en intensidad aumentando a la media hora y disminuyendo a las 2 horas esto probablemente es debido a que se enfocó en diferentes zonas del mineral al momento de realizar el análisis por XPS, ya que lo mismo sucede la para el espectro del S y del Pb. En el S se tiene un pico a 162.0 eV que indica la presencia de S^{2-} . El espectro del Pb muestra dos picos a 138.0 eV y a 142.4 eV, estos cumplen con la posición del Pb en el spin $7/2$ y $5/2$, sin embargo, no se cumple con el ratio teórico de los picos 1:3 del plomo. Lo que indica que en la covelita la readsorción del plomo es diferente a la de los demás minerales presentes en la muestra. Por la posición del pico se indica que es una especie oxidada de plomo.

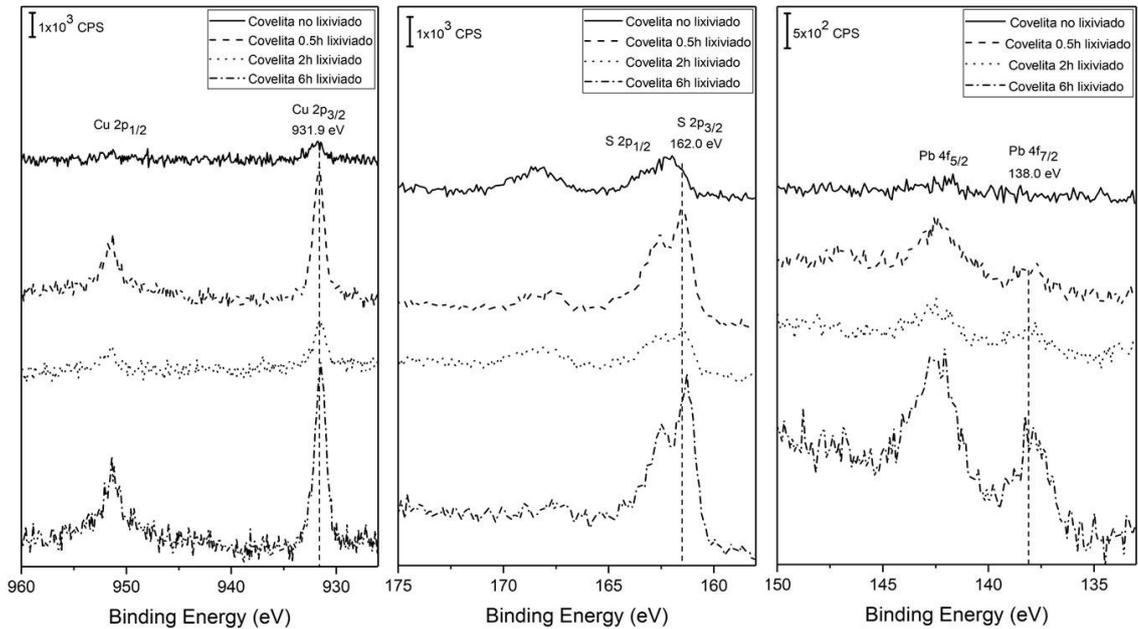


Figura 64.. Espectros de alta resolución del Cu 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Covellita durante la lixiviación.

- **Pirita con Galena (py, gn)**

Microscopía de Polarización

En este punto se observa que parte del mineral ha desaparecido, especialmente las zonas donde se encontraban las inclusiones del mineral galena, se observa también que las inclusiones de plomo que han quedado han cambiado de color de plomo a tornasol, este mismo color se observa en la superficie de los otros minerales por lo que se podría decir que se trata de la especie oxidada de plomo que se forma durante la lixiviación.

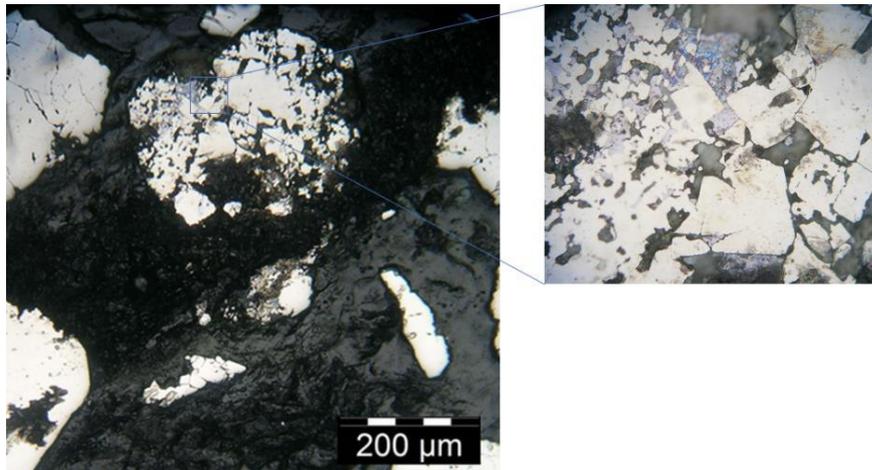


Figura 65. Micrografía del mineral Pirita con Galena después de 6 horas de lixiviación.

XPS

En este punto, debido a que parte del mineral había desaparecido se tomaron mediciones de áreas diferentes, pero de la misma partícula mineral del mineral a partir de las 2 horas, es por ello que se ve las variaciones en intensidad para el Fe y el S. En el Fe se tiene inicialmente un pico correspondiente al Fe^{+2} de la pirita en la posición 706.9 eV, y a las 6 horas de lixiviación aparece un pico a 710.8 eV indicando que la pirita se ha oxidado y forma especies como Fe II/III-O/OH. En el espectro del S 2p aparece un pico a 162.2 eV que indica la presencia de S_2^{2-} y una pequeña cantidad de SO_4^{2-} que es componente de la resina. Se observa que el plomo proveniente de las inclusiones del mineral galena inicialmente tiene dos estados de oxidación para el PbS a 137.2 eV y para el PbSO_4 a 138.6 eV, después de la lixiviación aparece un solo pico a 138.2 eV que indica la formación de una nueva especie de plomo $\text{PbO/S}_2\text{O}_3$ que se forma durante la lixiviación y se deposita en la superficie del mineral.

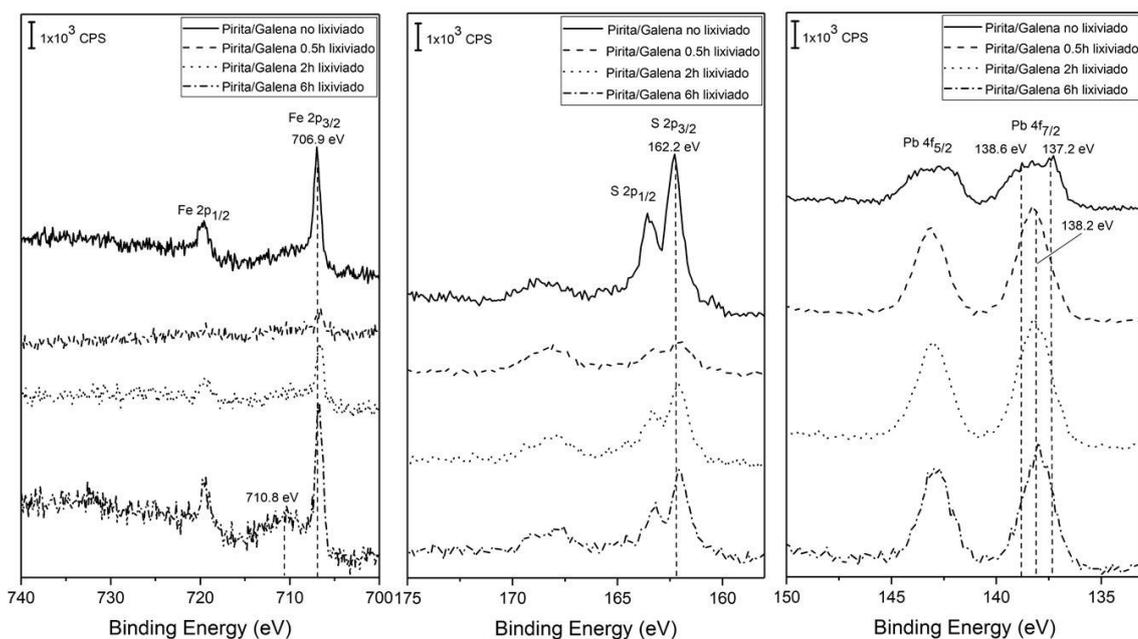


Figura 66. Espectros de alta resolución del Cu 2p, S 2p y Pb 4f del mineral Pirita con Galena durante la lixiviación.

Covelita (v)

Microscopía de Polarización

En este punto se observa que la covelita ha cambiado de color de gris a marrón, en algunas zonas más marcadas que como se observa en la micrografía. Este cambio ocurre al igual que en la figura 63. El cambio de color indica una oxidación del mineral, en este punto no se aprecia la formación de una pátina como en los otros minerales.

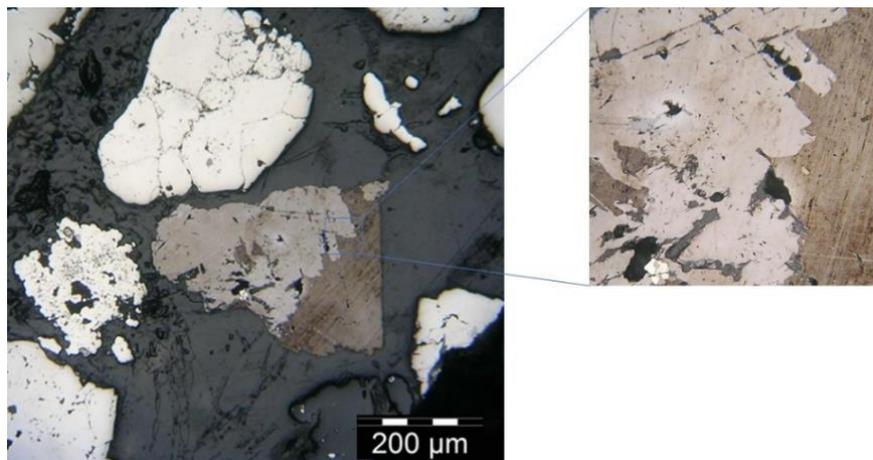


Figura 67. Micrografía del mineral Covelita después de 6 horas de lixiviación.

XPS

En el análisis por XPS de este punto se observa que el cobre inicialmente tiene un pico a 932.0 eV, y luego de dos horas de lixiviación el pico cambia a 932.5 eV lo que indica una oxidación del Cu, se observa también que la intensidad luego de media hora de lixiviación va disminuyendo al igual que el S 2p, este tiene inicialmente un pico a 161.7 eV, luego el pico se ubica a 162.4 eV. El plomo en este caso presenta tres picos a la media hora de lixiviación y dos después de 2 y 6 horas, el pico a 138.1 eV indica la presencia de plomo oxidado, sin embargo, los otros picos pueden ser interferencias.

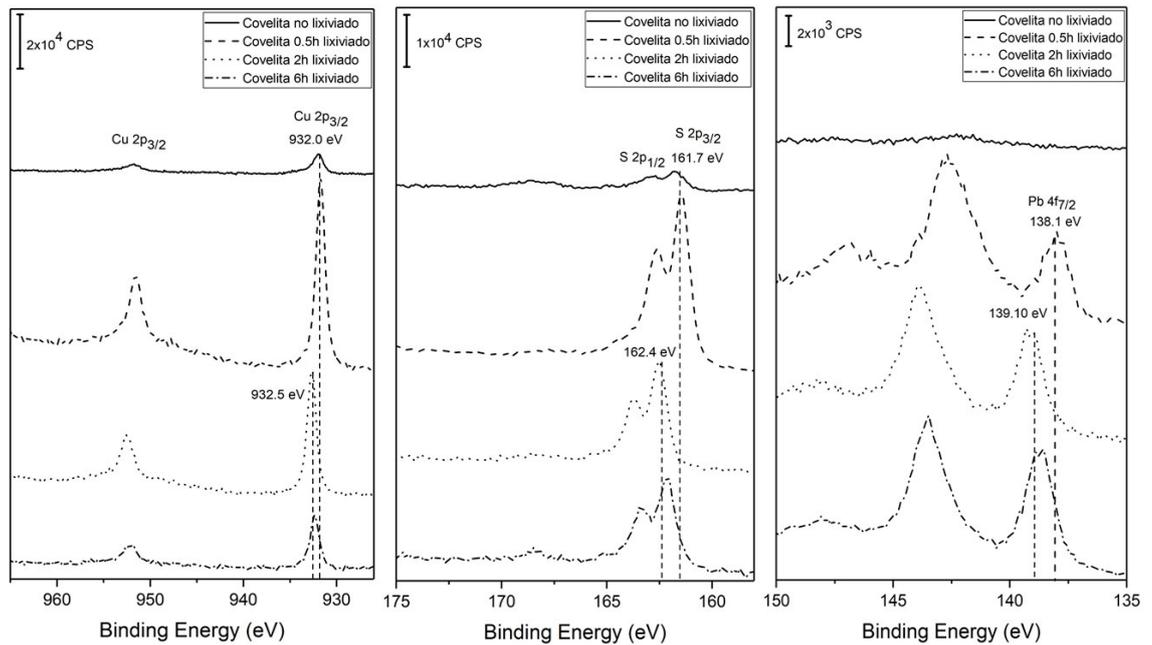


Figura 68. Espectros de alta resolución del Cu 2p S 2p y Pb 4f del mineral Covellita durante la lixiviación.

4.3 Lixiviación de minerales puros con soluciones cianuradas conteniendo plomo

Con el objetivo de comprobar que hay una readsorción de plomo en la superficie del mineral, se realizaron ensayos con los minerales puros, y se realizaron mediciones por XPS.

4.3.1 Caracterización por XPS antes y después de la lixiviación

Se hizo una mezcla de minerales puros $\text{Ag}_2\text{S} + \text{FeS}$ y se lixivió con una solución cianurada que contenía PbS disuelto, se realizó la medición por XPS y luego se lixivió la misma mezcla con una solución cianurada para ver si el Pb readsorbido en la superficie podía ser removido con una solución fresca lixivante.

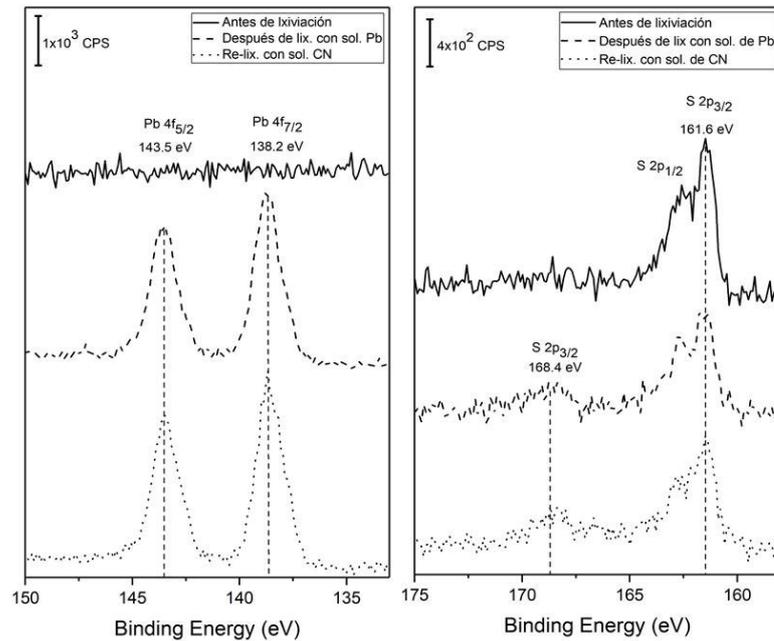


Figura 69. Espectros de alta resolución del Pb 4f y S 2p de los ensayos en la mezcla de minerales puros.

Se observa que inicialmente no hay presencia de plomo en la superficie de la mezcla de minerales puros, luego de 2h de lixiviación con la solución que contenía plomo, se observa que aparece una señal de plomo a 138.6 eV que es la misma posición que se obtiene después de la lixiviación de los minerales de la muestra del sulfuro polimetálico, esto indica la readsorción desde la solución a la superficie del mineral, la posición del pico indica que el compuesto es el PbO. Se tiene también en la zona del sulfuro inicialmente se tiene un pico para el sulfuro y luego de la lixiviación aparece un pico a 168.5 eV que indica que el sulfuro de la superficie se oxida a SO_4^{2-} . Cuando se lixivía el mismo sólido con una solución fresca de cianuro el análisis por XPS muestra las mismas posiciones de los picos para el Pb y S indicando que el compuesto que se ha readsorbido en la superficie es estable y no puede ser disuelto con una solución fresca lixivante, para eliminar esta especie readsorbida se debe recurrir a un post tratamiento que lo elimine, o a un pretratamiento que elimine el Pb antes de la lixiviación de esta manera se evita la formación de este compuesto en la superficie.

Tabla 11. Resumen de posiciones por elemento de los picos de los minerales puros, muestra sulfuro polimetálico y secciones pulidas

Sample	B.E (eV)										
	Fe 2p _{3/2} (sulfuro)	Fe 2p _{3/2} (O/OH)	S 2p _{3/2} (Sulfuro)	S 2p _{3/2} (Disulfuro)	S 2p _{3/2} (Polisulfuro)	S 2p _{3/2} (Sulfato)	Pb 4f _{7/2} (Sulfuro)	Pb 4f _{7/2} (Oxido/ Tiosulfato)	Pb 4f _{7/2} (Sulfato)	Cu 2p _{3/2} (Sulfuro)	Zn 2p _{3/2} (Sulfuro)
Po - 0h	–	710.9	161.4	–	–	–	–	–	–	–	–
Po - 6h	–	711.3	161.4	–	–	168.5	–	–	–	–	–
Sulfuro Polim - 0h	707.3	–	–	162.6	–	168.9	–	137.8	138.7	932.5	1022.6
Sulfuro Polim - 0.5h	707.3	711.2	–	162.6	–	168.8	–	138.0	138.7	–	–
Sulfuro Polim - 2h	707.3	711.0	–	162.7	–	168.8	–	138.1	138.8	–	–
Sulfuro Polim - 6h	707.3	711.2	–	162.7	–	168.8	–	138.2	138.9	–	–
Py- 1 - 0h	706.8	–	–	161.9	–	–	–	–	–	–	–
Py - 1 - 0.5h	706.8	710.8	–	161.9	–	–	–	138.2	–	–	–
Py - 1 - 2h	706.8	710.8	–	161.9	–	–	–	138.2	–	–	–
Py - 1 - 6h	706.8	710.8	–	161.9	–	–	–	138.2	–	–	–
Py- 2 - 0h	706.8	–	–	161.9	–	–	–	–	–	–	–
Py - 2 - 0.5h	706.8	710.7	–	161.9	–	–	–	138.1	–	–	–
Py - 2 - 2h	706.8	710.7	–	161.9	–	–	–	138.1	–	–	–
Py - 2 - 6h	706.8	710.7	–	161.9	–	–	–	138.1	–	–	–
Py/Gn - 1 - 0h	706.8	–	–	162.2	–	–	137.4	–	138.6	–	–
PyGn - 1 - 0.5h	706.8	710.8	–	162.2	–	–	–	138.1	–	–	–
PyGn - 1 - 2h	706.8	710.8	–	162.2	–	–	–	138.1	–	–	–
PyGn - 1 - 6h	706.8	710.8	–	162.2	–	–	–	138.1	–	–	–
PyGn - 2 - 0h	706.9	–	–	162.2	–	168.3	137.2	–	138.6	–	–
PyGn - 2 - 0.5h	706.9	–	–	162.2	–	168.3	–	138.2	–	–	–
PyGn - 2 - 2h	706.9	–	–	162.2	–	168.3	–	138.2	–	–	–
PyGn - 2 - 6h	706.9	710.8	–	162.2	–	168.3	–	138.2	–	–	–
Gn-0h	–	–	160.7	–	–	167.0	137.5	–	139.0	–	–
Gn-6h	–	–	160.8	–	–	–	137.7	–	138.7	–	–
Cv-1-0h	–	–	–	162.0	–	–	–	–	–	931.9	–
Cv-1-0.5h	–	–	–	162.0	–	–	–	137.8	–	931.9	–
Cv-1-2h	–	–	–	162.0	–	–	–	137.8	–	931.9	–
Cv-1-6h	–	–	–	162.0	–	–	–	137.8	–	931.9	–
Cv-2-0h	–	–	–	161.7	–	–	–	–	–	932.0	–
Cv-2-0.5h	–	–	–	161.7	–	–	–	138.1	–	932.0	–
Cv-2-2h	–	–	–	162.4	–	–	–	–	139.1	932.5	–
Cv-2-6h	–	–	–	162.4	–	–	–	–	139.1	932.5	–
Sf-0h	–	–	–	161.6	–	–	–	–	–	–	1021.9
Sf-0.5h	–	–	–	161.6	–	–	–	138.1	–	–	1021.9
Sf-2h	–	–	–	161.8	–	–	–	–	138.5	–	1022.1

Sf-6h	-	-	-	161.8	-	-	-	-	138.5	-	1022.1
-------	---	---	---	-------	---	---	---	---	-------	---	--------

Tabla 12. Resumen de posiciones de la Ag 3d del mineral puro Acantita y del sulfuro polimetálico.

Muestra	Ag (Sulfuro)	Ag (Oxido)
Ac. pura – 0h	368.3	-
Ac. pura - 5h	368.3	-
Sulfuro polim – 0h	-	367.8

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

- El sulfuro polimetálico del presente estudio tiene una composición compleja, la cual fue resuelta y se determinó que el principal componente mineral es la pirita, y en menor cantidad covelita, esfalerita y galena. Estos minerales pudieron ser identificados y caracterizados mediante XPS antes, durante y después de la lixiviación. El seguimiento del comportamiento metalúrgico muestra una baja eficiencia de recuperación para la Ag 19 % y el Cu 22%, afirmando el comportamiento refractario del mineral.
- Se identificaron los cambios puntuales de los minerales en las secciones pulidas, donde se tiene que el plomo (que no es parte de los minerales como la pirita, la esfalerita y la covelita) se readsorbe en la superficie como óxido de plomo después de 30 minutos de lixiviación y se mantiene estable hasta las 6 horas de lixiviación. El plomo proviene del mineral galena que esta inicialmente como PbS y PbSO₄, luego de la lixiviación se forma la nueva especie que se readsorbe en los minerales.
- Las reacciones y cambios más importantes que se han identificado son: la oxidación de la pirita, en donde el Fe⁺² se oxida gradualmente y forma compuestos como Fe II/III-O/OH y la readsorción de plomo en la superficie de los minerales donde el plomo cambia de PbS y PbSO₄ provenientes de la galena a una especie oxidada de plomo.
- La caracterización del relave del sulfuro polimetálico con la técnica de energía de dispersión de Rayos X (EDS) y XPS muestra la encapsulación de la Ag y el Cu dentro de las partículas del mineral después de 6 horas de lixiviación, corroborando que el agente lixivante no puede entrar en contacto con los metales debido a la formación de compuestos de plomo en la superficie que impiden este contacto.
- Los cambios que ocurren con los minerales durante la lixiviación se determinaron mediante la combinación de las técnicas XPS y microscopía de polarización. Las que se complementan y pueden ser utilizadas en minerales de cualquier otro yacimiento donde se puede obtener información valiosa.
- Los cambios detectados mediante microscopía de polarización muestran la formación de una pátina en la superficie de los minerales pirita, esfalerita y covelita. En estos mismos minerales se readsorbe en la superficie la especie oxidada de plomo detectado por XPS.
- Se comprueba que la deposición de plomo en la superficie del mineral ocurre por readsorción desde la solución y no por difusión desde el mineral, lo cual fue detectado por XPS.
- La utilización de minerales en secciones pulidas permite obtener más información durante la caracterización del mineral, además de ser una técnica innovadora por primera vez utilizada, la resina es compatible con UHV y no es afectada por el agente lixivante haciéndola ideal para el estudio de minerales opacos.

CAPITULO 7: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aghamirian, M. M., & Yen, W. T. (2005). Mechanisms of galvanic interactions between gold and sulfide minerals in cyanide solution. *Minerals Engineering*, 18(4), 393–407. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.07.005>
- Alarcon, A., Segura, C., Gamarra, C., Carlos, J., & Rodriguez-Reyes, F. (n.d.). Opportunities and challenges for the application of green chemistry principles to noble-metal leaching in industrial mineral processing.
- Aylmore, M. G., Muir, D. M., & Aylmore, M. G. (2001). THIOSULFATE LEACHING OF GOLD--A REVIEW. *Minerals Engineering*, 14(2), 135–174.
- Celep, O., Alp, I., Paktunç, D., & Thibault, Y. (2011). Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.005>
- Derycke, V., Kongolo, M., Benzaazoua, M., Mallet, M., Barrès, O., De Donato, P., ... Mermillod-Blondin, R. (2013). Surface chemical characterization of different pyrite size fractions for flotation purposes. *International Journal of Mineral Processing*, 118, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.10.004>
- Duan, Y., Pirolli, L., & Teplyakov, A. V. (2016). Investigation of the H₂S poisoning process for sensing composite material based on carbon nanotubes and metal oxides. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 235, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.014>
- Ellis, S., & Senanayake, G. (2004). The effects of dissolved oxygen and cyanide dosage on gold extraction from a pyrrhotite-rich ore. *Hydrometallurgy*, 72(1–2), 39–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00131-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00131-2)
- Fuerstenau, D. W., & Chander, S. (1982). Surface Characterization in Mineral Processing. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0199.ch012>
- Gonzalo, & Bayron. (2014). ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVACIÓN DE PIRITA EN FLOTACIÓN DE MINERALES A NIVEL INDUSTRIAL Y DE LABORATORIO USANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS). Retrieved from http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/117024/cf-cayunao_bc.pdf?sequence=1

- Harmer, S. L., Thomas, J. E., Fornasiero, D., & Gerson, A. R. (2006). The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17), 4392–4402. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1555>
- Hoflund, G. B., & Hazos, Z. F. (2000). Surface Characterization Study of Ag, AgO, and Ag₂O using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Physical Review B*, 62(16), 126–133. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11126>
- Iglesias, J. C. A., Gomes, O. D. F. M., & Paciornik, S. (2011). Automatic recognition of hematite grains under polarized reflected light microscopy through image analysis. *Minerals Engineering*, 24(12), 1264–1270. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.015>
- Jeffrey, M. I., & Breuer, P. L. (2000). Cyanide leaching of gold in solutions containing sulfide. *Minerals Engineering*, 13(10), 1097–1106. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00093-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00093-5)
- Jeffrey, M. I., & Ritchie, I. M. (2000). The Leaching of Gold in Cyanide Solutions in the Presence of Impurities II. The Effect of Silver. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9), 3272. <https://doi.org/10.1149/1.1393894>
- Joan Carles Melgarejo, Joaquín A. Proenza, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 62, 23. Retrieved from <http://www.scielo.org.mx/pdf/bsgm/v62n1/v62n1a2.pdf>
- Klein, C. (2002). *Manual of Mineral Science*.
- Klein, C., & Philpotts, A. R. (2012). *Earth Materials - Introduction to Mineralogy and Petrology* (2nd ed.). New York: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139028028>
- La Brooy, S. R., Linge, H. G., & Walker, G. S. (1994). Review of gold extraction from ores. *Minerals Engineering*, 7, 1213–1241. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90114-7](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90114-7)
- Lindqvist, J., & Åkesson, U. (2001). Image analysis applied to engineering geology, a literature review. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 60(2), 117–122. <https://doi.org/10.1007/s100640100106>

- Lira, A. D. (2007). *Panorama de la Minería en el Perú*. Osinergmin. Retrieved from http://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/Institucional/Estudios_Economicos/Libros/Libro_Panorama_de_la_Mineria_en_el_Peru.pdf
- Luis Humberto Chirif Rivera. (2010). Microscopía Óptica de Minerales, 122.
- Manocha, A. . (1977). Flotation related ESCA studies on PbS surfaces. *Applications of Surface Science, 1*, 129–141. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(77\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0378-5963(77)90011-3)
- Monteagudo, B., & Mar, M. (2016). REPORTE DE ANÁLISIS ECONÓMICO SECTORIAL SECTOR MINERÍA Mercado mundial , nacional , efectos derivados y visión de la minería Año 5 – N ° 6 – Agosto 2016, 23. Retrieved from http://www.osinergmin.gob.pe/seccion/institucional/acerca_osinergmin/estudios_economicos/oficina-estudios-economicos
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by, 261.
- Mwase, J. M., & Petersen, J. (2017). Characterizing the leaching of sperrylite (PtAs₂) in cyanide-based solutions. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.019>
- Pantigoso, P., & Zaldivar, M. A. (2015). Peru's mining & metals investment guide 2014 / 2015. *Building a Better Working World*, 78.
- Parga, J. R. (Instituto T. de S., & Carrillo, F. R. (Instituto T. de S. (1996). Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. *Revista de Metalurgia*, 32(c), 254–261. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1996.v32.i4.907>
- Parker, A., Klauber, C., Kougiannos, A., Watling, H. R., Van Bronswijk, W., & Parker, A. J. (2003). An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00165-8)
- Saba, M., Mohammadyousefi, A., Rashchi, F., & Moghaddam, J. (2011). Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore. *Minerals Engineering*, 24(15), 1703–1709. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.013>
- Senanayake, G. (2004). Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: Critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.008>
- Senanayake, G. (2008a). A review of effects of silver, lead, sulfide and carbonaceous

- matter on gold cyanidation and mechanistic interpretation. *Hydrometallurgy*, 90(1), 46–73. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.013>
- Senanayake, G. (2008b). A review of effects of silver, lead, sulfide and carbonaceous matter on gold cyanidation and mechanistic interpretation. *Hydrometallurgy*, 90, 46–73. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.013>
- Skoog, D. A., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*.
- Srivastava, M. P., Pan, S. K., Prasad, N., & Mishra, B. K. (2001). Characterization and processing of iron ore fines of Kiriburu deposit of India.
- Zingg, D. S., & Hercules, D. M. (1978). Electron Spectroscopy for Chemical Analysis Studies of Lead Sulfide Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(18), 1992–1995. <https://doi.org/10.1021/j100507a008>

CAPITULO 8: ANEXOS

ANEXO 1. Cálculo de la fórmula empírica de los minerales puros:

- Acantita

Según el barrido multielemental obtenido por XPS se tienen los siguientes valores porcentuales:

Ag \rightarrow 62.79 %, se obtiene un pico par este elemento en el espectro de alta resolución,

$$\frac{\% At}{P.A} = \frac{62.79}{107.8682} = \frac{0.5820}{0.5820} = 1$$

S \rightarrow 37.21 %, se obtienen dos picos para este elemento en el espectro de alta resolución, donde:

81.77% está como S²⁻ y 18.23% como SO₄²⁻,

por lo tanto:

$$\frac{81.77}{100} \times 37.21 = 30.42 \% S^{2-}$$

$$\frac{18.23}{100} \times 37.21 = 6.78 \% SO_4^{2-}$$

$$\frac{\% At}{P.A} = \frac{30.42}{32.065} = \frac{1.1604}{0.5820} = 1.62 \approx 2$$

La fórmula obtenida tomando en cuenta el porcentaje de S²⁻ es AgS₂

- Pirita

$$Fe \rightarrow 76.96 \% \quad \frac{\% At}{P.A} = \frac{76.96}{55.845} = \frac{1.378}{0.7185} = 1.917 \approx 2$$

$$S \rightarrow 23.04 \% \quad \frac{\% At}{P.A} = \frac{23.04}{32.065} = \frac{0.7185}{0.7185} = 1$$

Por lo tanto, la fórmula obtenida es Fe₂S, parte del Fe se encuentra formando óxidos.

- Galena

$$Pb \rightarrow 65.16 \% \quad \frac{\% At}{P.A} = \frac{65.16}{207.2} = \frac{0.314}{0.314} = 1$$

S \rightarrow 34.84 %, se obtienen dos picos para este elemento en el espectro de alta resolución, donde:

71.19% está como S²⁻ y 26.81% como SO₄²⁻,

por lo tanto:

$$\frac{71.79}{100} \times 34.84 = 24.80 \% \text{ S}^{2-}$$

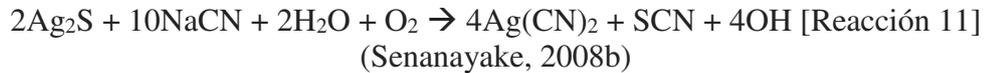
$$\frac{26.81}{100} \times 34.84 = 9.34 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

$$\frac{\% \text{ At}}{P.A} = \frac{24.80}{32.065} = \frac{0.773}{0.314} = 2.46 \approx 2$$

La fórmula obtenida obtenida tomando en cuenta solo el porcentaje de S^{2-} es PbS_2 .

ANEXO 2. Cálculo del consumo de cianuro teórico

- Mineral puro acantita:



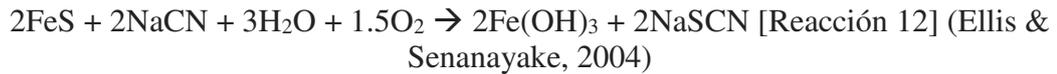
Se utilizó 0.1g de acantita

$$m_{\text{NaCN}} = 0.1 \text{ g Ag}_2\text{S} \times \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{S}}{247.8014 \text{ g Ag}_2\text{S}} \times \frac{10 \text{ mol NaCN}}{2 \text{ mol Ag}_2\text{S}} \times \frac{49.0072 \text{ g NaCN}}{1 \text{ mol NaCN}}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 0.09888 \text{ g NaCN}$$

$$\frac{0.09888 \text{ g NaCN} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}}}{0.1 \text{ g Ag}_2\text{S} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ Tn}}{1000 \text{ Kg}}} = 988.8 \frac{\text{KgNaCN}}{\text{TnAg}_2\text{S}}$$

- Mineral puro pirrotita:



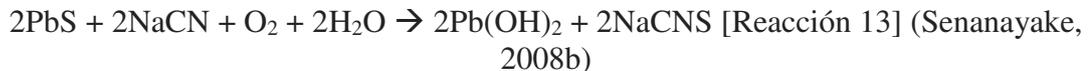
Se utilizó 0.1g de pirrotita

$$m_{\text{NaCN}} = 0.1 \text{ g FeS} \times \frac{1 \text{ mol FeS}}{81.91 \text{ g FeS}} \times \frac{2 \text{ mol NaCN}}{2 \text{ mol FeS}} \times \frac{49.0072 \text{ g NaCN}}{1 \text{ mol NaCN}}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 0.05983 \text{ g NaCN}$$

$$\frac{0.05983 \text{ g NaCN} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}}}{0.1 \text{ g FeS} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ Tn}}{1000 \text{ Kg}}} = 598.3 \frac{\text{KgNaCN}}{\text{TnFeS}}$$

- Mineral puro galena:



Se utilizó 0.1g de galena

$$m_{\text{NaCN}} = 0.1 \text{ g PbS} \times \frac{1 \text{ mol PbS}}{239.3 \text{ g PbS}} \times \frac{2 \text{ mol NaCN}}{2 \text{ mol PbS}} \times \frac{49.0072 \text{ g NaCN}}{1 \text{ mol NaCN}}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 0.01024 \text{ g NaCN}$$

$$\frac{0.01024 \text{ g NaCN} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}}}{0.1 \text{ g PbS} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ Tn}}{1000 \text{ Kg}}} = 0.01024 \frac{\text{KgNaCN}}{\text{TnPbS}}$$

- Muestra mineral del Sulfuro polimetálico



Según el análisis ICP la muestra contiene 136 g de Ag por Tn de mineral.

$$136\text{g} \rightarrow 1000000 \text{ g mineral}$$

$$X \rightarrow 20 \text{ g mineral}$$

$$X = 0.00272 \text{ g Ag}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 0.00272 \text{ g Ag} \times \frac{4 \text{ mol NaCN}}{2 \text{ mol Ag}} \times \frac{49.072 \text{ g NaCN}}{1 \text{ mol NaCN}} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.8682 \text{ g Ag}}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 2.4715 \times 10^{-3} \text{ g NaCN}$$

$$\frac{2.4715 \times 10^{-3} \text{ g NaCN} \times \frac{1\text{Kg}}{1000\text{g}}}{20 \text{ g mineral} \times \frac{1\text{Kg}}{1000\text{g}} \times \frac{1\text{Tn}}{1000 \text{ Kg}}} = 0.1236 \frac{\text{KgNaCN}}{\text{TnMineral}}$$



Según el análisis ICP la muestra contiene 992 g de Cu por Tn de mineral.

$$992\text{g} \rightarrow 1000000 \text{ g mineral}$$

$$X \rightarrow 20 \text{ g mineral}$$

$$X = 0.01984 \text{ g Cu} = 0.04969 \text{ g Cu}_2\text{S}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 0.04969 \text{ g Cu}_2\text{S} \times \frac{8 \text{ mol NaCN}}{1 \text{ mol Cu}_2\text{S}} \times \frac{49.0072 \text{ g NaCN}}{1 \text{ mol NaCN}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}_2\text{S}}{159.16 \text{ g Cu}_2\text{S}}$$

$$m_{\text{NaCN}} = 0.1224 \text{ g NaCN}$$

$$\frac{0.1224 \text{ g NaCN} \times \frac{1\text{Kg}}{1000\text{g}}}{20 \text{ g mineral} \times \frac{1\text{Kg}}{1000\text{g}} \times \frac{1\text{Tn}}{1000 \text{ Kg}}} = 6.12 \frac{\text{KgNaCN}}{\text{TnMineral}}$$

ANEXO 3. Tabla de valores referenciales de posiciones según la técnica XPS

Tabla 13. *Tabla de valores referenciales de posiciones según la técnica XPS*

Especie	Ref 1 (Moulder, Stickle, Sobol, & Bomben, 1992)	Ref 2 (Srivastava, Pan, Prasad, & Mishra, 2001)	Ref 3 (Derycke et al., 2013)	Ref 4 (Duan, Pirolli, & Teplyakov, 2016)	Este trabajo	Ref 5 NIS T	Ref 6 (Zingg & Hercules, 1978)
Fe ⁺² (sulfuro)	706.5	707.5	707.4	n/a	706.7	706.7	-
Fe ^{+2, +3} (óxido)	710.7	710.1	709.0	n/a	710.8		-
Fe ⁺² (sulfato)	n/a	712.0	713.3	n/a	n/a		-
S(sulfuro)	161.2	161.3	161.7	161.8	161.8		-
S ²⁻ (disulfuro)	n/a	162.6	162.6	n/a	162.5	162.2	-
S ²⁻ (sulfuro/polisulfuro)	164.0	163.7	164.2	n/a	163.7	164.0	-
S ²⁻ (sulfato)	168.5	168.5	168.6	169.4	168.5	168.6	-
Pb ⁺² (sulfuro)	137.3	-	-	n/a	137.2	137.7	138.0
Pb ⁺² (tiosulfato)	n/a	-	-	n/a	138.2	138.4	138.6
Pb ⁺² (sulfato)	n/a	-	-	n/a	138.5	139.4	139.7
Pb ⁺² (óxido)	137.3	-	-	n/a	138.1	137.9	137.9
Cu ⁺¹ (sulfuro)Cu ₂ S	932.2-932.8	-	-		931.9		-
Cu ⁺² (sulfuro)CuS	931.9-933.2	-	-	932.5	932.7	932.3	-*

ANEXO 4. Diagrama de flujo del procedimiento experimental

