

## APLICACION DE LA DIFRACCION DE RAYOS-X PARA LA CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LOS CONCENTRADOS DE ARSENOPIRITA CON DIFERENTES GRADOS DE INTemperISMO

**Abdel Casanova, José A. Alonso Pérez, Giselle Valdivia, Nery Díaz, Ileana Cabrera, Misael Pérez, Marcela Figueredo, Anolan Díaz, Rubén Alcalá.**

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Cuba, Código Postal: 1080, Zona Postal: Habana 8, e-mails: [abdel@cipimm.minbas.cu](mailto:abdel@cipimm.minbas.cu)

### RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la caracterización mineralógica mediante el empleo de la variante difractométrica de polvos de rayos-X, de concentrados de arsenopirita con diferentes grados de intemperización. Los resultados obtenidos demostraron que la principal fase presente en el concentrado preservado fue la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), con una cantidad casi nula de la fase scorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como mineral secundario. Sin embargo, en el concentrado que estuvo acumulado un periodo largo de tiempo y expuesto a intensos procesos de drenaje ácido en presencia de bacterias acidófilas, se observó que la scorodita pasó a ser la fase fundamental y que ésta se incrementó aproximadamente en unas tres veces respecto al otro concentrado poco intemperizado.

Se evidenció el cambio del sistema cristalino y el aumento del volumen de la celda elemental al formarse la fase oxidada scorodita, la cual presenta una morfología caracterizada por una mayor superficie de contacto. Esto está estrechamente relacionado con el incremento del índice de recuperación del oro del 50% obtenido durante la cianuración tecnológica de estos dos tipos de concentrados hace más de dos décadas, al 80% en la actualidad.

### ABSTRACT

In the present work the mineralogical characterization through the powder XRay Diffractometry alternative was done to the arsenopyrite concentrates with different weathering degrees. The results obtained demonstrated that the main phase present in the preserved concentrate was arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), with almost nothing of scorodite phase ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) as secondary mineral. However, in the concentrate that was accumulated for a long time and exposed to intense acid drainage processes in presence of acidophil bacteria, scorodite was the main phase and this increased approximately three times regarding the other concentrate that had suffered less from weathering.

The change in the crystalline system was evident and the increase of the elemental cell volume when forming the scorodite oxidized phase, which presents a morphology characterized by a wider contact surface. This is closely linked to the increase of the gold recovery index of 50% obtained during the technological cyanidation of these two types of concentrates more than two decades ago to the 80% at present.

### INTRODUCCION

En investigaciones mineralógico-petrográficas precedentes realizadas en el CIPIMM en muestras tecnológicas de minerales sulfurados con contenidos de oro, se determinó que el metal se encuentra de forma libre dentro de la estructura microscópica de la arsenopirita. Para incrementar la ley del mineral arsenopirita en la mena primaria, la muestra de cabeza era sometida a procesos de flotación, y este concentrado se almacenaba en depósitos para un posterior proceso de tostación.

En este depósito existen concentrados de flotación de arsenopirita y residuos con contenidos de oro y azufre apreciables. Estos sólidos fueron depositados con el fin de ser sometidos a un proceso de tostación el que ha quedado desaprobado debido a las afectaciones que traían al medio ambiente los óxidos de arsénico y de azufre que se liberaban. Estos concentrados se encuentran distribuidos en diferentes depósitos al aire libre como muestra la figura 1 y han experimentado la acción del clima característico de nuestro país de humedad, calor y bacterias acidófilas por más de 20 años dando lugar a transformaciones químicas importantes en el sólido. Por otra parte un procesamiento reciente de estos concentrados reveló una mayor recuperación del oro que hace 20 años atrás, lo que advierte que estas transformaciones químicas debido al intemperismo están muy relacionadas con este resultado.

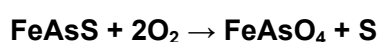


Fig. 1.- Depósitos de concentrados de arsenopirita

En la figura 1 se observan los lugares de dónde se extrajeron las muestras y las condiciones de intemperismo a las que fueron expuestas.

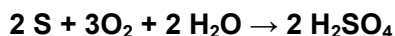
El oro y la plata están bloqueados como partículas microscópicas en los sulfuros, principalmente arsenopirita referidas como solución sólida, en lugar de oro nativo y consecuentemente requiere la destrucción completa de las redes de arsenopirita para su liberación. En este caso, tanto la oxidación por exposición al aire libre como la acción bacteriana (Guerrero, 2005), logran romper esta matriz sulfurada y de esta manera se libera el oro y la plata al formarse una nueva fase (Scorodita) con características marcadamente distintas si analizamos sus propiedades cristalográficas y sus respectivas morfologías (Fuentes, 2002). Esta transformación esta relacionada con el aumento del índice de recuperación del oro en un 30% en comparación con los rendimientos obtenidos hace más de veinte años.

La transformación de la arsenopirita en scorodita se logra por oxidación química de acuerdo a la siguiente reacción global (Foster, 1998):

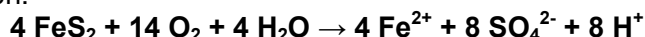


Como puede verse durante el proceso también se forma azufre elemental una de las posibles causas por lo cual hay presencia de este elemento en los depósitos, mezclado con el concentrado. El azufre

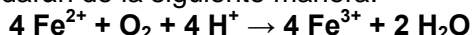
presente en estos concentrados con el aire y el agua del medio se convierte posteriormente en ácido sulfúrico:



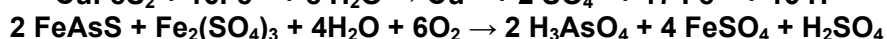
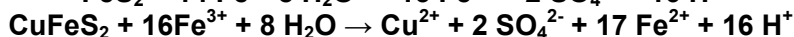
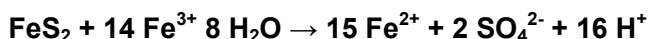
Para que esta reacción global ocurra es de vital importancia la acidez del medio (Foster, 1998); el drenaje ácido minas (DAM) se produce por la oxidación e hidrólisis de los sulfuros, y en especial de la pirita, mediante la reacción:



Los iones ( $Fe^{2+}$ ) a su vez, se oxidarán de la siguiente manera:



Otro factor que incide de manera decisiva en la oxidación del concentrado sulfuroso es la tasa de producción del ion férrico, por el aporte del catión  $Fe^{3+}$  el cual actúa como agente oxidante para minerales sulfurosos tales como la pirita o calcopirita y en el caso de la reacción con la arsenopirita es el causante de la oxidación del arsénico para la formación del arseniato férrico hidratado Scorodita (Pablo, 2005):

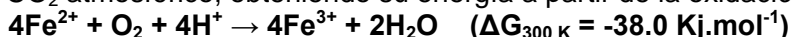


El largo tiempo de exposición de los concentrados de flotación arsenopiríticos, pudiera haber provocado la contaminación de éste con los microorganismos acidófilos presentes en las aguas y los minerales del yacimiento, dando lugar a un proceso de biooxidación de la arsenopirita, de forma similar al que ocurre en la mina. La bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* es otra responsable de la contaminación relacionada con el drenaje ácido procedente de explotaciones mineras y mineralizaciones en general y de la biooxidación de la arsenopirita (Pablo, 2005). Esta acidez del DAM favorece además la oxidación del arsénico a su máximo estado de oxidación para formar la especie  $AsO_4^{3-}$  (Foster, 1998). Dichas bacterias, las cuales se observan en la Figura 2, oxidan compuestos inorgánicos, principalmente de Fe y S transformando, en este caso, la arsenopirita en scorodita. La imagen muestra a los microorganismos depositados sobre la superficie del mineral.

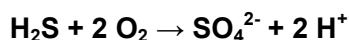


Fig. 2.- Bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* (flecha) adheridas a una partícula de sulfuro.

El *Acidithiobacillus ferrooxidans* es una bacteria con una fisiología que se basa en la fijación de carbono a partir del  $CO_2$  atmosférico, obteniendo su energía a partir de la oxidación del hierro según:



o del anión sulfuro mediante:



## MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron dos tipos de concentrados arsenopiríticos con contenidos variables de scorodita, y una muestra no intemperizada. Estas fueron:

- Muestra no intemperizada de concentrado de arsenopirita
- Muestras de concentrados de arsenopirita intemperizada tomadas en los depósitos.
- Muestra de concentrado de arsenopirita biooxidados con la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Los difractogramas se realizaron por el método de polvo y se registraron en un equipo Philips modelo PW - 1710 con los siguientes parámetros de operación:

Goniómetro	vertical
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación $K\alpha$	Fe
Filtro	Mn
Diferencia de potencial aplicada	30 kV
Corriente anódica	20 mA
La calibración del equipo se chequea con patrón externo	Silicio
Registro angular	6-800 ( $2\theta$ )

Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de 0,050 ( $2\theta$ ), a un tiempo de medición en cada posición angular de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del programa "Origin 7.0". Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó según un procedimiento técnico PT 10 002 "Análisis cualitativo de fases mediante difracción de Rayos-X".

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los concentrados fueron caracterizados por el laboratorio de análisis de fases del Departamento de Caracterización de Materiales (DCM) del CIPIMM con el objetivo de conocer cuales son las principales asociaciones mineralógicas presentes, mediante la técnica instrumental de difracción de rayos-X y se determinaron las principales fases en estos concentrados expuestos a la intemperie. Estos análisis revelaron resultados que demuestran la formación de scorodita en contenidos significativos respecto al mineral no expuesto a condiciones de intemperismo. Las muestras analizadas presentaban, aunque en distintas proporciones, una gran cantidad de Scorodita en valores superiores a la cantidad de arsenopirita.

A continuación en las figuras 3, 4 y 5 se muestran los difractogramas de difracción de Rayos X de tres muestras de concentrados de arsenopirita que se analizaron.

La figura 3 corresponde a un concentrado no expuesto a la intemperie, que fue conservado por más de veinte años en un pomo bien tapado en el laboratorio.

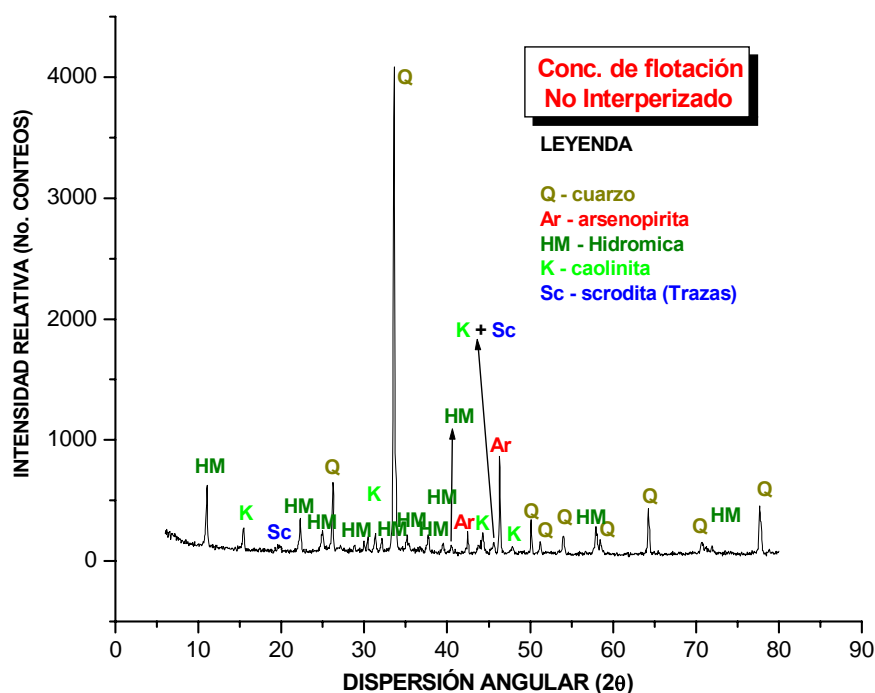


Fig. 3.- Concentrado de arsenopirita que estuvo preservado de los efectos del medio ambiente y la acción de las bacterias.

La figura 4 corresponde a un concentrado del depósito expuesto al medio ambiente y que como se puede ver muestra los picos correspondientes a la Scorodita bastante agudos con los valores característicos de distancia interplanar de 5.60 Å°, 4.47 Å°, 3.17 Å°, 3.06 Å° (los más intensos por orden).

La figura 5 corresponde al difractograma de un concentrado de arsenopirita tratado en el CIPIMM mediante pruebas de oxidación bacteriana con el microorganismo autótrofo *Acidi thiobacillus ferrooxidans* en erlenmeyers en zaranda orbital termostataada utilizando pulpas de hasta 15% de sólido y como se ve en el difractograma muestra un notable contenido de Scorodita.

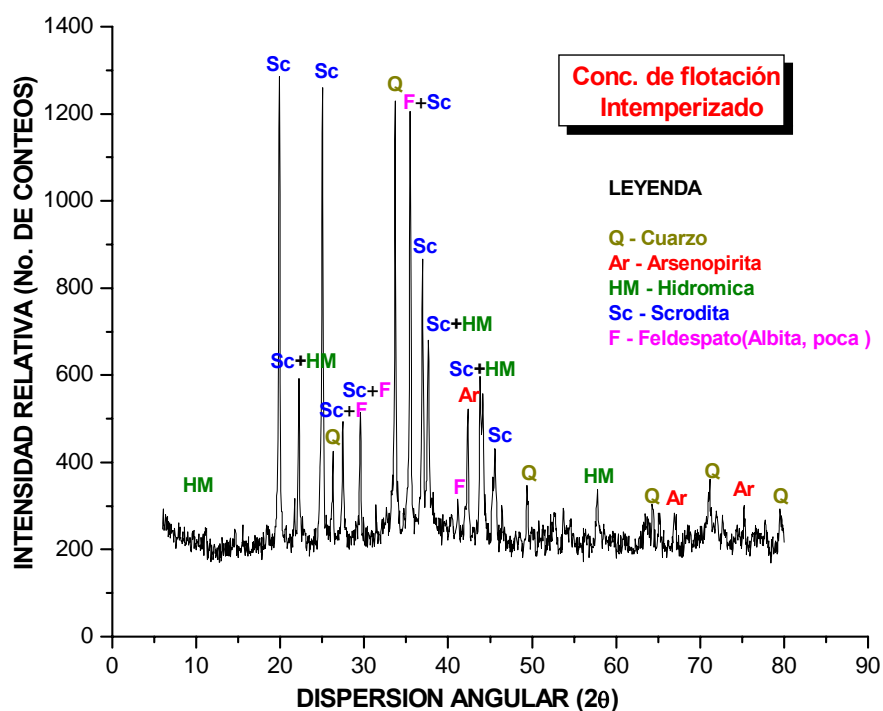


Fig. 4.- Concentrado intemperizado recogido de la planta.

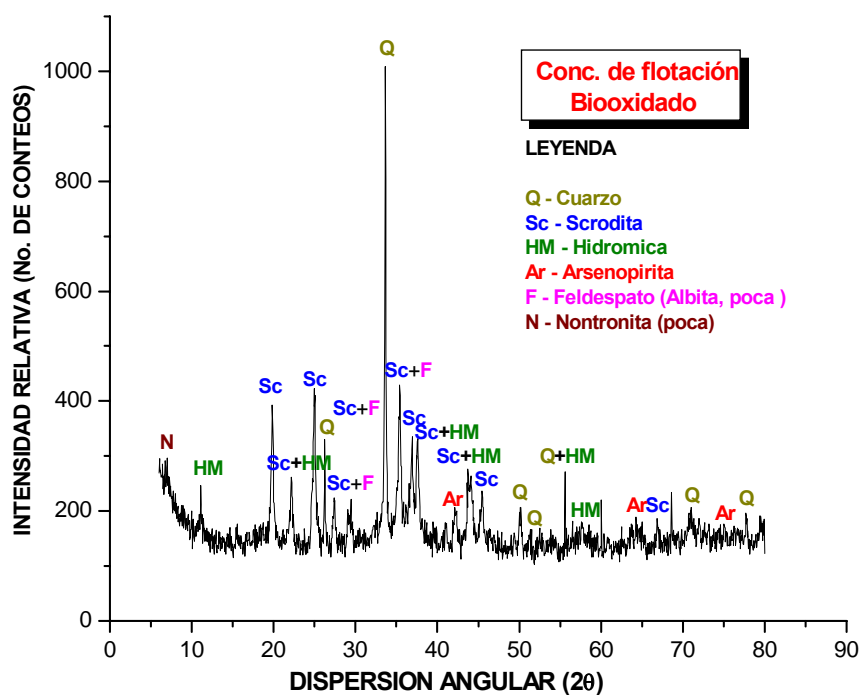


Fig. 5 Concentrado tratado con bacterias *A. ferrooxidans* en el CIPIMM.

CUARTA CONVENCION CUBANA DE CIENCIAS DE LA TIERRA, GEOCIENCIAS '2011.

Memorias en CD-Rom, La Habana, 4 al 8 de abril de 2011. ISBN 978-959-7117-30-8






Como puede verse los concentrados intemperizados, sometidos a la humedad y calor del medio por más de veinte años reflejan una gran concentración de scorodita y que precisamente estos experimentan un incremento del índice de recuperación de oro de un 50-60% a un 70-80%, lo cual guarda una estrecha relación con las transformaciones químicas del material. También se exhibe en el difractograma de la figura 4 la acción eficaz de los microorganismos citados en la formación de la fase Scorodita mediante un proceso de biooxidación.

Si analizamos comparativamente las características mineralógicas de cada fase de interés, la Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) y la Scorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) observamos notables diferencias entre una y otra, válidas para comprender como podría influir la formación de la scorodita en el incremento del índice de recuperación de oro en este tipo de concentrados. La arsenopirita (Handbook, 2005) cristaliza en el sistema monoclínico y pseudo-ortorrómbico. Su grupo puntual  $2/m$ , grupo espacial:  $P2_1/c$ , y el volumen de su celda unitaria es de  $344,96 \text{ \AA}^3$ . Peso específico 6 - 6.4. La scorodita (Handbook, 2005) cristaliza en el sistema Ortorrómbico, grupo puntual:  $mmm$ , y su grupo espacial es el  $Pbca$ , con un volumen de celda unitaria de  $927,91 \text{ \AA}^3$ . Peso específico 3.1 - 3.3. Como se puede apreciar, el volumen de la celda de la scorodita es aproximadamente 3 veces superior al de la arsenopirita.

Aunque el oro no se encuentra formando parte de la red cristalina de la arsenopirita, la ruptura progresiva de la misma influye en la liberación del metal. Nótese que al transformarse la arsenopirita en scorodita, el volumen de la celda unitaria aumenta (mayor volumen de dominios de cristalitas) pero sin ocluir al oro, sino empujando las macropartículas del mismo; y se obtendría al final un material con un menor número de capas bloqueando el oro, menos compactas y más vulnerable a la acción mecánica y con el oro mas expuesto a su coordinación con el ión cianuro, además de la reorganización que traería la ruptura y formación de enlaces.

Pero lo que mas influye en la recuperación del oro por este cambio cristalográfico, es el hecho de que la arsenopirita forma cristales prismáticos con caras estriadas, compactas y puede presentar morfología granular y columnar. Por otra parte la Scorodita puede presentarse comúnmente como incrustaciones de cristales, con marcado grado de porosidad y esponjosos; aspecto que favorece la entrada del cianuro por sus canales y facilita la coordinación con el oro, pues aumenta el área superficial de contacto.

## CONCLUSIONES

-  Se caracterizaron un conjunto de muestras de concentrados de arsenopirita intemperizados que mostraron un aumento del índice de recuperación de oro en un 20% aproximadamente y otras tratadas por la bacteria *Acidi thiobacillus ferrooxidans*.
-  Se evidenció que es la scorodita el resultado del intemperismo de estos concentrados arsenopiríticos y que su presencia pasa a ser mayoritaria en el material.
-  Se explicó como influyen los cambios en la morfología del material y en las propiedades cristalográficas de la nueva fase en el incremento del índice de recuperación del oro.

## BIBLIOGRAFÍA

- Foster A. L., G. E. Brown JR., T. N. Tingle, G. A. Parks; 1998, "Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy", American Mineralogist, (83), (Stanford, California), p.: 553-568.
- Fuentes L., Manuel R.; 2002; "Mineralogía analítica", Univ. Autónoma de Chihuahua (Mex.), Dirección de Extensión y Difusión Cultural, p.:66-77, 97-110.

Guerrero Rojas J. J., 2005, "Biotratamiento de minerales: Alternativa para el desarrollo nacional":  
<http://www.revistaciencias.com/publicaciones>.  
Handbook of mineralogy 2005, Mineral Data Publishing, <http://www.handbookofmineralogy.org/>.  
Higuera P., Roberto O. 2005, "Disolución de sustancias sólidas minerales en las minas" :  
<http://www.uclm.es/users/higuera/>