

TRATAMIENTO ALCALINO DE SULFOALES SINTÉTICAS Y NATURALES
PREVIO A LA LIXIVIACIÓN CON CIANURO PARA AUMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE PLATA EN MENAS REFRACTARIAS

YARIDE PÉREZ PACHECO, Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2016

TRATAMIENTO ALCALINO DE SULFOALES SINTÉTICAS Y NATURALES
PREVIO A LA LIXIVIACIÓN CON CIANURO PARA AUMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE PLATA EN MENAS REFRACTARIAS

YARIDE PÉREZ PACHECO

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Magister en Ingeniería de Materiales

Director:

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES, Químico, Ph.D.

Co-directores:

ALBA NURY GALLEGO HERNÁNDEZ, Ingeniera Geóloga. Ph.D.

GILLES HENRI GAUTHIER, Ingeniero Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, director del Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias, por la asesoría en el desarrollo de este proyecto, y por contribuir en mi crecimiento profesional y personal. A la profesora Alba Nury Gallego Hernández por su asesoría y darme la oportunidad de ampliar mis conocimientos en mineralogía, además de gestionar y guiar la visita a la mina El Zancudo. Al profesor Gilles Henry Gauthier por su asesoría en la síntesis de las sulfosales, y su iniciativa para proponer alternativas para realizar la síntesis de los materiales antes los inconvenientes experimentales presentados en el desarrollo de esta investigación. Al profesor David Alejandro Miranda Mercado por su tiempo y apoyo para enseñarme el trabajo en el laboratorio del Grupo de Investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores, para realizar la síntesis de sólidos en la UIS, y por establecer el contacto para realizar una pasantía en la Universidad de los Andes (ULA), en Mérida, Venezuela.

A los Doctores Luis Antonio Nieves, Rafael Adolfo Tovar Barrada e Yris Martínez, investigadores del Centro de Estudios de Semiconductores de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Física en Mérida, Venezuela, por su amabilidad y hospitalidad, así como por sus enseñanzas para la síntesis de la sulfosales y la caracterización electroquímica del mineral procesado. También agradezco al Quím. Alejandro de Sousa por su acompañamiento en las mediciones electroquímicas, y a los investigadores de la Facultad de Ciencias por su colaboración y disposición desinteresada.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA), dirigido por el Dr. Julio Andrés Pedraza, y en especial a la Quím. Yury Paola López por su amable colaboración, acompañamiento y tiempo para la realización de las mediciones de absorción atómica.

A los físicos Carlos Alberto Chacón Ávila y Carolina Mendoza Luna por su asesoría y colaboración para la realización de las mediciones de microscopia electrónica de barrido.

Al Dr. José Antonio Henao, Director del Laboratorio de Rayos X y a los profesionales asistentes, por su amable colaboración y atención.

Al Dr. Rafael Cabanzo Hernández, director del Laboratorio de Espectroscopia por su colaboración para la realización de las medidas de espectroscopia Raman de los minerales procesados.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la financiación del proyecto 1336 ejecutado por el profesor Ángel M. Meléndez “Lixiviación selectiva de arsénico y antimonio de sulfosales de plata, en especímenes naturales y sintéticos, para aumentar la extracción de plata”.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a todas las personas que de alguna forma contribuyeron a que este proyecto pudiera ser concluido satisfactoriamente. A todos mis compañeros y amigos del Centro de Materiales y Nanociencias por su interés en mi trabajo y por su amistad.

A mis calificadores, Dr. Francisco Raúl Carrillo Pedroza y Dr. Pedro Luis Delvasto Angarita, por el tiempo dedicado a la lectura y evaluación de este trabajo, y en especial por su comprensión para la revisión de esta tesis para poder culminar mis estudios de maestría en el primer periodo académico del año 2016: valoro mucho su gran disposición.

Este trabajo fue realizado principalmente en el Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias, en la sede de investigaciones UIS Guatiguará; además de los laboratorios de los grupos de investigación CIMBIOS y GIMBA en la UIS, y los laboratorios de síntesis de semiconductores y electroquímica de la ULA.

A mis padres por ser la inspiración para materializar mis sueños,

Fanny Pacheco Jiménez y Manuel Salvador Pérez Pérez.

A María Luz Dary Duarte Fernández y Carlos Enmanuel García Duarte, por toda la
alegría compartida.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES.....	16
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	22
3. METODOLOGÍA	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.2. DISOLUCIÓN DE SULFOSALES DE PLATA SINTÉTICAS	36
4.3. EXTRACCIÓN DE PLATA DE LAS SULFOSALES PRETRATADAS.....	40
4.4. EXTRACCIÓN DE PLATA DE UN MINERAL PROCESADO.....	43
5. CONCLUSIONES	51
6. RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS.....	68

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Extracción de plata con cianuro a partir de menas o concentrados de sulfosales.	18
Tabla 2. Efecto del pretratamiento en la extracción de plata con cianuro de menas o concentrados de sulfosales.	19
Tabla 3. Niveles y factores (variables) de entrada para el diseño factorial en el tratamiento de proustita y pirargirita con soluciones de hidróxido.....	26
Tabla 4. Experimentos en orden aleatorio para el tratamiento de proustita y pirargirita con las soluciones de hidróxido.	27
Tabla 5. Niveles y factores (variables) de entrada del diseño factorial en el tratamiento del mineral procesado con soluciones de hidróxido.....	28
Tabla 6. Experimentos en orden aleatorio para el tratamiento del mineral procesado con las soluciones de hidróxido.	28
Tabla 7. Ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales en la extracción de As, Sb y Ag para la proustita y pirargirita en los distintos medios lixiviantes. T: temperatura, t: tiempo, C: concentración de KOH.	38
Tabla 8. Ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales en la extracción de Ag con cianuro de la proustita y pirargirita en los distintos medios lixiviantes del pretratamiento. T: temperatura, t: tiempo, C: concentración de KOH.	41
Tabla 9. Ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales en la extracción de Ag, Fe, Cu, Zn con cianuro del concentrado mineral en los distintos medios lixiviantes del pretratamiento. C: concentración de KOH, s/l: relación sólido/líquido, t: tiempo.	47

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1. Celda unitaria hexagonal de la sulfosal representativa Ag_3SbS_3 . 17
- Fig. 2. Sistema de recirculación de la solución 1 M KOH para el tratamiento alcalino de la muestra mineral. a): flujo de la solución perpendicular a la sección pulida, b): réplica de la sección pulida, c): bomba peristáltica, d): recipiente para contener la solución. 26
- Fig. 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida en esta investigación. 30
- Fig. 4. a) Lámina delgada representativa de una muestra de la mina el Zancudo, Antioquia, observada al microscopio con b) luz reflejada y c) luz transmitida. Arsenopirita (Asp), sulfosal (S), cuarzo (Cz) y carbonato (C). 31
- Fig. 5. Sección pulida de una muestra mineral de la mina el Zancudo, Antioquia, caracterizada por μXRD en las zonas etiquetadas como a), b) y c). 32
- Fig. 6. Imagen representativa de electrones retrodispersados de una sección pulida del mineral de la mina el Zancudo. Arsenopirita (Asp), jamesonita (Jm) y cuarzo (Cz). Las cruces señalan el punto donde se realizaron los análisis elementales por EDS. 33
- Fig. 7. Mapeo elemental de la zona mostrada en la figura 6 de una muestra de la mina el Zancudo a) antes y b) después de reacción con una solución 1.0 M KOH durante 10 h. 33
- Fig. 8. Evolución de la cantidad atómica de la muestra de jamesonita en función del tiempo de reacción con 1.0 M KOH. 35
- Fig. 9. Evolución de la cantidad atómica de arsenopirita en función del tiempo de reacción con 1.0 M KOH. 36
- Fig. 10. Extracción de As y Sb de a) proustita y b) pirargirita con soluciones de hidróxido a diferentes condiciones de concentración, tiempo y temperatura, indicadas en la figura. La extracción de Ag con 0.2 M KCN corresponde al producto de la reacción de las sulfosales en las soluciones de hidróxido. 37
- Fig. 11. Gráficas de superficie del efecto de las variables que más afectan la extracción de a) As y b) Sb en soluciones de hidróxido. 39
- Fig. 12. Extracción de Ag con 0.2 M KCN a partir del producto de la reacción de pirargirita Ag_3SbS_3 y proustita Ag_3AsS_3 tratadas con soluciones de hidróxido a diferentes condiciones de concentración, tiempo y temperatura. Sp: lixiviación con 0.2 M KCN sin pretratamiento. 40
- Fig. 13. Gráficas de respuesta de las variables que más afectan la extracción de Ag en cianuro de las sulfosales pretratadas a) proustita y b) pirargirita en soluciones de hidróxido. 42
- Fig. 14. Difractogramas de las sulfosales sintéticas a) Ag_3AsS_3 , b) Ag_3SbS_3 y los residuos de las lixivaciones en 0.2 M KCN correspondientes, c) Ag_3AsS_3 y d) Ag_3SbS_3 después de haber sido pretratadas en 3 M KOH, a 60 °C durante 3 h. En la parte inferior se presentan las líneas del patrón de difracción de $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (PDF 000-89-3840). 43

Fig. 15. Extracción de Ag con 0.2 M KCN a partir de una muestra mineral pretratada con soluciones 1.0 M, 2.0 M y 3.0 M KOH durante 1 h, 2 h o 3 h y relaciones sólido/líquido 1/2, 1/3.5 y 1/5. SP: sin pretratamiento, M: molaridad, t: tiempo, s/l: sólido/líquido. 44

Fig. 16. Extracción de a) Fe, b) Cu y c) Zn con 0.2 M KCN a partir de una muestra mineral procesada, la cual fue pretratada con KOH, en d) se aclaran las diferentes condiciones experimentales. 46

Fig. 17. Gráfica de respuesta de las variables que más afectan la extracción de Ag, Cu y Fe en cianuro a partir de minerales pretratados con soluciones de hidróxido. 47

Fig. 18. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 25 mVs^{-1} para la muestra mineral original del mineral procesado a) con y b) sin agitación de la solución, comparadas con c) jarosita de amonio. Voltamperogramas del mineral lixiviado en d) cianuro e) hidróxido de potasio. Electrolito soporte: $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. 49

LISTA DE ANEXOS

Anexo A.....	68
Anexo B.....	69
Anexo C.....	71

RESUMEN

TÍTULO: Tratamiento alcalino de sulfosales sintéticas y naturales previo a la lixiviación con cianuro para aumentar la extracción de plata en menas refractarias. *

AUTOR: Pérez Pacheco, Yaride **

PALABRAS CLAVES: Extracción de plata, sulfosales, pretratamiento alcalino, lixiviación con cianuro, hidrometalurgia.

DESCRIPCIÓN: Se identificaron sulfosales naturales (minerales) en secciones pulidas por microdifracción de rayos X y una combinación de microscopía óptica (luz reflejada y transmitida) y electrónica (FESEM) con análisis químico (EDS). Además, se sintetizaron las sulfosales proustita Ag_3AsS_3 y pirargirita Ag_3SbS_3 por un método de estado sólido. Las muestras naturales y sintéticas fueron lixiviadas con soluciones acuosas de hidróxido de potasio, KOH. En el caso de las sulfosales naturales, la disolución se midió a través de los cambios en la composición elemental del sólido. Por otra parte, se evaluó la influencia del tiempo (1 h y 3 h), la temperatura (30 °C y 60 °C) y la concentración de KOH (1 M y 3 M), en la disolución de cada una de las sulfosales sintéticas (tamaño de partícula < 38 μm) con un diseño de experimentos 2^3 a través de la extracción de As o Sb, medida por absorción atómica; los sólidos pretratados se lixiviaron en 0.2 M KCN. Adicionalmente, se evaluó la extracción de plata con cianuro de un mineral procesado industrialmente (sin sulfosales y con especies cianicidas), el cual fue pretratado también con soluciones de hidróxido. Se encontró que el As y Sb de las subestructuras piramidales que forman a las sulfosales naturales y sintéticas se disuelven en soluciones de KOH. En el caso de las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 la reacción con iones OH^- transforma a estos sólidos en $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Así, el pretratamiento alcalino de las sulfosales aumenta significativamente la extracción de plata con cianuro, siendo mayor en la sulfosal Ag_3SbS_3 .

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director. Ph.D. Ángel Manuel Meléndez Reyes

Co-directores. Ph.D. Gilles Henri Gauthier y Ph.D. Alba Nury Gallego Hernández

ABSTRACT

TITLE: Alkaline treatment of synthetic and natural sulfosalts prior to cyanide leaching to increase silver extraction in refractory ores.

AUTHOR: Pérez Pacheco, Yaride**

KEYWORDS: Silver extraction, sulfosalts, alkaline pretreatment, cyanide leaching, hydrometallurgy.

DESCRIPTION: Natural sulfosalts (minerals) in polished sections were identified by X-ray microdiffraction and a combination of optical (reflected and transmitted light) and electron (FESEM) microscopy with chemical analysis (EDS). In addition, proustite Ag_3AsS_3 and pyrargyrite Ag_3SbS_3 sulfosalts were synthesized by a solid-state method. Natural and synthetic samples were leached with potassium hydroxide aqueous solution, KOH. In the case of natural sulfosalts, dissolution was measured by changes in the elementary composition of the solid. On the other hand, time (1 h and 3 h), temperature (30 °C and 60 °C) and KOH concentration (1 M and 3 M) effect in the dissolution of each synthetic sulfosalt (particle size < 38 μm) was evaluated with a factorial design 2^3 . For this purpose, it was measured As or Sb extraction by atomic absorption, thereby, pretreated solids were leached in 0.2 M KCN. Additionally, silver extraction with cyanide was evaluated for an industrial mineral processed (without sulfosalts and with cyanide species), which was also pretreated with hydroxide solutions. It was found that As and Sb from the pyramidal substructures in sulfosalts were dissolved in KOH solutions. In the case of Ag_3SbS_3 and Ag_3AsS_3 sulfosalts, their reaction with OH^- ions produces $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Thus, alkaline pretreatment significantly increases silver extraction with cyanide from sulfosalts. Highest extraction was obtained from pretreated Ag_3SbS_3 sulfosalt.

* Degree project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Advisor. Ph.D. Angel Manuel Meléndez Reyes

Co-advisors. Ph.D. Gilles Henri Gauthier y Ph.D. Alba Nury Gallego Hernández

INTRODUCCIÓN

Actualmente la mayor cantidad de plata que se extrae en el mundo proviene de sulfuros y sulfosales, principalmente de acantita (Ag_2S), pirargirita (Ag_3SbS_3) y proustita (Ag_3AsS_3) [1]; lamentablemente, las menas de alto grado de las que en el pasado podía ser extraída la mayor cantidad de la plata contenida en ellas prácticamente se han agotado. La cianuración es el proceso industrial más utilizado a nivel mundial para extraer plata de sus menas. En el caso de los minerales sulfurosos –aquellos que contienen al ion sulfuro, S^{2-} , este proceso de lixiviación es básicamente una disolución oxidativa que consiste en la oxidación del ion S^{2-} a SCN^- y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ por el O_2 contenido en la solución con la consecuente liberación de la Ag(I) a la solución lixivante, en la cual la plata se extrae en forma del ion complejo de cianuro de plata $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ [2].

En general las reacciones involucradas en la disolución mineral son de carácter heterogéneo, por lo que el proceso de lixiviación ocurre en la interfase mineral/solución lixivante y depende de las características físicas y la naturaleza química de los componentes entre estas dos fases [3]. La disolución se favorece si: a) el tamaño de partícula es pequeño debido a la mayor área interfacial y por tanto al incremento en los sitios de reacción, b) hay un gran volumen de solución lixivante en relación a la cantidad de partículas sólidas (por cuestiones económicas se prefiere en la industria la relación inversa), c) la agitación mecánica o térmica se incrementa debido a un mayor transporte de masa por convección de las moléculas de oxígeno y los iones cianuro hacia la interfase y una compactación del espesor de la capa de difusión, d) hay una suficiente cantidad de oxígeno y cianuro para que reaccionen en la interfase con las partículas minerales, y e) el consumo de cianuro y oxígeno por otras especies que no correspondan a la reacción de interés son mínimas [4,5].

1. ANTECEDENTES

Los principales yacimientos de plata en el mundo están localizados en México, Perú, China, Rusia, Chile y Polonia [6], y estos tienen un origen hidrotermal [7-13], lo cual implica que los minerales se formaron debido a las reacciones producidas por la interacción del agua caliente, vapor o gas con las rocas que atraviesan, formando minerales nuevos o secundarios en la cercanía de la superficie terrestre [14]. Precisamente, uno de los principales retos en la extracción de plata con cianuro está asociado a la presencia de estos minerales secundarios (sulfosales) en los yacimientos, ya que la plata se encuentra en más de una forma mineral [8].

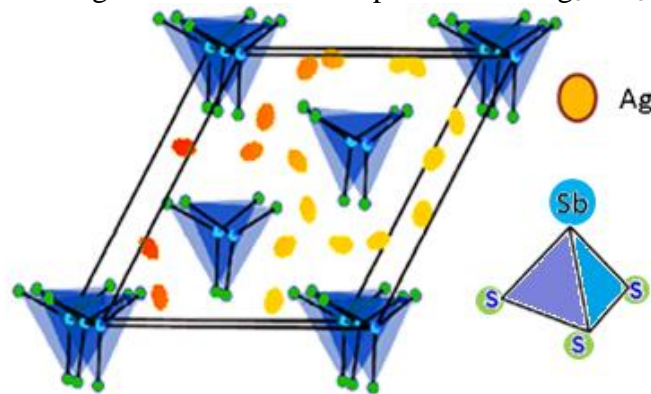
En Colombia, existen yacimientos de este tipo en varias regiones, que dependiendo de la mineralización se clasifican en epitermales de baja o alta sulfuración [16-18] o xenotermales [19]. Particularmente, en Titiribí al suroeste de Antioquia se encuentra uno de los yacimientos de oro y plata más importantes de la historia colombiana en la mina El Zancudo [20]. La mineralogía en esta mina ha sido descrita con gran detalle [15,19], lo que llevó a correlacionar esta información con las condiciones y los procesos que originaron a los minerales, así como las presiones y temperaturas en que se formaron las inclusiones, para determinar que el yacimiento El Zancudo es de tipo xenotermal y no epitermal como antes se pensaba [19].

En la mina El Zancudo, la plata se presenta principalmente en forma de las sulfosales andorita $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$, diaforita $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$, miargirita AgSbS_2 , owiheita $\text{Pb}_5\text{Ag}_2\text{Sb}_6\text{S}_{15}$ y las soluciones sólidas tetredrita-freibergita, además hay sulfosales Pb-Sb que no contienen plata tales como la boulangierita $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$, la boumonita PbCuSbS_3 y la jamesonita $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ [19]. Consecuentemente, las sulfosales en la mina El Zancudo están formadas principalmente por Sb, lo que confirma el hecho que los minerales de Ag generalmente están asociados a especies de Sb [5]. Es importante mencionar que, cristalográficamente, las sulfosales están formadas por subestructuras piramidales YS_3 , donde Y es un elemento del grupo de los pnictógenos que puede ser As, Sb o Bi [21]. En el ápice de estas pirámides se encuentra el pnictógeno Y, y en cada vértice de la base triangular se ubica un átomo de S, mientras que los átomos de Ag u otros elementos

metálicos se ubican alrededor de las estructuras piramidales enlazados a través de átomos de azufre (Fig. 1).

Generalmente, las sulfosales ocurren en la naturaleza como granos de tamaño micrométrico, asociados a otros minerales en diferentes relaciones intergranulares de tamaño y forma [7,9,19], por lo que es necesario su beneficio para liberarlas de otros minerales y enriquecerlas por un proceso de concentración, como por ejemplo la flotación, para obtener un concentrado mineral particulado y así aumentar el área superficial de los minerales para que reaccionen con cianuro [22,23]. Sin embargo, el proceso de concentración no es totalmente selectivo y además de los minerales de interés se encuentran otros denominados genéricamente ganga: cuarzo, carbonatos y algunos sulfuros, por ejemplo, pirita- FeS_2 , arsenopirita- FeAsS , galena- PbS , esfalerita- ZnS , calcopirita- CuFeS_2 , entre otros [24-26]. Estos últimos minerales pueden afectar el proceso de cianuración de metales preciosos ya que los elementos metálicos que los componen Cu(II) , Fe(II) y Zn(II) forman cianocomplejos metálicos, los cuales consumen al cianuro libre y por ello son denominados cianicidas [4,5,26].

Fig. 1. Celda unitaria hexagonal de la sulfosal representativa Ag_3SbS_3 .



Una manera de saber que tan refractaria o de difícil disolución es una mena de plata o un concentrado mineral, es lixiviándola con cianuro bajo condiciones específicas y determinando la cantidad de plata extraída en la solución [27] (por ejemplo, por absorción atómica), y en la mena o los residuos sólidos (por ensayo al fuego o FRX) [28]. Una vez realizada la cianuración de concentrados, se han identificado los minerales de plata que no reaccionaron completamente y de esta forma se han identificado minerales refractarios [29]. En la Tabla 1 se resume el grado de extracción de plata con cianuro de

distintas menas de plata; en general se identifica que la plata es disuelta fácilmente a partir de plata nativa, sulfuros de plata y halogenuros de plata, mientras que las sulfosales no se disuelven fácilmente en soluciones de cianuro, lo cual muestra el carácter refractario de estas menas. Con la finalidad de incrementar la extracción de plata en los concentrados minerales que contienen sulfosales, se han propuesto tratamientos previos a la cianuración que consisten principalmente en la oxidación de las sulfosales.

Tabla 1. Extracción de plata con cianuro a partir de menas o concentrados de sulfosales.

Mena	Condición de cianuración	% Extracción Ag	Ref.
Plata nativa, electrum, argentita-acantita, haluros de plata (clorargirita, embolita)	500 ppm NaCN, 72 h, tamaño partícula <15 µm, LI	87 a 99	[8]
Proustita	NaCN caliente, 72 h, LL	42.5	
Pirargirita	Ningún mineral de esta serie se disuelve bien en cianuro	67	
Tetraedrita-tenantita		Variable	
Acantita	500 ppm NaCN, 48 h,	37	[27]
Estefanita	P ₈₀ 25 µm, s/l: 9/11, LL	12.6	
Pirargirita		10.4	
Proustita	5000 ppm KCN, 48 h, tamaño partícula < 149 µm, LL	67.9	[28]
Pirargirita		48.7	
Tetraedrita		20	
Pirargirita	120,000 ppm KCN, 15 h, tamaño partícula <149 µm, LL	86	[28]
Tetraedrita		46	
Andorita, zinkenita (concentrado Au-Ag)	1500 ppm NaCN, 24 h, P ₈₀ 5 µm, LL	19.2	[33]
Proustita, pirargirita, tenantita y tetraedrita (concentrado Ag)	Concentración NaCN no se especifica, 3 h, LL	3.5	[34]
Proustita	Cianuración convencional, 6 h, LL	1.5	[35]
Mena con sulfosales (concentrado Ag)	Concentración NaCN no se especifica, LL	5	[34]
Au nativo, freibergita, pirargirita, BaSO ₄ , SiO ₂	2000 ppm NaCN, 48 h, P ₈₀ 45 µm, s/l: 1/3, LL	26	[30]
Pirargirita	Concentración de cianuro no se especifica, LL	No se disuelve	[36]

s/l: sólido/líquido, LI: lixiviación industrial, LL: lixiviación en el laboratorio

Entre estos tratamientos destacan la oxidación a altas temperaturas (tostación) [8], la oxidación redox (por ejemplo, con el uso de un agente oxidante fuerte como el ozono)

[30], o la activación mecanoquímica que modifica la estructura cristalina de los sólidos tratados y que, simultáneamente, puede llevar a un proceso redox [31]. El tratamiento que ha sido usado industrialmente para menas de difícil disolución en cianuro es la tostación, aunque esta no es viable si el concentrado contiene Pb, As o Sb en una concentración mayor del 3 %, debido a la emisión de gases que se generan [32]. A pesar de que las alternativas antes mencionadas logran aumentar la extracción de plata (Tabla 2), en general son costosas e involucran un consumo alto de energía o el uso o emisión de gases.

Tabla 2. Efecto del pretratamiento en la extracción de plata con cianuro de menas o concentrados de sulfosales.

Mena o concentrado	Tratamiento	Condición de cianuración	% Extracción de Ag	Ref.
Pirargirita Estefanita Proustita	Tostación, 1 h, 600 °C, tamaño partícula <15 µm,	Concentración NaCN no se especifica, 72 h, LI	88 90 91	[8]
Acantita, tetraedrita y tenantita (concentrado de Au-Ag)	Patente CANMET: sólo se informa la adición de 350 g/T Pb(NO ₃) ₂	1250 ppm NaCN, s/l: 9/11, 14 °C, LL	82.9	
Proustita	Activación mecanoquímica: ➤ aire, 5 min ➤ H ₂ O, 60 min ➤ NaOH, 60 min ➤ FeCl ₃ , 60 min	Cianuración convencional, 6 h, LL	- - 15-18 70-75 55-60 75-80	[35]
Au nativo, freibergita, pirargirita, BaSO ₄ , SiO ₂	Oxidación con ozono: 0.05 g O ₃ /L, 15 min, 3 L/min, tamaño partícula <45 µm	2000 ppm NaCN, 48 h, s/l: 1/3, LL	78.3	[30]
Pirargirita	Oxidación con ozono: 0.1 M H ₂ SO ₄ , 0.079 g O ₃ /L, 60 min, 1.2 L/min, s/l: 1/800, P ₈₀ 13 µm	No fue necesario realizar cianuración.	81	[36,38]

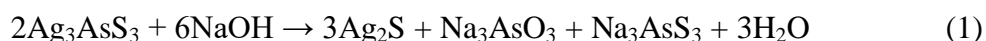
s/l: sólido/líquido, LI: lixiviación industrial, LL: lixiviación en el laboratorio.

A través de un estudio de la estructura cristalina y electrónica de las sulfosales Ag₃AsS₃ y Ag₃SbS₃, en correlación con su reactividad electroquímica en una solución acuosa de cianuro, se encontró recientemente que la causa de la refractariedad de las sulfosales en

cianuro se debe a las subestructuras piramidales AsS_3 y SbS_3 que forman a las sulfosales [37].

Meléndez [39] propuso que una manera de disminuir la refractariedad de las sulfosales es disolviéndolas en soluciones de hidróxido antes de realizar la cianuración, ya que la alta densidad de carga 3^+ de las especies As(III) o Sb(III) , en las subestructuras piramidales AsS_3 o SbS_3 , podría polarizar a los iones hidroxilo de la solución para formar especies más estables en solución. Aunque Meléndez [39] mostró que es posible disolver las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 en una solución de hidróxido, extrayendo As o Sb ; no se informaron experimentos que demostrarán su hipótesis (el pretratamiento con hidróxido puede aumentar la extracción de Ag con cianuro).

Una investigación realizada por Smagunov *et al.* [40] anterior a la realizada por Meléndez [39], parece corroborar que un pretratamiento con hidróxido puede ser efectivo para aumentar la extracción de plata. Lamentablemente, la forma en que se llevó a cabo la reacción no permite concluir lo anterior, ya que se realizó un tratamiento mecanoquímico con hidróxido, lo cual dificulta atribuir sólo a la reacción de proustita con hidróxido (Ec. 1) el posterior aumento en la extracción de plata. De hecho, es conocido que los tratamientos mecanoquímicos producen transformaciones significativas en las partículas minerales, debido al impacto que experimentan las partículas a altas temperaturas [31]. Sin embargo, los resultados obtenidos por Smagunov *et al.* [40] y Meléndez [39], son consistentes al mostrar que un sólido parecido al sulfuro de plata se obtiene después de la reacción entre la sulfosal Ag_3AsS_3 y los iones hidróxido [40].



Resultados recientes [27,33,34,41] han mostrado que un tratamiento a un concentrado con sulfosales en soluciones de hidróxido antes de la cianuración aumenta la extracción de plata. En uno de los estudios antes mencionados [41], se realizaron pretratamientos con KOH modificando diferentes variables, y se encontró que la extracción de Sb de los minerales se incrementa si hay un aumento en la concentración de KOH , una mayor temperatura y una disminución del tamaño de partícula. Además, la extracción de Sb de las sulfosales se correlaciona con la extracción de plata. Sin embargo, debido a que no se

usó un diseño de experimentos, no fue posible determinar si estas variables presentaban alguna sinergia durante el pretratamiento con hidróxido; esta información podría ayudar a encontrar las condiciones para obtener una extracción más efectiva de Sb o la posterior extracción de Ag.

Así, un diseño de experimentos factorial 2^k permitiría estudiar el efecto conjunto de una combinación de k factores (variables experimentales) que producen una mejor respuesta (resultado experimental). El diseño factorial es importante porque es la base para encontrar condiciones experimentales adecuadas de valor práctico. Existen diferentes diseños 2^k , el diseño 2^3 es uno de los que se utilizan en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es probable que haya varios factores por investigar, ya que minimizan el número de experimentos con los cuales pueden estudiarse los factores en un diseño factorial completo [42].

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

La hipótesis planteada para desarrollar esta investigación se presenta a continuación:

Es posible disolver selectivamente antimonio o arsénico de sulfosales naturales y análogos sintéticos en soluciones de hidróxido, para posteriormente extraer plata con mayor rendimiento que en la lixiviación convencional con cianuro.

Teniendo en cuenta la hipótesis anterior, se estudiaron sólidos naturales y sintéticos en la búsqueda de generalizar el conocimiento sobre la disolución de las sulfosales en soluciones de hidróxido para, *demostrar que independientemente del tipo de sulfosal, este grupo de minerales es disuelto en soluciones acuosas de hidróxido de potasio*. Por otra parte, se realizó un diseño de experimentos para estudiar el efecto del pretratamiento de las sulfosales sintéticas más representativas, pirargirita y proustita, para evitar cualquier interferencia experimental o sesgo cognitivo y así, *determinar condiciones adecuadas para extraer plata de sulfosales sintéticas con soluciones de cianuro utilizando un pretratamiento con hidróxido de potasio*. A pesar que no fue posible contar con una muestra de un concentrado mineral con sulfosales, para ganar experiencia en el estudio de minerales procesados industrialmente pero como aprendizaje lateral se buscó, *determinar las condiciones más adecuadas para extraer plata de un concentrado mineral con soluciones de cianuro utilizando un pretratamiento con hidróxido de potasio*.

Así, el *objetivo general* de esta investigación fue:

Lixiviar sulfosales sintéticas y naturales refractarias al proceso de cianuración utilizando un pretratamiento con soluciones de hidróxido para incrementar significativamente la extracción de plata con cianuro.

3. METODOLOGÍA

Preparación de las soluciones. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada de una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ y reactivos de grado analítico.

Preparación de las muestras minerales

Los especímenes minerales se obtuvieron de la mina El Zancudo en Titiribí, Antioquia, del socavón Los Albertos; con estas muestras se prepararon láminas delgadas pulidas y sus réplicas. Para la preparación de las láminas, las muestras se cortaron con un disco de diamante en prismas rectangulares de aproximadamente $(4 \times 3 \times 1) \text{ cm}^3$, estas se desbastaron por una de las caras con carburo de silicio de distinta granulometría hasta conseguir una superficie plana y pulida; la cara pulida de la muestra se pegó a un vidrio petrográfico con resina epoxi, ejerciendo presión con una prensa para evitar la formación de burbujas. Posteriormente se realizó un corte $< 1 \text{ mm}$ de espesor con la cortadora y otro corte a $100 \mu\text{m}$ con la rectificadora; de modo que la muestra estuvo lista para comenzar el proceso de desbaste y pulido, el cual se realizó con carburo de silicio de distinta granulometría, desde grado 100 hasta 1000, finalmente se utilizó polvo de diamante (9, 3 y $1 \mu\text{m}$) en la pulidora hasta conseguir una superficie uniforme con un espesor menor de $100 \mu\text{m}$. El prisma remanente fue igualmente devastado y pulido con carburo de silicio y pasta de diamante para obtener la réplica de la lámina delgada pulida.

Síntesis de sulfosales

La síntesis de las sulfosales se realizó por un método de estado sólido, similar al proceso de formación de los minerales en la naturaleza a partir de un enfriamiento rápido de una masa de rocas fundidas. Así, los elementos para sintetizar las sulfosales Ag_3SbS_3 y Ag_3AsS_3 se pesaron y mezclaron en proporciones estequiométricas a partir de los elementos de alta pureza As, Sb, Ag y S, con un pequeño exceso de S. Los tubos de cuarzo utilizados para realizar la reacción se limpiaron con HNO_3 durante 48 h, se lavaron con agua destilada y se secaron en un horno a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Los tubos de cuarzo empacados con los elementos de alta pureza se sellaron con una llama de acetileno-oxígeno a una presión de $\sim 10^{-4}$ torr. Cada ampolla de cuarzo se suspendió con un alambre en distintos hornos verticales Variac (140 V y 12 A), y se elevó la temperatura por etapas

en rampas de calentamiento de 1.8 °C/h, manteniendo cada una de las temperaturas que a continuación se indican durante 24 h. Con la finalidad de realizar una prerreacción de los elementos a baja presión de vapor, la temperatura se mantuvo en 120 °C durante 24 h, justo por arriba del punto de fusión del S (115.2°C), posteriormente se calentó a 444.6 °C que corresponde a la temperatura de ebullición del S, para seguidamente elevar la temperatura a 630.6 °C (temperatura de fusión del Sb); nuevamente se elevó la temperatura a 961.8 °C (punto de fusión de la Ag), y la última rampa de calentamiento se realizó a una velocidad de 0.76 °C/h hasta llegar a 1000°C. Este procedimiento se realizó para evitar una sobrepresión en la ampolla de cuarzo con la consecuente explosión [43,44]. Una vez alcanzada la última temperatura, se realizó un enfriamiento en una rampa de 29 °C/h desde 1000 °C hasta 300 °C, y esta última temperatura se mantuvo por 24 h. Al finalizar este procedimiento la cápsula se retiró del horno y se introdujo en un recipiente con agua a temperatura ambiente para realizar un enfriamiento rápido. La síntesis de Ag_3AsS_3 fue similar con la única diferencia que en lugar de mantener la temperatura constante en 630.6 °C se llegó hasta 614 °C. De esta manera el tiempo total de cada una de las síntesis fue de 720 horas (1 mes).

Preparación de las sulfosales

Cada uno de los sólidos sintetizados se molieron en un mortero de ágata y las partículas se pasaron a través de un tamiz malla 325 (45 μm); posteriormente, los sólidos pasantes se molieron nuevamente hasta lograr pasar por una malla 400 (38 μm), y este procedimiento se realizó varias veces para evitar sobremoler las partículas. La fracción utilizada para los experimentos posteriores fue aquella menor que 38 μm .

Preparación del mineral procesado

Una muestra obtenida de una planta de procesamiento de minerales, que por razones de confidencialidad no se puede revelar su procedencia, fue molida en un molino de bolas hasta obtener una muestra que se tamizó con una malla 400; el pasante fue utilizado para realizar los experimentos de lixiviación.

Preparación de electrodos de pasta de carbono

Las partículas del mineral procesado se caracterizaron electroquímicamente en electrodos

de pasta de carbono, los cuales se elaboraron mezclando la muestra mineral y grafito de alta pureza en una proporción 70/30 %p/p, por diez minutos en un mortero de ágata. Después, se agregó nujol para aglomerar los sólidos, homogenizando la mezcla por cincuenta minutos con el pistilo del mortero. La pasta se introdujo en una jeringa de insulina de 1 mL y 0.2 cm de diámetro (área geométrica 0.0314 cm^2) y el contacto eléctrico entre el electrodo y el potencióstato se estableció con un alambre de cobre, el cual se introdujo en la pasta de carbono dentro de la jeringa. Antes de iniciar las mediciones electroquímicas, la superficie del electrodo se renovó empujando una pequeña cantidad de pasta y la superficie se pulió sobre una hoja de papel.

Caracterización de los minerales naturales

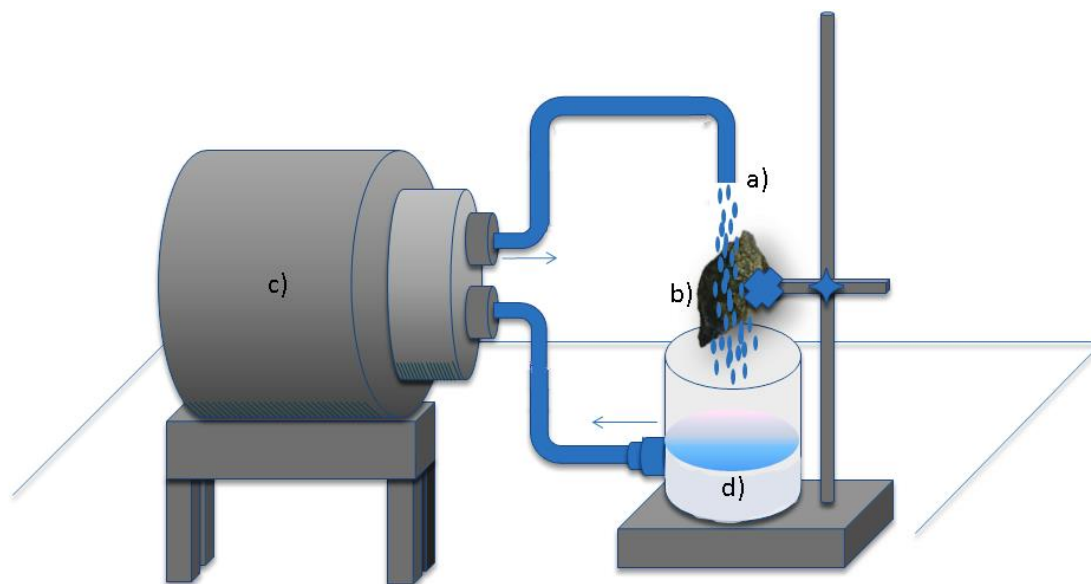
Los minerales en las láminas delgadas se identificaron con un microscopio de polarización con luz transmitida y reflejada marca Olympus BH-2 (BHTU) Microscope – Olympus objectives 40x y las imágenes se fotografiaron con una cámara digital Sony. La réplica que corresponde a la lámina delgada donde se identificaron sulfosales se observó con un microscopio metalográfico equipo Olympus GX71 con luz reflejada. En esta misma réplica se analizaron cualitativamente distintas regiones por microdifracción de rayos X (μXRD), con un difractómetro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha 1$ a 40 kV y 40 mA, para un tiempo de muestreo de 110 s. Los perfiles de difracción se compararon con los encontrados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data. La zona donde se identificaron sulfosales fue caracterizada en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, FEI Quanta FEG 650) acoplado a un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X (EDS).

Lixiviación alcalina de las muestras naturales

A la zona de la superficie de la réplica de la lámina delgada donde se identificaron sulfosales se adicionaron unas gotas de la solución de 1 M KOH durante 1 hora. Para detener la reacción, la superficie se lavó con agua desionizada, se secó a temperatura ambiente y se analizó por FESEM-EDS, este procedimiento se repitió para un tiempo de reacción de 3 horas. Con la finalidad de realizar una mayor alteración de la superficie de

la réplica, esta se expuso a un flujo de 3 L/min durante 6 horas, como se muestra en la Fig. 2. La superficie tratada se lavó con agua desionizada, se secó a temperatura ambiente y se caracterizó por FESEM-EDS; por último, se repitió este procedimiento para 4 horas más de reacción.

Fig. 2. Sistema de recirculación de la solución 1 M KOH para el tratamiento alcalino de la muestra mineral. a): flujo de la solución perpendicular a la sección pulida, b): réplica de la sección pulida, c): bomba peristáltica, d): recipiente para contener la solución.



Disolución de las sulfosales de plata sintéticas

La reacción de las partículas de pirargirita y proustita se realizó de acuerdo a un diseño de experimentos 2^3 (Tabla 3). El diseño constó de nueve experimentos y tres réplicas asociadas a la incertidumbre (2 M KOH, 2 h, 45 °C), para un total de 11 experimentos.

Tabla 3. Niveles y factores (variables) de entrada para el diseño factorial en el tratamiento de proustita y pirargirita con soluciones de hidróxido.

Nivel/Factor	Valor		
	Mínimo	Medio	Máximo
Concentración KOH, M	1	2	3
Tiempo de reacción, h	1	2	3
Temperatura, °C	30	45	60

Para minimizar el sesgo en la medición los experimentos se realizaron en orden aleatorio según la Tabla 4.

Tabla 4. Experimentos en orden aleatorio para el tratamiento de proustita y pirargirita con las soluciones de hidróxido.

Experimento	Concentración KOH, M	Tiempo de reacción, h	Temperatura, °C
1	3	1	30
2	1	1	60
3	2	2	45
4	3	3	30
5	1	1	30
6	2	2	45
7	2	2	45
8	3	1	60
9	1	3	30
10	3	3	60
11	1	3	60

La lixiviación de cada sulfosal se realizó en un matraz de tres bocas acoplado a un condensador con reflujo de agua, para evitar la evaporación de la solución lixivante. Cada lixiviación se realizó con 100 mg de la sulfosal en 50 mL de la solución de hidróxido. El calentamiento se realizó con una manta de calentamiento y el sistema se agitó con una barra magnética a 300 rpm.

Finalizado el tiempo de reacción, la mezcla se centrifugó y la solución se separó para su posterior análisis. Las partículas remanentes se lavaron con agua desionizada y se centrifugaron tres veces, posteriormente se secaron con un flujo de nitrógeno y se lixiviaron con 0.25 M KCN (6500 ppm, pH 11.76), durante 24 h. La lixiviación con cianuro se realizó a 30 °C con una agitación a 300 rpm, burbujeando aire en la solución con un motor de pecera. La separación de los sólidos de la solución lixiviada se realizó de una manera similar a la descrita para la reacción con hidróxido.

Disolución del mineral procesado

El tratamiento del mineral procesado se realizó según un diseño de experimentos 2³, el

cual se presenta en la Tabla 5. El diseño constó de nueve experimentos y cuatro réplicas asociados a la incertidumbre (2 M KOH, 2 h, relación sólido/líquido 1/3.50) para un total de 12 experimentos. Los experimentos se realizaron en orden aleatorio según la Tabla 6. El tratamiento del mineral procesado se realizó de la misma manera descrita en la sección anterior, en distintas relaciones sólido/líquido usando siempre 10 g del mineral procesado, a una temperatura de 30 °C.

Tabla 5. Niveles y factores (variables) de entrada del diseño factorial en el tratamiento del mineral procesado con soluciones de hidróxido.

Nivel/Factor	Valor		
	Mínimo	Medio	Máximo
Concentración KOH, M	1	2	3
Tiempo de reacción, h	1	2	3
Relación sólido/líquido, g/mL	1/2	1/3.5	1/5

Tabla 6. Experimentos en orden aleatorio para el tratamiento del mineral procesado con las soluciones de hidróxido.

Experimento	Concentración KOH, M	Tiempo de reacción, h	Relación sólido/líquido, g/mL
1	3	1	1/2
2	1	1	1/2
3	2	2	1/3.5
4	3	3	1/5
5	1	1	1/5
6	2	2	1/3.5
7	2	2	1/3.5
8	3	1	1/5
9	1	3	1/2
10	3	3	1/2
11	1	3	1/5
12	2	2	1/3.5

Cianuración. Para determinar el efecto que tienen las muestras al ser tratadas con las soluciones de KOH en la extracción de Ag, a cada una de las muestra de las sulfosales

proustita, pirargirita y el mineral procesado se le realizó una lixiviación con cianuro sin realizar el pretratamiento.

Cuantificación de especies en solución. Las determinaciones de los elementos lixiviados As, Sb y Ag de las sulfosales sintéticas con KOH y CN^- , además de Sb, Cu, Zn, Fe y Ag del mineral procesado, se realizaron en un espectrofotómetro de llama Agilent Technologies 200 Series AA Systems, equipado con quemador de flujo de aire-acetileno. Las condiciones de flujo y mezcla de gases, tipo de quemador, corriente de la lámpara, entre otras, fueron recomendadas por el fabricante y seguidas para realizar cada determinación.

Caracterización de las muestras particuladas

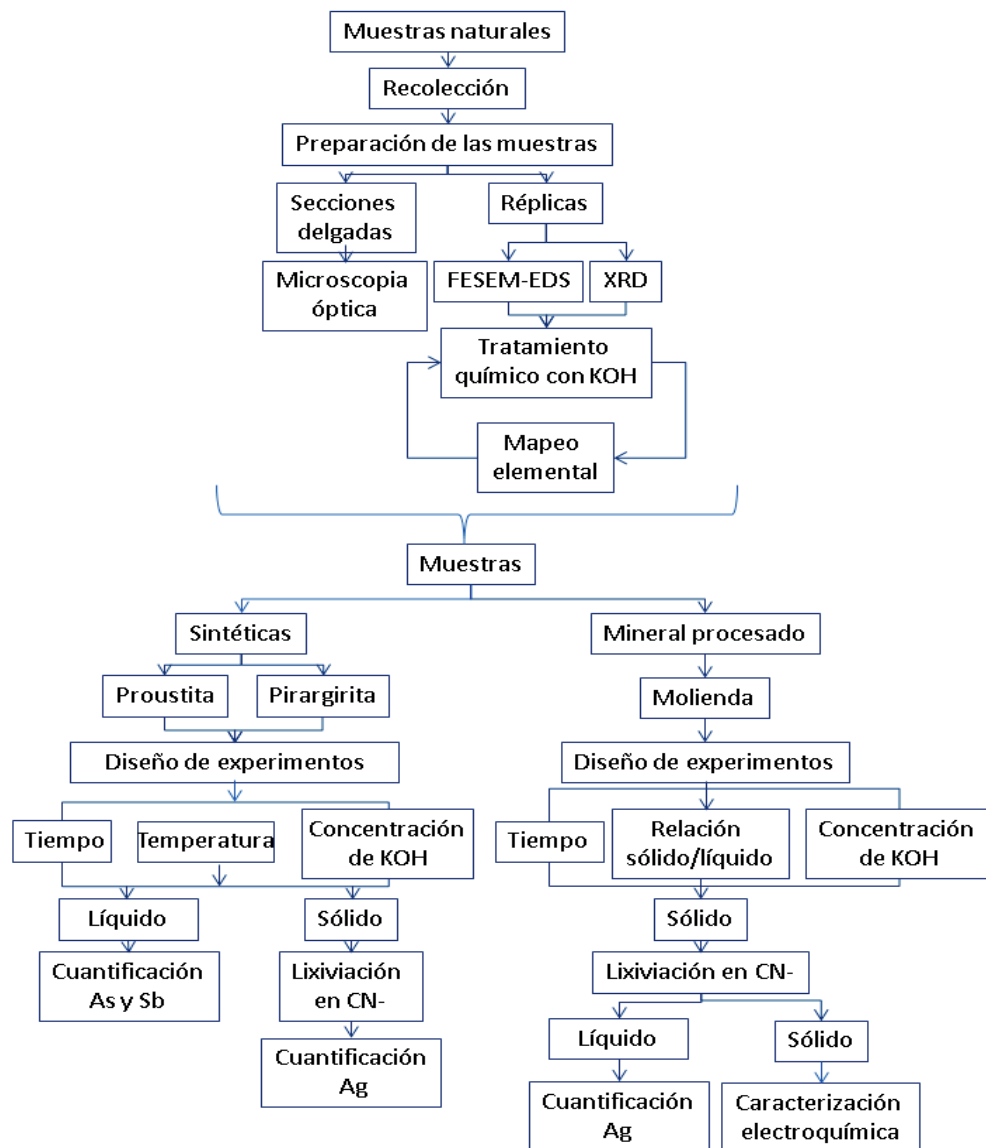
Las sulfosales sintéticas, pirargirita de color rojo oscuro y proustita de color rojo rubí con un matiz naranja, el mineral procesado de color amarillo, y los productos de la reacción de estos sólidos con la solución de hidróxido de los cuales se obtuvo la mayor extracción de plata con cianuro, se analizaron por difracción de rayos X, con un difractómetro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha_1$ a 40 kV y 40 mA, para un tiempo de muestreo de 110 s. Los perfiles de difracción se compararon con la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data. El análisis cuantitativo de las fases encontradas en el mineral procesado se realizó mediante el refinamiento por el Método de Rietveld del perfil observado, habiéndole agregado a la muestra una cantidad conocida de un estándar interno ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corindón) correspondiente al 20%.

Caracterización electroquímica

Las mediciones se realizaron en una celda convencional de tres electrodos conteniendo 80 mL de una solución 1 M H_2SO_4 , la cual se burbujeó con nitrógeno durante 20 minutos para eliminar el oxígeno disuelto antes de realizar las mediciones. Las partículas del mineral procesado (tamaño de partícula menor que 38 μm) fueron caracterizadas en electrodos de pasta de carbono, los cuales se usaron como electrodos de trabajo. Se utilizó una barra de grafito de alta pureza como contraelectrodo y un electrodo de referencia de calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{KCl}(\text{sat.})$ (0.244 V vs SHE) con un potenciostato PAR

263. El residuo de la lixiviación del mineral procesado en KOH y KCN, para el cual se obtuvo la mayor extracción de Ag se caracterizó como se describió anteriormente, pero utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm) y el software NOVA 1.10; se usó un electrodo de referencia Ag/AgCl, 3.0 M KCl (0.207 V vs NHE) en un capilar de Luggin. Después de un estudio de velocidades de barrido, se eligió una velocidad de la perturbación de 25 mVs^{-1} para realizar todas las mediciones. La ventana de potencial de los resultados que se presentan se obtuvo después de realizar un estudio de potenciales de inversión.

Fig. 3. Diagrama de flujo de la metodología experimental seguida en esta investigación.

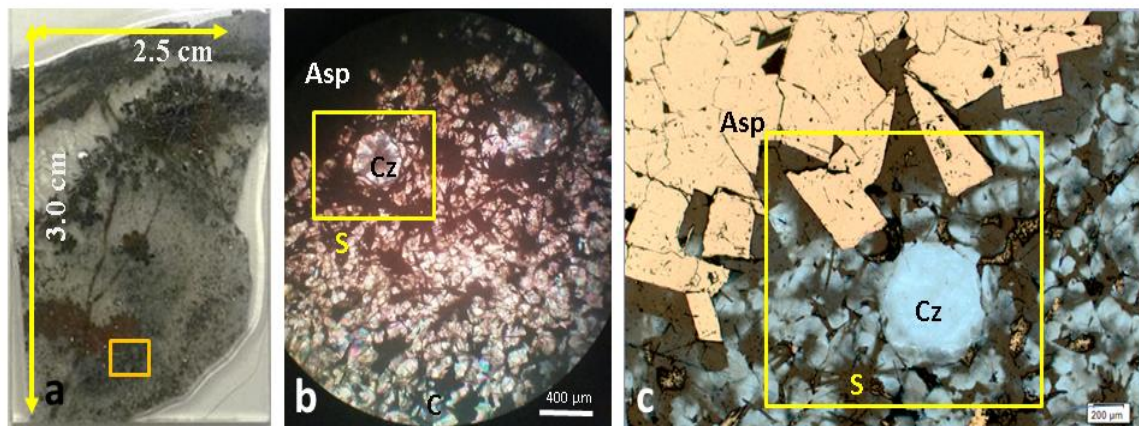


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE SULFOSALES NATURALES

En la Fig. 4a se muestra una imagen de la lámina delgada en la que se identificaron sulfosales. En primer lugar se presenta una micrografía de luz reflejada (Fig. 4b), en donde las zonas brillantes y de color blanco corresponden a cuarzo y las zonas coloridas a carbonatos. Las sulfosales tienen forma de agujas y muestran coloraciones entre el amarillo y el rojo, aunque por la calidad de la fotografía y el grosor de la lámina en la Fig. 4b se observan opacas. Los granos de arsenopirita (FeAsS) tienen la característica forma romboédrica [19] mientras que las sulfosales se observan oscuras en la micrografía de luz transmitida (Fig. 4c). La arsenopirita y las sulfosales ocurren asociados a granos micrométricos en cuarzo y carbonato, mineralización que es característica de las vetas en la mina el Zancudo [15].

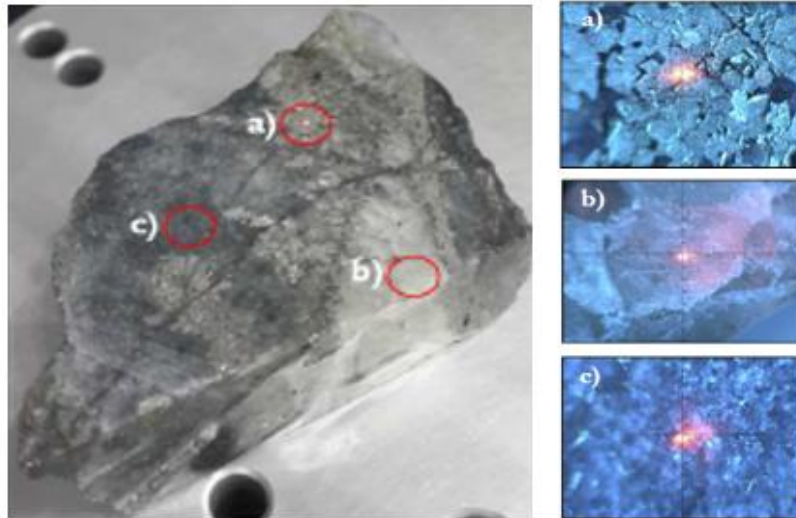
Fig. 4. a) Lámina delgada representativa de una muestra de la mina el Zancudo, Antioquia, observada al microscopio con b) luz reflejada y c) luz transmitida. Arsenopirita (Asp), sulfosal (S), cuarzo (Cz) y carbonato (C).



Con el propósito de identificar al tipo de sulfosal en la sección pulida (réplica de la lámina delgada caracterizada por microscopía óptica), los minerales presentes en tres zonas representativas se identificaron por μ XRD (Fig. 5). En las tres zonas se identificó cuarzo (PDF 000-89-8935), mientras que en la zona “a” se identificó además a la arsenopirita (PDF 000-42-1320) y en la zona “c” a la sulfosal jamesonita (PDF 000-42-

1391, Anexo 1). Con el objetivo de elegir una zona de estudio en la sección pulida, fue necesario identificar a la sulfosal utilizando FESEM-EDS.

Fig. 5. Sección pulida de una muestra mineral de la mina el Zancudo, Antioquia, caracterizada por μ XRD en las zonas etiquetadas como a), b) y c).



En la imagen obtenida por FESEM-EDS (Fig. 6) se identificaron incrustaciones en cuarzo de arsenopirita FeAsS y jamesonita, esta última con una composición aproximada $\text{Pb}_{3.8}\text{Fe}_{1.1}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_{14}$, (los cálculos de la reconstrucción mineralógica se encuentran en el Anexo 2). Un mapeo elemental en la zona descrita anteriormente (Fig. 7) muestra que la región brillante de la imagen de FESEM (Fig. 6), donde se identificó a la jamesonita, además contiene Cu, Ag y As para un tiempo de análisis de 12 h; sin embargo, hasta donde pudo ser detectado en el análisis puntual por EDS estos elementos no se determinaron, por lo que su contenido debe ser menor que 0.1 %. Ciertamente, la presencia de Cu y Ag en la jamesonita ha sido reportada en concentraciones menores al 1 % [45]. La distribución elemental en los granos de las sulfosales es homogénea, con excepción de dos de los granos que tienen una marcada forma de agujas, en los cuales la concentración de Cu y Ag es mayor cualitativamente (Fig. 7).

Inicialmente, se realizó un tratamiento de lixiviación estático en la superficie de la sección pulida con la solución de KOH, después de esta reacción no se observaron cambios significativos en los mapeos elementales respecto a la muestra sin tratamiento (Fig. 7).

Fig. 6. Imagen representativa de electrones retrodispersados de una sección pulida del mineral de la mina el Zancudo. Arsenopirita (Asp), jamesonita (Jm) y cuarzo (Cz). Las cruces señalan el punto donde se realizaron los análisis elementales por EDS.

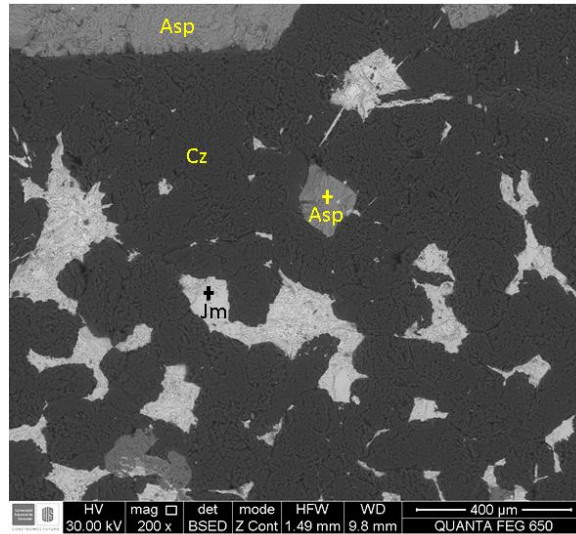
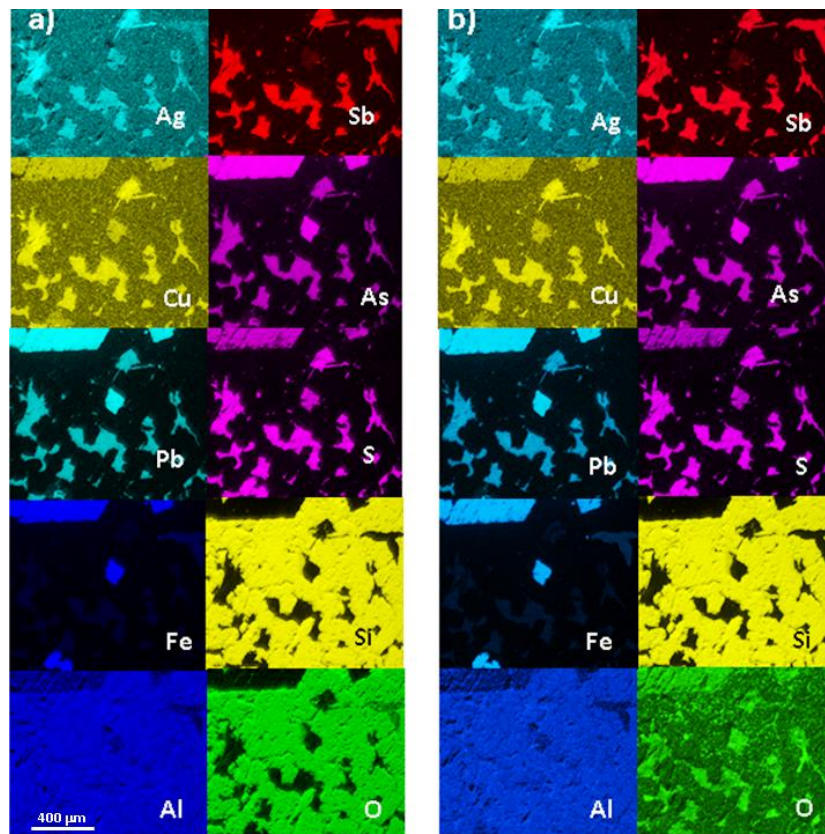


Fig. 7. Mapeo elemental de la zona mostrada en la figura 6 de una muestra de la mina el Zancudo a) antes y b) después de reacción con una solución 1.0 M KOH durante 10 h.



Esto se debe a que la reacción está limitada por la geometría de la muestra, debido a que los granos de los minerales no están liberados y su área de contacto con la solución está restringida. Para evitar interacciones galvánicas [2,24], uno de los granos de jamesonita rodeado únicamente por cuarzo se eligió para estudiar su reactividad a través del cambio en su composición elemental por FESEM-EDS. Con el fin de tratar de acelerar la reacción, los últimos 2 tratamientos, con duración de 6 h y 4 h cada uno (para un tiempo de reacción acumulado de 10 h y 14 h) se realizaron con un flujo de la solución de hidróxido paralelo a la superficie de la muestra y no de manera estática como en las primeras 4 h.

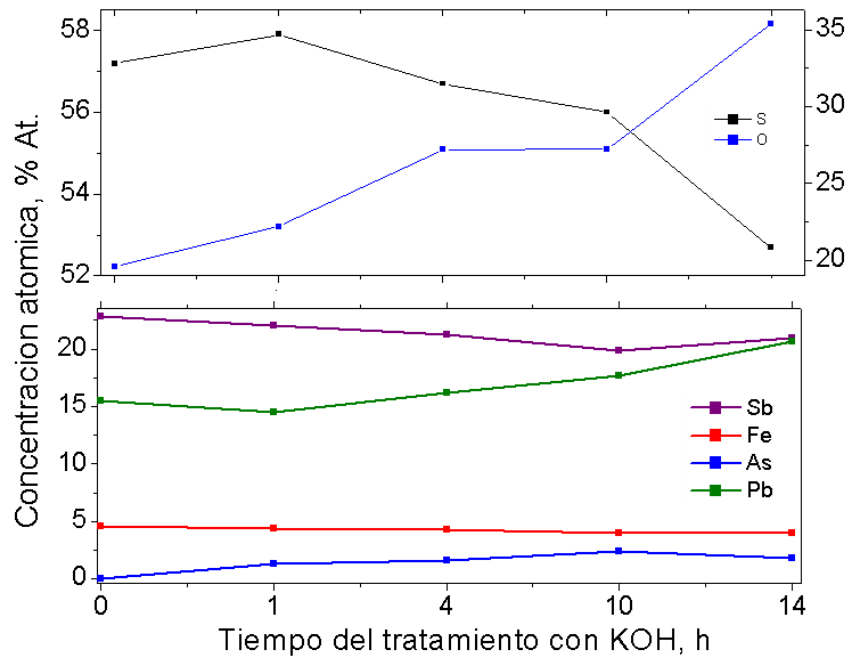
Se realizó un análisis elemental semicuantitativo puntual en una zona donde se identificó jamesonita (Fig. 6). En la Fig. 8 se muestra que a medida que se incrementa el tiempo de reacción la cantidad de S, Sb y Fe disminuye, mostrando la disolución de la sulfosal. El S y Sb disminuyen en proporción estequiométrica, mientras que el Fe disminuye en menor medida. Estos resultados indican que posiblemente los grupos de coordinación piramidal SbS_3 en la jamesonita se disuelven preferencialmente sobre la demás estructura por precipitación de oxo y/o hidróxidos, lo cual confirma los resultados de la literatura [39], que muestran que los grupos piramidales en las sulfosales pirargirita Ag_3SbS_3 y proustita Ag_3AsS_3 son disueltos selectivamente en soluciones de hidróxido.

Después de 1h de reacción se detectó la presencia de As (Fig. 8), debido posiblemente a la sustitución de As por Sb en la jamesonita [45]: esta sustitución en estado sólido es común que ocurra en sulfosales [37,39,45]. A medida que aumentó el tiempo de reacción, la cantidad de Pb se incrementó debido a la disolución de los otros elementos en la zona estudiada; esto se atribuye a la posible formación de hidróxidos u óxidos de plomo, enriquecimiento que también ha sido informado para la galena (PbS) cuando es expuesta al medio ambiente [25,46] o durante la lixiviación de sulfosales en presencia de nitrato de plomo [27].

Es importante señalar que la cantidad de O aumentó con el tiempo de reacción (Fig. 8), esto puede deberse a la exposición de la muestra al medio ambiente en el lapso de tiempo entre el tratamiento con hidróxido y el análisis por FESEM-EDS, o por el remplazo de S por O (o $-\text{OH}$). De esta manera, los productos sólidos de la oxidación pudieron haber

contribuido a obstaculizar la disolución de la jamesonita, así como también la limitación por el área de exposición de la jamesonita con la solución de KOH.

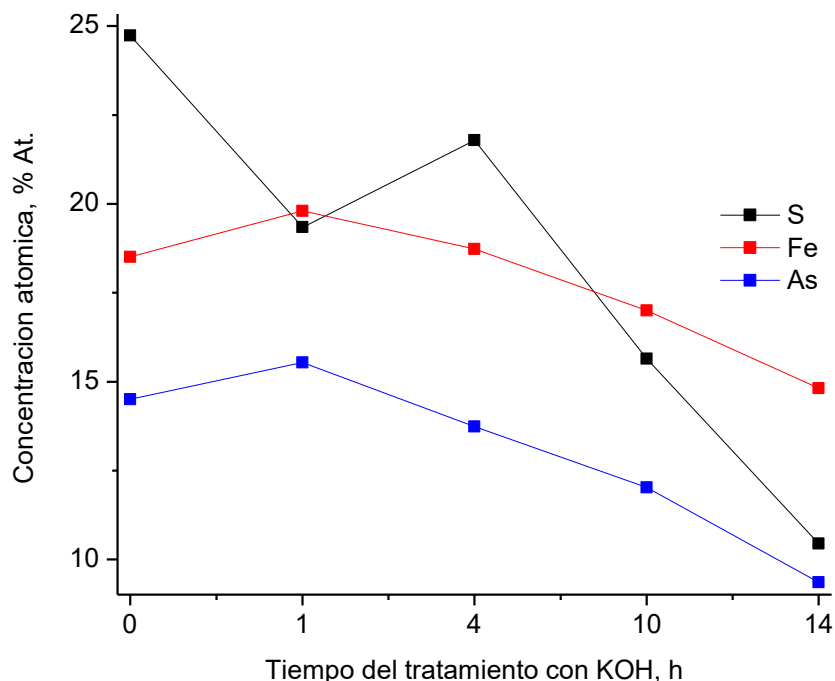
Fig. 8. Evolución de la cantidad atómica de la muestra de jamesonita en función del tiempo de reacción con 1.0 M KOH.



De manera similar, se analizó un grano de arsenopirita (Fig. 6) para estudiar su reactividad en 1 M KOH. En la Fig. 9 se observa que a medida que se incrementa el tiempo de la reacción, la cantidad de S, As y Fe disminuye. En la primera hora la cantidad de S disminuye drásticamente mientras que la cantidad de As y Fe aumenta. Esto se debe a que la disolución oxidativa de arsenopirita libera especies solubles de S y As de manera simultánea a la formación de una capa de oxihidróxido de Fe (III), en la cual se adsorben las especies solubles de arsénico [37,47-49], aumentado así su concentración en la superficie alterada del mineral. Por tanto, la reactividad de la arsenopirita valida los resultados obtenidos con el grano de jamesonita.

Otras investigaciones [46,49] y los resultados hasta aquí obtenidos indican que en general las soluciones de hidróxido son capaces de extraer As y Sb de distintos sulfuros y sulfosales que contienen a estos elementos.

Fig. 9. Evolución de la cantidad atómica de arsenopirita en función del tiempo de reacción con 1.0 M KOH.



4.2. DISOLUCIÓN DE SULFOSALES DE PLATA SINTÉTICAS

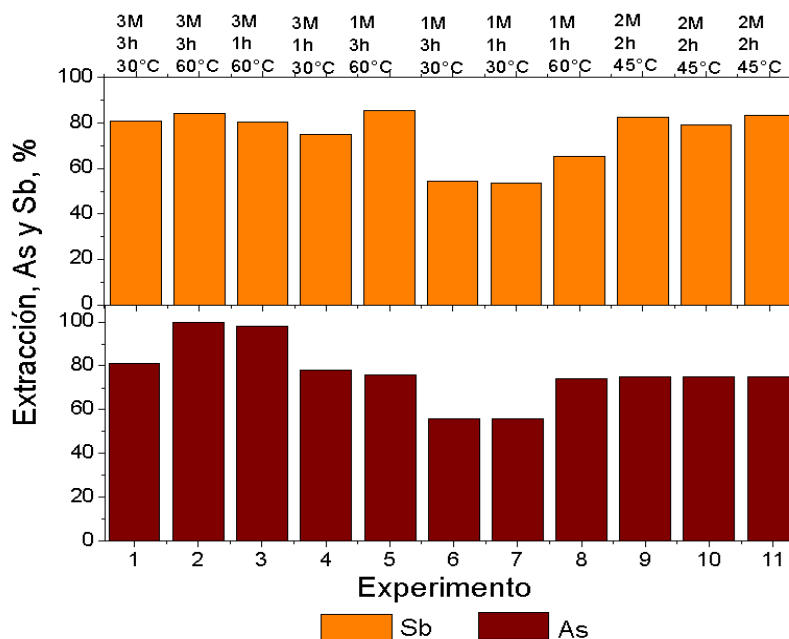
Con el fin de determinar el efecto que tiene el tratamiento de sulfosales con soluciones de hidróxido, se sintetizaron sólidos análogos a las sulfosales minerales proustita Ag_3AsS_3 y pirargirita Ag_3SbS_3 . De esta manera se evitaron los sesgos experimentales que se tienen al trabajar con concentrados minerales: pares galvánicos, plata contenida en distintos minerales, liberación pobre de la sulfosal, entre otros [24,33]. Debido a que la velocidad de disolución de las partículas minerales durante su lixiviación depende de su tamaño, y esto determina el porcentaje de extracción en un tiempo determinado, se seleccionaron las partículas con un tamaño menor de $34 \mu\text{m}$.

Para encontrar las condiciones más convenientes del pretratamiento con KOH realizado a las sulfosales pirargirita y proustita, que lleven a una mayor extracción de plata con cianuro, las variables elegidas para el pretratamiento fueron la concentración de los iones hidróxido, el tiempo de reacción y la temperatura. La Tabla 4 muestra el número de experimentos realizados de acuerdo a un diseño de experimentos 2^3 . Posteriormente, las

muestras obtenidas después de cada pretratamiento se lixiviaron en una solución 0.2 M KCN.

En la solución lixiviada del pretratamiento se cuantificaron los elementos que componen a las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 . En el caso de la plata la cantidad determinada estuvo por debajo del límite de cuantificación, debido posiblemente a la formación de especies insolubles. En la Fig. 10 se presenta la cantidad de As y Sb extraída en la solución cuando se realizó el pretratamiento con soluciones de KOH a la proustita y pirargirita, respectivamente.

Fig. 10. Extracción de As y Sb de a) proustita y b) pirargirita con soluciones de hidróxido a diferentes condiciones de concentración, tiempo y temperatura, indicadas en la figura. La extracción de Ag con 0.2 M KCN corresponde al producto de la reacción de las sulfosales en las soluciones de hidróxido.



En todas las reacciones de las sulfosales con KOH (22 experimentos) se extrajo As o Sb en una cantidad mayor del 50 %, y en el caso de la proustita se extrajo el 100 % de As con la concentración de hidróxido más alta (3 M KOH), la mayor temperatura (60 °C) y tiempo de reacción (3h). Por otra parte, la mayor extracción de Sb se obtuvo en condiciones similares pero para la concentración de hidróxido más baja (1 M KOH).

Químicamente se esperaría que la mayor extracción se obtendría con la concentración de hidróxido más alta, como se obtuvo en el caso de la proustita; la razón de este comportamiento se describe más abajo.

Con la finalidad de identificar la significancia de las principales variables y sus interacciones en la influencia de la extracción de As, Ag y Sb, los datos fueron tratados estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA). Los resultados del análisis de regresión son presentados en el Anexo 3, que son altamente significantes en los términos del modelo como lo muestra el valor $F \gg \gg$ valor P que a su vez es menor que 0.0500.

En la Tabla 7 se presentan las ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales para la extracción de As y Sb de las sulfosales con hidróxido. El porcentaje de variación de la variable de respuesta (extracción de As) es cercano al 100 %, lo cual indica que los resultados están correlacionados y que hay una clara tendencia en las variables significativas (ver más abajo). Por otra parte, el porcentaje de variación en la extracción de Sb es del 84.23 % (Tabla 7), lo cual puede deberse a que la variación en la extracción de Sb no es significativa cuando se utilizan distintas concentraciones de hidróxido. Así, para

Tabla 7. Ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales en la extracción de As, Sb y Ag para la proustita y pirargirita en los distintos medios lixiviantes. T: temperatura, t: tiempo, C: concentración de KOH.

Elemento extraído		Ecuación de regresión del modelo	R ²	R ² (ajustado)
Proustita	As	% Ext.As = 31.62 + 11.125C – 9.37 t + 0.6417 T + 2.375 t *t + 0.375C*t	99.93%	99.85%
Pirargirita	Sb	% Ext.Sb = 49.82 – 26.99 C + 3.148 t – 0.221 T + 4.14 C*C+ 0.2516 C*T	92.11%	84.23%

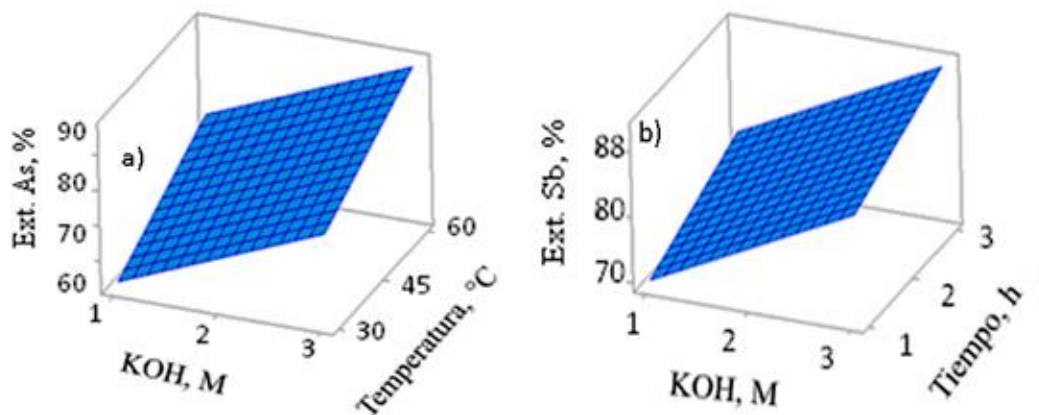
la misma temperatura (60 °C) y tiempo de reacción (3h), la extracción de Sb con soluciones 1 M y 3 M de KOH es 85.4 % y 84.0%, respectivamente; estos valores son muy cercanos y como se indicó más arriba se esperaría que el resultado fuera contrario. Debido a que la influencia de la concentración de KOH ocasiona una variación escasa en

la extracción de Sb y que el error asociado a la medida podría modificar la tendencia antes mencionada, se obtuvo un valor del ajuste bajo ($R^2 = 84.23 \%$).

Para las sulfosales estudiadas, se ha propuesto que la extracción de As o Sb en KOH está directamente relacionada con el radio atómico del As o Sb en los grupos piramidales AsS_3 o SbS_3 presentes en Ag_3AsS_3 o Ag_3SbS_3 [39]. Ya que la adsorción de los iones OH^- sobre el As o Sb del grupo piramidal ocasiona la ruptura y la formación de nuevos enlaces, el grado de avance de la reacción es función de la capacidad del As o Sb para polarizar o distorsionar la nube electrónica del OH^- . Así, el As tiene una mayor concentración de carga 3^+ respecto al Sb por su menor radio atómico, ocasionando una mayor disolución de la sulfosal. Por tanto, el mayor radio atómico del Sb tiene comparativamente una menor capacidad para reaccionar con los iones OH^- en el Ag_3SbS_3 , lo que lleva a una menor disolución. Esto se ve reflejado en que a la extracción de Sb no varía significativamente con la concentración a una misma temperatura y tiempo de reacción.

En la Fig. 11 se muestran las variables que afectan en mayor medida la disolución de las sulfosales. En el caso de la proustita las variables que más influyen en su disolución son la concentración de OH^- y el tiempo de reacción, lo cual confirma que los mayores efectos polarizantes del As tienen un papel fundamental sobre los iones OH^- en la reacción.

Fig. 11. Gráficas de superficie del efecto de las variables que más afectan la extracción de a) As y b) Sb en soluciones de hidróxido.

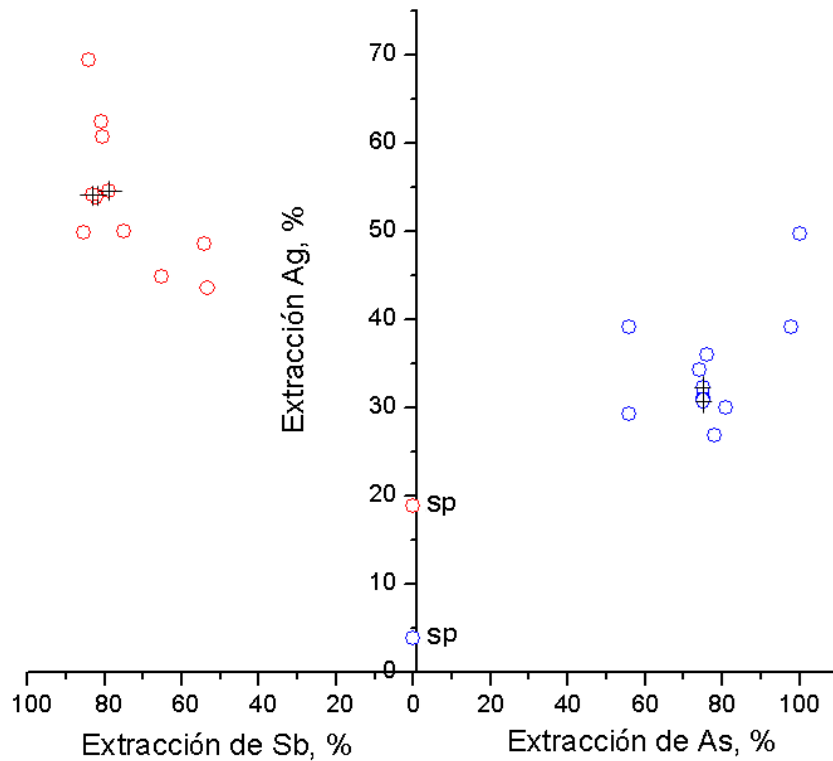


El argumento anterior es reforzado en vista de que la concentración de KOH tiene un efecto menor en la pirargirita en comparación con el tiempo de reacción y la temperatura, las cuales son la variable que más influyen en la disolución de Sb. Ciertamente, la temperatura ocasiona una mayor agitación térmica en la capa de difusión en la interfase pirargirita/solución y con ello se favorece la cinética de la reacción.

4.3. EXTRACCIÓN DE PLATA DE LAS SULFOSALES PRETRATADAS

En la Fig. 12 se presentan los resultados de la extracción de Ag con cianuro a partir de las sulfosales tratadas con soluciones de hidróxido, las condiciones de cianuración fueron en todos los experimentos iguales. La extracción de Ag con cianuro fue mayor para todos los pretratamientos con KOH que en las sulfosales sólo cianuradas. En ambos casos los sólidos cambiaron su color a gris oscuro.

Fig. 12. Extracción de Ag con 0.2 M KCN a partir del producto de la reacción de pirargirita Ag_3SbS_3 y proustita Ag_3AsS_3 tratadas con soluciones de hidróxido a diferentes condiciones de concentración, tiempo y temperatura. Sp: lixiviación con 0.2 M KCN sin pretratamiento.



En el caso de la pirargirita la extracción de Ag con cianuro fue 18.8 %, mientras que con la proustita sólo se extrajo 3.8 % de Ag; además, no se presentaron cambios en la coloración, estos resultados son consistentes con los informados en la literatura [8,31,37]. La extracción de Ag con cianuro fue mayor en la pirargirita que en la proustita pretratadas. La dispersión de los resultados se debe a que las condiciones experimentales no son fácilmente comparables en este tipo de gráficos. La desviación de los puntos centrales en porcentaje, obtenidos a partir de la proustita fueron As 0.2 y Ag 0.8, y de la pirargirita Sb 2.2 y Ag 0.3 (Fig. 12).

En la Tabla 8 se presentan las ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales para la extracción de Ag con cianuro a partir de los pretratamientos realizados a las sulfosales. El porcentaje de variación de la extracción de Ag es ~99 % en la pirargirita pretratada, mientras que para la proustita pretratada es ~82 %, lo cual indica que los resultados están más correlacionados para el compuesto de Sb que para el As (Fig. 12).

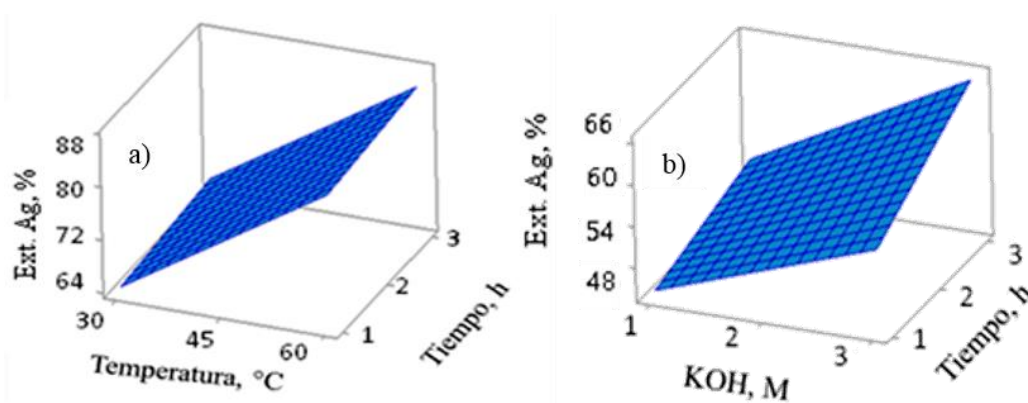
Tabla 8. Ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales en la extracción de Ag con cianuro de la proustita y pirargirita en los distintos medios lixiviantes del pretratamiento. T: temperatura, t: tiempo, C: concentración de KOH.

Elemento extraído		Ecuación de regresión del modelo	R ²	R ² (Ajustado)
Proustita	Ag	% Ext.Ag = - 69,60 + 4,69 T + 3.83 t + 20.65C - 69,60 T*T - 0.286 T*C	91.20%	82.39%
Pirargirita	Ag	% Ext.Ag = 41.56 - 1.55 C + 1.108 t - 0.0868 T + 1.388C*t + 0.1274 C*T	99.39%	98.77%

En la Fig. 13 se muestran las variables que afectan en mayor medida la extracción Ag con cianuro de las sulfosales pretratadas. En el caso de la pirargirita pretratada las variables del pretratamiento que más influyen en la extracción de Ag con cianuro son la concentración de KOH y el tiempo de reacción, mientras que en la proustita fueron la temperatura y el tiempo de reacción. Además, las variables antes mencionadas para la pirargirita influyen en mayor medida la extracción de Ag que para la proustita (Fig. 11 y 12).

Como se mostró aquí anteriormente, la reacción de proustita o pirargirita con soluciones de KOH, disuelve las especies de As o Sb en diferentes cantidades, al igual que se ha informado que el producto sólido de la reacción es Ag_2S según la Ec. 1 [40]. De acuerdo con estos informes y a los resultados aquí obtenidos, la transformación de las sulfosales en Ag_2S facilita la extracción de Ag, ya que este sulfuro es más fácilmente disuelto en soluciones de cianuro. Sin embargo, hasta donde se sabe no existen informes de la naturaleza química del producto de la reacción de cianuro con las sulfosales proustita y pirargirita después de haber sido tratadas con KOH.

Fig. 13. Gráficas de respuesta de las variables que más afectan la extracción de Ag en cianuro de las sulfosales pretratadas a) proustita y b) pirargirita en soluciones de hidróxido.

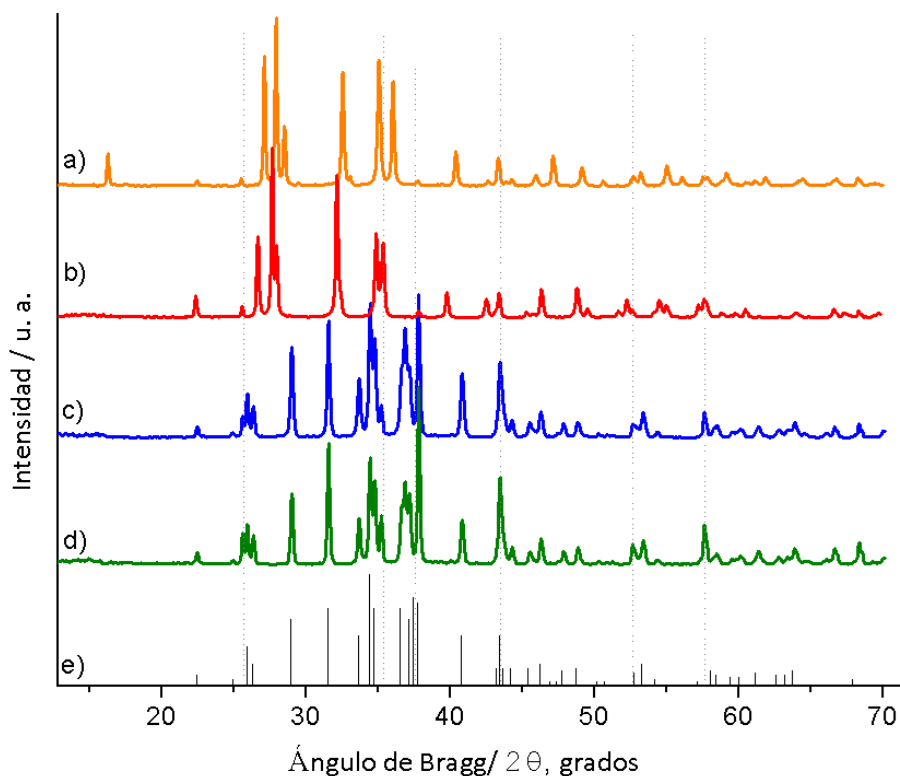


En la Fig. 14a,b se presentan los difractogramas de las sulfosales proustita (Ag_3AsS_3 , PDF 000-77-0328) y pirargirita (Ag_3SbS_3 , PDF 000-87-0709), y aquellos obtenidos después de su reacción con KOH y posterior lixiviación en 0.2 M KCN (Fig. 14c,d). El residuo de la cianuración en ambos casos es Ag_2S , identificado como acantita que corresponde a la fase alfa, la más estable termodinámicamente de las tres fases del Ag_2S . En el caso de la pirargirita esto muestra que el Sb remanente que no fue extraído durante el tratamiento con hidróxido fue extraído con la solución 0.2 M KCN, en la cual también hay iones hidróxido. A pesar de que en la proustita se disolvió el 100% de As en las mejores condiciones de lixiviación en KOH, se extrajo menos Ag que en la pirargirita. Esto podría estar relacionado con los productos superficiales que se forman sobre el α - Ag_2S , ya que se ha reportado la formación de polisulfuros [39]; sin embargo, sale de los alcances de este trabajo dar una explicación mayor.

4.4. EXTRACCIÓN DE PLATA DE UN MINERAL PROCESADO

Una vez demostrado que es posible aumentar la extracción de plata con cianuro a partir de sulfosales de plata sintéticas tratadas previamente con soluciones de KOH, y con el fin de determinar la influencia que podrían tener otros efectos (relación sólido/líquido, presencia de varios minerales y especies cianicidas) [50], se obtuvo un mineral procesado proveniente de una mina en un yacimiento en el cual hay una variedad de calcogenuros y sulfosales de Ag. Por razones de confidencialidad no fue posible obtener más información sobre el yacimiento o el tipo de procesamiento que tuvo la muestra entregada.

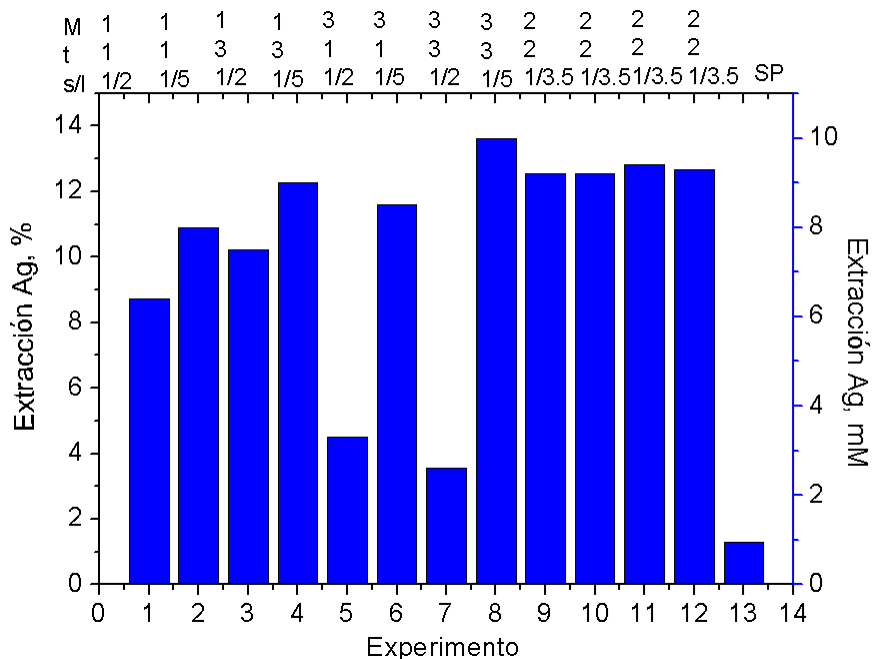
Fig. 14. Difractogramas de las sulfosales sintéticas a) Ag_3AsS_3 , b) Ag_3SbS_3 y los residuos de las lixiviaciones en 0.2 M KCN correspondientes, c) Ag_3AsS_3 y d) Ag_3SbS_3 después de haber sido pretratadas en 3 M KOH, a 60 °C durante 3 h. En la parte inferior se presentan las líneas del patrón de difracción de $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (PDF 000-89-3840).



Una muestra del mineral procesado industrialmente se analizó por fluorescencia de rayos X y se determinó que contenía 0.08% Ag, 0.06% Sb, 0.39% Cu, 6.37% Zn, 26.31% Fe y 13.69% S; además, por DRX, se encontró que la muestra estaba compuesta principalmente de sulfatos con un contenido predominante de jarosita $M(Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$ (37.9 ± 3 % p/p), donde M, puede ser Ag, K, Pb, entre otros. Lamentablemente, no fue posible identificar en que forma mineral se encontraba la plata debido a su baja cantidad. A pesar que la muestra contenía Ag, el alto grado de oxidación de las especies minerales identificadas indica que la muestra recibida tuvo un mayor procesamiento metalúrgico, por lo que los sulfuros y sulfosales fueron transformados en sulfatos. Sin embargo, debido a que el elemento Ag podría estar asociado a la jarosita y se ha informado que esta puede ser disuelta en soluciones de hidróxido [51], por lo tanto, como aprendizaje lateral para ganar experiencia al tratar mayor cantidad de muestra que la utilizada con las sulfosales sintéticas, se decidió realizar los tratamientos con hidróxido y posteriormente la lixiviación.

Se realizó el tratamiento a la muestra mineral con diferentes concentraciones de KOH, tiempo y relación sólido/líquido. La Tabla 4 muestra el número de experimentos realizados en el pretratamiento de acuerdo con un diseño de experimentos 2^3 . La cantidad de Sb medido por absorción atómica en las soluciones de hidróxido fue menor que el límite de cuantificación (0.01 ppm). La Fig. 15 presenta los resultados de la extracción de Ag con cianuro de la muestra tratada con KOH. La extracción de Ag con cianuro fue mayor para todos los pretratamientos con KOH que en la muestra sólo cianurada; este resultado fue fortuito y es la razón por la que aquí se presenta este estudio.

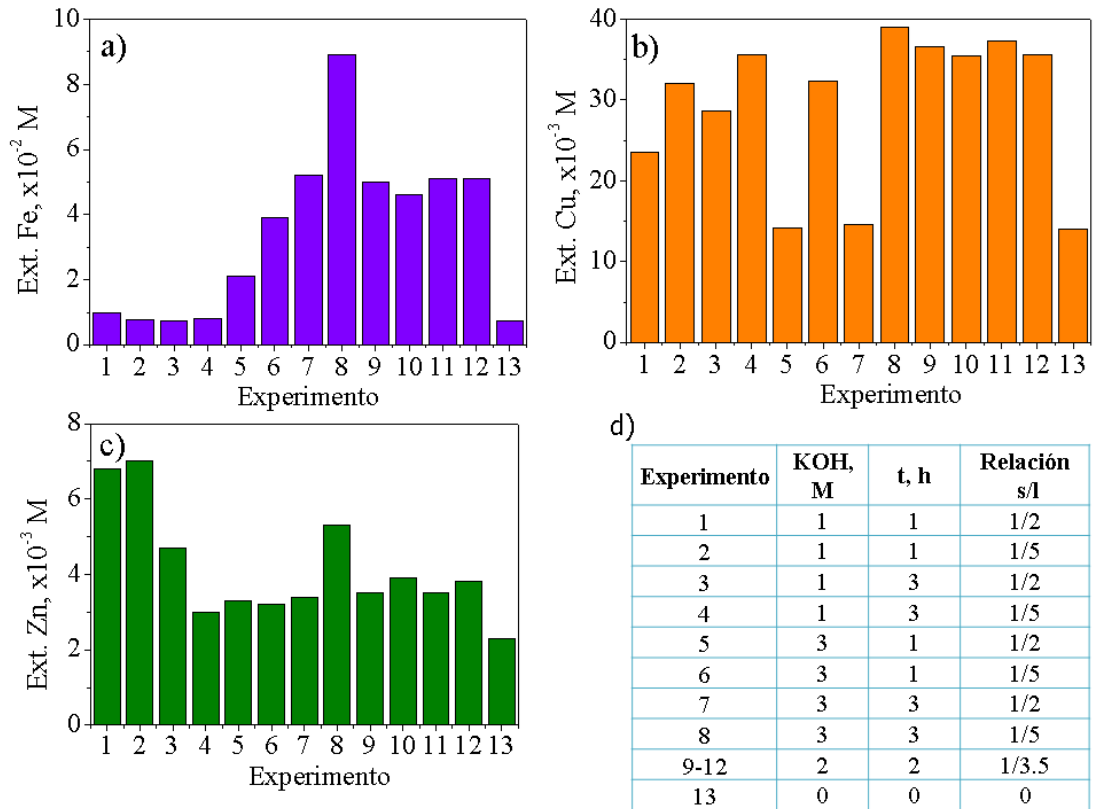
Fig. 15. Extracción de Ag con 0.2 M KCN a partir de una muestra mineral pretratada con soluciones 1.0 M, 2.0 M y 3.0 M KOH durante 1 h, 2 h o 3 h y relaciones sólido/líquido 1/2, 1/3.5 y 1/5. SP: sin pretratamiento, M: molaridad, t: tiempo, s/l: sólido/líquido.



En la lixiviación de cianuro sin pretratamiento se extrajo 1% Ag y no hubo cambio en la coloración de la muestra; en cambio con pretratamiento alcalino, en el mejor de los casos se extrajo 14% Ag, lo cual se obtuvo con la mayor concentración de la solución de KOH, la menor relación sólido/líquido y el mayor tiempo de reacción. Es importante mencionar que la muestra cambió su color de amarillo a rojo. Esto fue debido a la mayor disponibilidad de los iones hidróxido en la capa de difusión para reaccionar con las partículas minerales durante un tiempo prolongado. La desviación estándar del punto central (2.0 M KOH, 2 h, s:1/l:3.5) que valida el diseño de experimentos fue 0.01 %.

La mayor extracción de Cu y Fe se obtuvo con las mismas condiciones del pretratamiento antes mencionadas. En la Fig. 16 se muestra que la extracción de Cu tiene un comportamiento similar al que presenta la plata, debido probablemente a las propiedades químicas similares de estas dos especies metálicas (se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica). A pesar que la mayor extracción de Zn con cianuro se obtuvo para la menor relación sólido/líquido y el mayor tiempo de reacción, este metal fue extraído en mayor cantidad con la menor concentración de KOH, ya que una mayor concentración de KOH puede oxidar a la superficie de la muestra a sólidos más estables.

Fig. 16. Extracción de a) Fe, b) Cu y c) Zn con 0.2 M KCN a partir de una muestra mineral procesada, la cual fue pretratada con KOH, en d) se aclaran las diferentes condiciones experimentales.



Por tanto, la baja extracción de Ag obtenida depende significativamente de las especies metálicas cianicidas y de su concentración, debido a que estas consumen el cianuro libre de la solución, así como de su afinidad al cianuro que puede ser medida a través de las constantes de equilibrio metal-cianuro. La desviación estándar del punto central (2.0 M KOH, 2 h, s:1/1:3.5) que valida el diseño de experimentos fue 0.05 % para Fe, 0.01 % para Cu y 0.02 % para Zn.

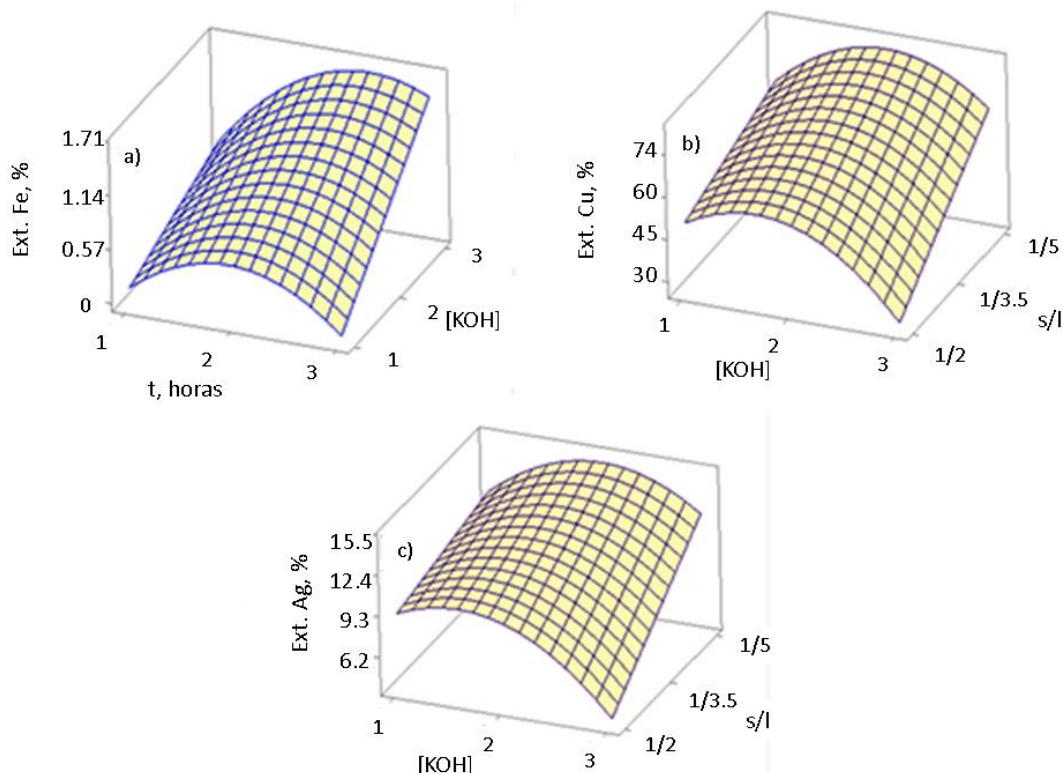
Se determinaron las ecuaciones que se ajustaron a la extracción de Fe, Cu, Zn y Ag (Tabla 9), y se obtuvo el factor de correlación ~ 100 %, lo que muestra la validez del ajuste para todos los metales, excepto para el Zn que fue de ~ 46 % lo que indica que la cantidad de datos es insuficiente para determinar si hay una tendencia en las respuestas.

Tabla 9. Ecuaciones de regresión obtenidas de los diseños factoriales en la extracción de Ag, Fe, Cu, Zn con cianuro del concentrado mineral en los distintos medios lixiviantes del pretratamiento. C: concentración de KOH, s/l: relación sólido/líquido, t: tiempo.

	Ecuación de regresión del modelo	R ²	R ² (Ajustado)
Fe	% Ext. Fe = -1195 + 3814 t - 61.0 s/l - 974C - 1267.3 t*t + 13.14 t*s/l + 640.5 t*C + 28.54 s/l*C	99.62%	98.95%
Cu	% Ext. Cu = 192 + 1589 C + 65 t - 2,93 s/l - 554.9 C*C - 13.4 C*t + 14.33 C*s/l + 2.49 t*s/l	98.80%	96.69%
Zn	% Ext. Zn = 1880 + 756 t - 251 C - 41,6 s/l - 126 t*t - 242 t*C + 9.67 t*s/l + 13.92 C*s/l	80.31%	45.86%
Ag	% Ext. Ag = 24.4 + 66.9 C + 0.98 t - 0.689 s/l - 25.41 C*C - 1.91 C*t + 0.853 C*s/l + 0.196 t*s/l	98.91%	96.99%

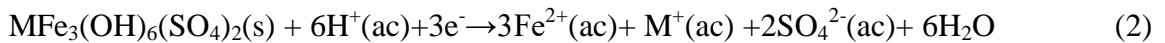
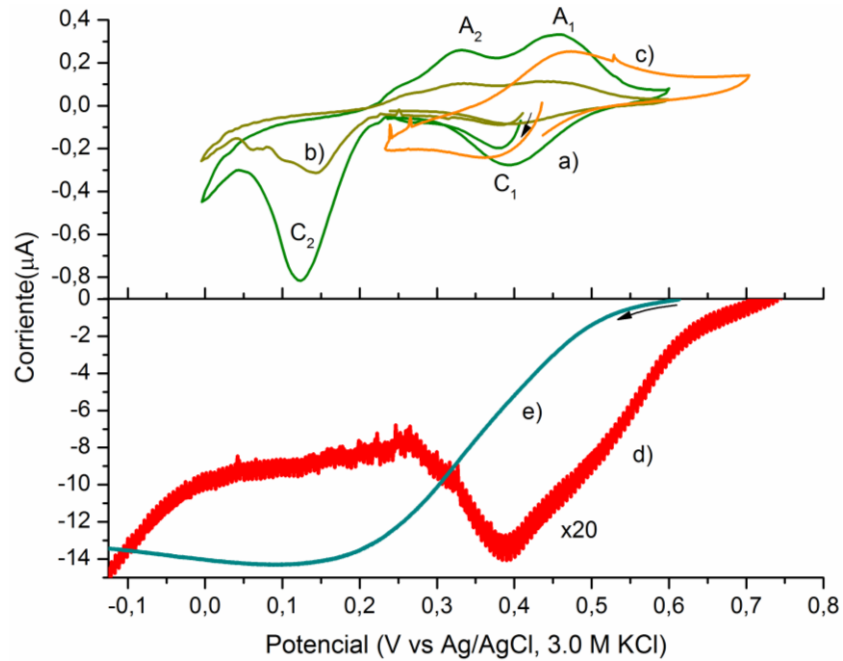
En la Fig. 17 se presentan las gráficas de superficie del efecto de las variables más significativas en la extracción de Fe, Cu y Ag. Las variables que tienen efecto combinado o sinergia en el pretratamiento para la extracción de Ag y Cu fueron la concentración de KOH y la relación sólido/líquido, mientras que para el Fe fueron la concentración de KOH y el tiempo de reacción. Esto muestra que la concentración de KOH es una variable importante que afecta en general la extracción de los metales, quizá por la mayor oxidación de las especies presentes en el mineral procesado que según su estabilidad termodinámica y cinética se pueden disolver en cianuro. Con la finalidad de determinar los cambios en la reactividad de la muestra mineral en la cual se extrajo la mayor cantidad de Ag con cianuro después de ser tratada con hidróxido, se realizaron mediciones electroquímicas de esta muestra mineral y sus alteraciones, así como de sólidos de referencia.

Fig. 17. Gráfica de respuesta de las variables que más afectan la extracción de Ag, Cu y Fe en cianuro a partir de minerales pretratados con soluciones de hidróxido.



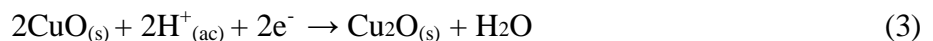
La caracterización de las muestras particuladas se realizó dispersándolas en electrodos de pasta de carbono [52,53]. En la Fig. 18a se presenta la respuesta voltamperométrica de la muestra procesada tal y como fue recibida, cuando el barrido de potencial inicia a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección negativa. Al iniciar la perturbación hay un incremento de la corriente y se observan dos procesos de reducción, el primero C_1 centrado en 0.38 V y el segundo C_2 en 0.122 V; en el barrido inverso se presentan dos procesos de oxidación A_1 y A_2 centrados en 0.459 V y 0.333 V. Después de un estudio de potenciales de inversión se encontró que los picos A_1 y A_2 están asociados a la oxidación de los productos de la reducción registrados en el barrido directo C_1 y C_2 , respectivamente. La separación entre los potenciales de los picos C_1 y A_1 es ~ 64 mV entre el primer y segundo barrido, la cual corresponde a un proceso de transferencia de carga monoelectrónica [54]. Teniendo en cuenta que por DRX se identificó jarosita, y que cuando la medición es realizada con agitación la corriente disminuye (Fig. 18b), la reacción que se presenta en el barrido directo es una disolución reductiva [55]; por tanto, en el pico C_1 ocurre la reacción descrita por la Ec. 2 [56].

Fig. 18. Voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 25 mVs^{-1} para la muestra mineral original del mineral procesado a) con y b) sin agitación de la solución, comparadas con c) jarosita de amonio. Voltamperogramas del mineral lixiviado en d) cianuro e) hidróxido de potasio. Electrolito soporte: $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



donde M puede ser un catión monovalente H^+ o K^+ o NH_4^+ .

El resultado anterior fue confirmado al comparar las respuestas obtenidas con el comportamiento electroquímico de una jarosita de amonio (Fig. 18c) [57]. Los potenciales de pico tienen una mayor separación en este sulfato, pero esto se atribuye a que es un tipo de jarosita distinta a la que se tiene en la muestra mineral, y por tanto los procesos de transferencia de carga son ligeramente diferentes. Por otra parte, el pico C_2 puede estar asociado a la reducción de una especie de tipo óxido de cobre (II), (Ec. 3) [54].



El mineral procesado que fue lixiviado con cianuro se caracterizó por voltamperometría (Fig. 18d); el valor del OCP es más positivo que el de la muestra original, lo que indica que la lixiviación produjo cambios en la composición de la muestra original. Al iniciar la

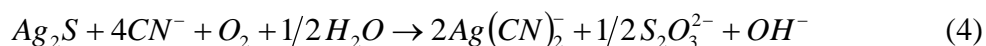
perturbación hay un incremento de la corriente y se observan dos procesos de reducción, el primero C_0 centrado en 0.52 V y el segundo C_1 en 0.39 V. Este último pico es asociado a la reducción de jarosita; sin embargo, el máximo aparece 0.01 V más positivo que en la caracterización del mineral original, lo cual sugiere que la jarosita de potasio experimentó una ligera transformación, lo cual fue confirmado por DRX, ya que se identificó la presencia de jarosita de hidronio ($H(Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$).

La reacción de los iones hidróxido con el mineral procesado produjo un cambio en la coloración de las partículas minerales de amarillo a rojo. La caracterización voltamperométrica (Fig. 18e) muestra un comportamiento electroquímico diferente al de la jarosita, con un pico de reducción centrado en 0.095 V. Debido a la oxidación de la muestra con la solución de KOH y evidenciada por coloración rojiza por la gran cantidad de hierro inicial en el mineral procesado, se caracterizó una muestra de hematita pero el pico de reducción apareció centrado en 0.315 V, por lo que no se trata de este óxido. Hasta donde se sabe el único óxido u oxihidróxido de Fe que presenta una coloración roja es la ferrihidrita; no fue posible obtener una muestra de este oxihidróxido de Fe para realizar la confirmación que se trata de esta especie. Sin embargo, un análisis cuantitativo por DRX mostró que el 98.4 % de la muestra es material amorfo y se conoce que la ferrihidrita presenta una pobre cristalinidad [58-60], por tanto se sugiere que la jarosita fue transformada a ferrihidrita liberando la especie de Ag contenida en su estructura. Debido a la gran cantidad de especies cianicidas, la cantidad de cianuro no fue suficiente para extraer toda la plata.

5. CONCLUSIONES

Se estudió la reactividad de sulfosales naturales y sólidos sintéticos análogos a sulfosales minerales de As y Sb ricos en Ag. El tratamiento con soluciones de hidróxido realizado a las sulfosales Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 , las disuelve extrayendo As o Sb, para formar sólidos más simples química y estructuralmente como el sulfuro de plata. El proceso de disolución depende de la absorción de los iones hidroxilo sobre el As^{3+} o Sb^{3+} en la superficie de las sulfosales, por lo que aumentar la concentración de los iones hidroxilo o su agitación térmica favorece su disolución; sin embargo, si las sulfosales contienen además otros elementos metálicos, estos también se pueden disolver y transformarse en la superficie mineral.

La extracción de Ag con cianuro en los sólidos pretratados es mayor en comparación con la cianuración de las sulfosales sin el tratamiento alcalino, debido a que la reacción de cianuración es similar a la de la disolución del mineral acantita, como se presenta en la siguiente ecuación:



A pesar que el pretratamiento alcalino es más efectivo para disolver sulfosales que contienen arsénico, la extracción de plata con cianuro es mayor para las sulfosales de Sb pretratadas. Por tanto, el proceso de disolución de la sulfosal pretratada debe ser más complejo que el descrito por la ec. 4. Sin embargo, esto es una ventaja debido a que en los yacimientos colombianos y a nivel mundial, las sulfosales de Ag contienen principalmente Sb y su abundancia en la naturaleza es mayor que las sulfosales de As.

Uno de los propósitos de este trabajo estuvo encaminado a aumentar la extracción de Ag de minerales refractarios, con el valor agregado de disminuir los tiempos de lixiviación, la estrategia aquí planteada permitió encontrar la combinación de variables que puede llevar a una extracción de Ag más efectiva y eficiente en un menor tiempo. Aunque no fue posible contar con un concentrado mineral con sulfosales de Ag, las bases están sentadas para modificar el proceso convencional de cianuración y mejorar la extracción de Ag. Por ello fue importante aplicar una estrategia similar a una muestra mineral procesada industrialmente, que aunque no contenía sulfosales por haber sido oxidadas

durante su procesamiento, permitió encontrar otras variables que pueden afectar el pretratamiento con hidróxido o la cianuración, como la presencia de ciertas especies limita la extracción de plata por cianuración y la relación sólido/líquido. Por tanto, puede ser necesario realizar ajustes en las concentraciones de los reactivos o en el volumen de las soluciones empleadas al procesar un concentrado mineral.

Es importante destacar que el pretratamiento con soluciones de hidróxido puede ser aplicado a otros tipos de minerales que contengan Ag, como el mineral de jarosita aquí estudiado. Esto representa una ventaja porque KOH no es un reactivo de uso común en la industria minera, y su uso en más de un proceso de extracción puede interesar al sector minero para incrementar la producción de Ag, así como darle un valor agregado a los residuos mineros colombianos que contienen sulfosales de Ag.

Aquí se propuso una estrategia para dar una solución al problema de la baja extracción de plata por cianuración a partir de sulfosales, la cual es importante por la gran cantidad de yacimientos con estas menas a nivel mundial. De esta manera, los hallazgos aquí obtenidos pueden tener incidencia en el desarrollo tecnológico del país, ofreciendo la posibilidad de aumentar la producción de plata, sobre todo porque aquí se propone adicionar un proceso unitario previo a la cianuración y no una modificación del proceso global. Además, en países donde se realiza la extracción de plata en yacimientos con sulfosales con el uso de procesos pirometalúrgicos o empleando altas concentraciones de cianuro, se podría disminuir el impacto ambiental que genera la industria metalúrgica extractiva.

6. RECOMENDACIONES

Identificar otro tipo de sulfosales en secciones pulidas, y hacerlas reaccionar con distintos flujos de una solución de hidróxido a concentraciones mayores que la aquí utilizada.

Determinar por XPS la composición superficial, y por técnicas electroquímicas la reactividad del producto de la reacción entre las sulfosales aquí estudiadas y una solución de hidróxido.

Con base en los resultados aquí obtenidos, emplear un diseño de experimentos para encontrar las condiciones óptimas del pretratamiento con hidróxido para alcanzar la mayor extracción de plata de muestras sintéticas, de minerales y concentrados de flotación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KLEIN, C. y HURLBUT, C.S. Manual of mineralogy. 21 ed., *John Wiley*, Nueva York, **1993**, pp. 375.
- [2] LUNA, R.M., GONZÁLEZ, I. y LAPIDUS, G.T. An integrated approach to evaluate the leaching behaviour of silver from sulfide concentrates. *J. Appl. Electrochem.* 32, **2002**, pp. 1157.
- [3] WADSWORTH, E. y YONG, H. Rate processes of extractive metallurgy. *Springer*. Nueva York, **1979**, Cap. 1-3.
- [4] HABASHI, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. *Bull. Bur. Mines. Geol.* 59. **1967**.
- [5] MARSDEN, J. The chemistry of gold extraction. 2da. ed., Ellis Horwood, Nueva York, **1992**, pp. 260.
- [6] The silver institute. World Silver Survey. Thomson Reuters, **2016**. [Consultado el 4/junio/2016] Disponible en: http://trmcsc-documents.s3.amazonaws.com/377d4e994bb540b286d7ccf30b81bece_20160505120341_World%20Silver%20Survey%202016.pdf
- [7] GEMMELL, J., ZANTOP, H. y BIRNIE, R. Silver sulphosalts of the Santo Niño vein, Fresnillo district, Zacatecas. Mexico. *Can. Mineral.* 27, **1989**, pp. 401.
- [8] GASPARRINI, C. The mineralogy of silver and its significance in metal extraction. *Canadian Institute of Mining Bulletin.* 77 (866), **1984**, pp. 99.
- [9] LOVE, A. y CLARK, A. The lithologic, stratigraphic, and structural setting of the giant antamina copper-zinc skarn deposit, Ancash, Peru. *Econ. Geol.* 99, **2004**, pp. 887.
- [10] ZHU, X., ZHANG, Q., HE, Y., ZHU, C. y HUANG, Y. Hydrothermal source rocks of the Meng'entaolegai Ag-Pb-Zn deposit in the granite batholith, Inner Mongolia, China: Constrained by isotopic geochemistry. *Geochem. J.* 40, **2006**, pp. 265.

- [11] FILIMONOVA, L. y CHUGAEV, A. Chronology of hydrothermal and magmatic activity in the Dukat gold-silver ore field. *Geol. Ore Deposits*. 48, **2006**, pp. 489.
- [12] WARREN, P. Geology, geochemistry, and genesis of the El Peñón epithermal Au-Ag deposit, northern Chile: characteristics of a bonanza-grade deposit and techniques for exploration. *Tesis de doctorado*, **2005**, The University of Auckland. Auckland.
- [13] COPPOLA, V., BONI, M., GILG, A. y STRZELSKA-SMAKOWSKA, B. Nonsulfide zinc deposits in the Silesia-Cracow district, Southern Poland. *Miner Deposita*. 44, **2009**, pp. 559.
- [14] BARNES, H. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, *John Wiley*. Vol. 1, 3a ed. **1997**. pp.125.
- [15] GALLEGO, A.N., y AKASAKA, M. Ag-rich tetrahedrite in the El Zancudo deposit, Colombia: Occurrence. Chemical compositions and genetic temperatures resource geology. *Resour. Geol.* 60 (3), **2010**, pp. 218.
- [16] LOBO-GUERRERO, A. Geología de la Mina de Oro “Round Mountain” en Nevada, Estados Unidos de América y Potencial de Exploración de Yacimientos Similares en los Andes. Logemin S.A. Compañía minera. **1999**. [Consultado el 4/junio/2016]. Disponible en: http://www.logemin.com/eng/Download/pdf/1_Mina_Au_Round_Mountain.pdf
- [17] RODRIGUEZ, C., y WARDEN, A. J. Overview of some Colombian gold deposits and their development potential. *Miner Deposita*. 28, **1993**, pp. 47.
- [18] R. MATHUR, R., RUIZA, J., HERBC, P., HAHNC, BURGATHC, K. Re-Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. *J. South Am. Earth Sci.* 15, **2003**, pp. 815.
- [19] GALLEGO, A.N. y AKASAKA, M. Silver-bearing and associated minerals in El Zancudo deposit, Antioquia, Colombia. *Resour. Geol.* 57 (4), **2007**, pp. 386.

- [20] GALLEGO, A.N., ZAPATA, D.M., y MÁRQUEZ, M.A. Mineralogía aplicada a la definición del tipo de refractariedad en la mina de oro El Zancudo, Titiribí, *Boletín de Geología. Antioquia*. 27(2), **2005**, pp. 87.
- [21] MOËLO, Y., MAKOVICKY, E., MOZGOVA, N.N., JAMBOR, J.L., COOK, N., PRING, A., PAAR, W., NICKEL, E.H., GRAESER, S., KARUP-MØLLER, S., BALIC - ŽUNIC, T., MUMME, W.G., VURRO, F., TOPA, D., BINDI, L., BENTE, K. y SHIMIZU, M. Sulfosalt systematics: A review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, **2008**, pp. 7.
- [22] FUERSTENAU, M., HAN, K. Principles of minerals processing. *SME*, Estados Unidos de América, **2003**, pp.245.
- [23] ESPINOZA-ORTEGA, O., SONG, S., LOPEZ-VALDIVIESO, A., GALINDO-MURILLO, F. y REYES-BAHENA, J. L. Regrinding and floc-flotation of silver sulphide scavenger concentrate. *Trans. Inst. Min. Metall.* 112, **2003**, pp. 90.
- [24] URBANO, G., MELÉNDEZ, A.M., REYES, V.E., VELOZ M.A., y GONZÁLEZ, I. Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. *Int. J. Min. Proc.* 82, **2007**, pp. 148.
- [25] BUCKLEY, A.N. y WOODS, R. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena. *Appl. Surf. Sci.* 17, **1984**, pp. 401.
- [26] KARIMI, P., ABDOLLAHI, H. AMINI, A., NOAPARAST, M., SHAFAEI, S. y HABASHI, F. Cyanidation of gold ores containing copper, silver, lead, arsenic and antimony. *Int. J. Miner Process.* 95, **2010**, pp. 68.
- [27] DESCHÊNES, G., RAJALA, J., PRATT, A.R., GUO, H., FULTON, M., y MORTAZAVI, S. Advances in the cyanidation of silver. *Miner Metall Proc.* 28 (1), **2011**, pp. 37.
- [28] HOLT, T.P. Cyanidation of silver minerals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1, **1909**, pp. 694.

- [29] CRUZ, R., LUNA-SÁNCHEZ, R.M., LAPIDUS, G.T., GONZÁLEZ, I. y MONROY, M. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*. 78, **2005**, pp. 198.
- [30] NAVA-ALONSO, F., ELORZA-RODRIGUEZ, E., URIBE-SALAS, A. y PÉREZ-GARIBAY, R. Pretreatment with ozone for gold and silver recovery from refractory ores. *Ozone. Mater Sci Eng*. 29, **2007**, pp. 101.
- [31] BALAZ, P. Extractive metallurgy of activated minerals. *Elsevier*, Países Bajos, **2000**, pp.280.
- [32] AZAÑERO, A., NÚÑEZ, P.B., FIGUEROA, A., FERNÁNDEZ S., CABALLERO, M., CHÁVEZ, X. y VENEZUELA, A. Lixiviación de concentrados de Pb/Ag con alto contenido de As/Sb. *Boletín del Instituto de Investigación FIGMMG*, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 7 (14), **2004**, pp. 9.
- [33] CELEP, O., ALP, I., DEVEC, H. y VICIL, M. Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *T. Nonferr. Metal. Soc*. 19, **2009**, pp. 707.
- [34] CELEP. O., ALTONKAYA, P., YAZICI, E. y DEVECI, H. Characterization of refractoriness of an arsenical silver ore. *Proceedings of EMC*. 2, **2015**, pp.565.
- [35] BALAZ, P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer, Berlín. **2008**, pp.280.
- [36] RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C., NAVA-ALONSO, F. y URIBE-SALAS, A. Silver leaching from pyrargyrite oxidation by ozone in acid media. *Hydrometallurgy*. 149, **2014**, pp. 168.
- [37] MELÉNDEZ, A., ARROYO, R., y GONZÁLEZ, I. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. *ChemPhysChem*. 11, **2010**, pp. 2879.

- [38] Comunicación por e-mail con Fabiola Nava Alonso y Carolina Rodríguez Rodríguez, autoras del artículo de la referencia [36].
- [39] MELÉNDEZ, A.M. Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita). *Tesis de doctorado*, **2011**, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa. México, D.F.
- [40] SMAGUNOV, N.V., CIKINA, T.V. y REJNGOLD, B.M. *Cvetnaja metallurgija* 3, **1989**, pp. 27.
- [41] ALP, I., CELEP, O., PAKTUNÇ, D. y THIBAUT, Y. Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore. *Hydrometallurgy*. 146, **2014**, pp. 64.
- [42] MONTGOMERY, D. Diseño y análisis de experimentos. 2a. ed., *Limusa Wiley*, México, **2004**, pp. 218.
- [43] SOTO, M., GRIMA-GALLARDO, P., QUINTERO, M., SALAS, M., MUÑOZ, M., DURÁN, S., NIEVES, L., MORENO, E., RAMOS, M. A. y BRICEÑO, J.M. Diagrama de fases de las aleaciones $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 33 (2), **2012**; pp. 200.
- [44] ECHEVERRÍA, R., NIEVES, L. y MARCANO, G. Temperature dependence of optical properties of manganese-doped Cu_2GeSe_3 . *Phys. Stat. Sol.* 220, **2006**, pp. 285.
- [45] TIAN-ZU, Y., MING-XI, J., QUION-LI, L. y JIN-ZHONG, C. Sodium sulfide leaching of low-grade jamesonite concentrate in production of sodium pyroantimonate. *J CSUT*. 12, **2005**, pp. 290.
- [46] HOBSON, E.L., WINCOTT, P., VAUGHAN, D. J. y PATTRICK, R.A.D. An investigation of extreme silver enrichment at tennantite surfaces exposed to alkaline solutions: an XPS-based study. *Mineral. Mag.* 70 (4), **2006**, pp. 445.

- [47] ZHANG, S. Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions. *Tesis de doctorado*. **2004**, Universidad de Murdoch, Australia.
- [48] SUESS, E. y PLANER-FRIEDRICH, B. Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite. *Chemosphere* 89, **2012**, pp. 1390.
- [49] OCHOA, M.C. Estudio de la disolución de arsénico de arsenopirita, FeAsS, en soluciones alcalinas libres de oxígeno. *Tesis de pregrado*, **2014**, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [50] SAMUEL, A.A., CAISA, S. y ÅKE, S. Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media. *Hydrometallurgy*. 103, **2010**, pp. 167.
- [51] PATIÑO, F., SALINAS, E., CRUELLS, M. y ROCA, A. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentian natrojarosite. *Hydrometallurgy*. 49, **1998**, pp. 323.
- [52] GERÓNIMO, C., MELÉNDEZ, A.M., LARA, C. Y GONZÁLEZ I. Electrochemical methodology based on carbon paste electroactive electrodes for determination of cyanide-leachable silver-bearing minerals in flotation heads. *ECS Trans.* 15 (1), **2008**, pp. 545.
- [53] ORTIZ CASTELLANOS, A., VILLAMIZAR, J., MELÉNDEZ, A.M., PÉREZ, Y. Efecto del aglomerante en la electroquímica de minerales sulfurosos y sulfosales usando electrodos de pasta de carbono. *I Congreso Colombiano de Electroquímica*. Cajicá, Cundinamarca, **2014**.
- [54] NAVA, D. y GONZÁLEZ, I. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. *Electrochim. Acta*. 51 (25), **2006**, pp. 5295.
- [55] GRYGAR, T., SUBRT, J. y BOHACEK, J. Electrochemical dissolution of goethite by abrasive stripping voltammetry. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, **1995**, pp. 950.

[56] DOMENECH, X. y PERAL, J. Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper cyanide solutions over TiO₂ And ZnO. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53, **1992**, pp.93.

[57] NAVA, D. Estudio del mecanismo de la disolución electroquímica de la calcopirita y cambios en su reactividad, cuando se encuentra en un concentrado industrial. Caracterización electroquímica y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. *Tesis de doctorado*, **2008**, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa. México D. F.

[58] JAMBOR, J.L., y DUTRIZAC, J.E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 98, **1998**, pp. 2549.

[59] HANSEL, C.M., LEARMAN, D.R., LENTINI, C.J. y EKSTROM, E.B. Effect of adsorbed and substituted Al on Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, **2011**, pp. 4653.

[60] DOMÉNECH, A., LASTRAS, M., RODRÍGUEZ, F. y OSETE, L. Mapping of corrosion products of highly altered archeological iron using voltammetry of microparticles. *Microchem. J.* 106, **2013**, pp. 41.

BIBLIOGRAFÍA

ALP, I., CELEP, O., PAKTUNÇ, D. y THIBAUT, Y. Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore. *Hydrometallurgy*. 146, **2014**, pp. 64.

AZAÑERO, A., NÚÑEZ, P.B., FIGUEROA, A., FERNÁNDEZ S., CABALLERO, M., CHÁVEZ, X. y VENEZUELA, A. Lixiviación de concentrados de Pb/Ag con alto contenido de As/Sb. *Boletín del Instituto de Investigación FIGMMG*, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 7 (14), **2004**, pp. 9.

BALAZ, P. Extractive metallurgy of activated minerals. *Elsevier*, Países Bajos, **2000**, pp.280.

BALAZ, P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. *Springer*, Berlín. **2008**, pp.280.

BARNES, H. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, *John Wiley*. Vol. 1, 3a ed. **1997**. pp.125.

BUCKLEY, A.N. y WOODS, R. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena. *Appl. Surf. Sci.* 17, **1984**, pp. 401.

CELEP, O., ALP, I., DEVEC, H. y VICIL, M. Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *T. Nonferr. Metal. Soc.* 19, **2009**, pp. 707.

CELEP. O., ALTONKAYA, P., YAZICI, E. y DEVECI, H. Characterization of refractoriness of an arsenical silver ore. *Proceedings of EMC*. 2, **2015**, pp.565.

Comunicación por e-mail con Fabiola Nava Alonso y Carolina Rodríguez Rodríguez, autoras del artículo de la referencia [36].

COPPOLA, V., BONI, M., GILG, A. y STRZELSKA-SMAKOWSKA, B. Nonsulfide zinc deposits in the Silesia–Cracow district, Southern Poland. *Miner Deposita*. 44, **2009**, pp. 559.

- CRUZ, R., LUNA-SÁNCHEZ, R.M., LAPIDUS, G.T., GONZÁLEZ, I. y MONROY, M. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy*. 78, **2005**, pp. 198.
- DESCHÊNES, G., RAJALA, J., PRATT, A.R., GUO, H., FULTON, M., y MORTAZAVI, S. Advances in the cyanidation of silver. *Miner Metall Proc.* 28 (1), **2011**, pp. 37.
- DOMÉNECH, A., LASTRAS, M., RODRÍGUEZ, F. y OSETE, L. Mapping of corrosion products of highly altered archeological iron using voltammetry of microparticles. *Microchem. J.* 106, **2013**, pp. 41.
- DOMENECH, X. y PERAL, J. Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper cyanide solutions over TiO₂ And ZnO. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53, **1992**, pp.93.
- ECHEVERRÍA, R., NIEVES, L. y MARCANO, G. Temperature dependence of optical properties of manganese-doped Cu₂GeSe₃. *Phys. Stat. Sol.* 220, **2006**, pp. 285.
- ESPINOZA-ORTEGA, O., SONG, S., LOPEZ-VALDIVIESO, A., GALINDO-MURILLO, F. y REYES-BAHENA, J. L. Regrinding and floc-flotation of silver sulphide scavenger concentrate. *Trans. Inst. Min. Metall.* 112, **2003**, pp. 90.
- FILIMONOVA, L. y CHUGAEV, A. Chronology of hydrothermal and magmatic activity in the Dukat gold-silver ore field. *Geol. Ore Deposits.* 48, **2006**, pp. 489.
- FUERSTENAU, M., HAN, K. Principles of minerals processing. SME, Estados Unidos de América, **2003**, pp.245.
- GALLEGO, A.N. y AKASAKA, M. Silver-bearing and associated minerals in El Zancudo deposit, Antioquia, Colombia. *Resour. Geol.* 57 (4), **2007**, pp. 386.
- GALLEGO, A.N., y AKASAKA, M. Ag-rich tetrahedrite in the El Zancudo deposit, Colombia: Occurrence. Chemical compositions and genetic temperatures resource geology. *Resour. Geol.* 60 (3), **2010**, pp. 218.

GALLEGO, A.N., ZAPATA, D.M., y MÁRQUEZ, M.A. Mineralogía aplicada a la definición del tipo de refractariedad en la mina de oro El Zancudo, Titiribí, *Boletín de Geología. Antioquia*. 27(2), **2005**, pp. 87.

GASPARRINI, C. The mineralogy of silver and its significance in metal extraction. *Canadian Institute of Mining Bulletin*. 77 (866), **1984**, pp. 99.

GEMMELL, J., ZANTOP, H. y BIRNIE, R. Silver sulphosalts of the Santo Niño vein, Fresnillo district, Zacatecas. Mexico. *Can. Mineral*. 27, **1989**, pp. 401.

GERÓNIMO, C., MELÉNDEZ, A.M., LARA, C. Y GONZÁLEZ I. Electrochemical methodology based on carbon paste electroactive electrodes for determination of cyanide-leachable silver-bearing minerals in flotation heads. *ECS Trans*. 15 (1), **2008**, pp.545.

GRYGAR, T., SUBRT, J. y BOHACEK, J. Electrochemical dissolution of goethite by abrasive stripping voltammetry. *Collect. Czech. Chem. Commun*. 60, **1995**, pp. 950.

HABASHI, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. *Bull. Bur. Mines. Geol*. 59. **1967**.

HANSEL, C.M., LEARMAN, D.R., LENTINI, C.J. y EKSTROM, E.B. Effect of adsorbed and substituted Al on Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, **2011**, pp. 4653.

HOBSON, E.L., WINCOTT, P., VAUGHAN, D, J. y PATTRICK, R.A.D. An investigation of extreme silver enrichment at tennantite surfaces exposed to alkaline solutions: an XPS-based study. *Mineral. Mag*. 70 (4), **2006**, pp. 445.

HOLT, T.P. Cyanidation of silver minerals. *Ind. Eng. Chem. Res*. 1, **1909**, pp. 694.

JAMBOR, J.L., y DUTRIZAC, J.E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev*. 98, **1998**, pp. 2549.

KARIMI, P., ABDOLLAHI, H. AMINI, A., NOAPARAST, M., SHAFAEI, S. y HABASHI, F. Cyanidation of gold ores containing copper, silver, lead, arsenic and antimony. *Int. J. Miner Process*. 95, **2010**, pp. 68.

KLEIN, C. y HURLBUT, C.S. Manual of mineralogy. 21 ed., *John Wiley*, Nueva York, **1993**, pp. 375.

LOBO-GUERRERO, A. Geología de la Mina de Oro “Round Mountain” en Nevada, Estados Unidos de América y Potencial de Exploración de Yacimientos Similares en los Andes. Logemin S.A. Compañía minera. 1999. [Consultado el 4/junio/2016]. Disponible en: http://www.logemin.com/eng/Download/pdf/1_Mina_Au_Round_Mountain.pdf

LOVE, A. y CLARK, A. The lithologic, stratigraphic, and structural setting of the giant antamina copper-zinc skarn deposit, Ancash, Peru. *Econ. Geol.* 99, **2004**, pp. 887.

LUNA, R.M., GONZÁLEZ, I. y LAPIDUS, G.T. An integrated approach to evaluate the leaching behaviour of silver from sulfide concentrates. *J. Appl. Electrochem.* 32, **2002**, pp. 1157.

MARSDEN, J. The chemistry of gold extraction. 2da. ed., *Ellis Horwood*, Nueva York, **1992**, pp. 260.

MELÉNDEZ, A., ARROYO, R., y GONZÁLEZ, I. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. *ChemPhysChem.* 11, **2010**, pp. 2879.

MELÉNDEZ, A.M. Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita). *Tesis de doctorado*, **2011**, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa. México, D.F.

MOËLO, Y., MAKOVICKY, E., MOZGOVA, N.N., JAMBOR, J.L., COOK, N., PRING, A., PAAR, W., NICKEL, E.H., GRAESER, S., KARUP-MØLLER, S., BALIC - ŽUNIC, T., MUMME, W.G., VURRO, F., TOPA, D., BINDI, L., BENTE, K. y SHIMIZU, M. Sulfosalt systematics: A review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, **2008**, pp. 7.

MONTGOMERY, D. Diseño y análisis de experimentos. 2a. ed., *Limusa Wiley*, México, **2004**, pp. 218.

NAVA, D. Estudio del mecanismo de la disolución electroquímica de la calcopirita y cambios en su reactividad, cuando se encuentra en un concentrado industrial. Caracterización electroquímica y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. *Tesis de doctorado*, **2008**, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa. México D. F.

NAVA, D. y GONZÁLEZ, I. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopirite in sulfuric acid. *Electrochim. Acta.* 51 (25), **2006**, pp. 5295.

NAVA-ALONSO, F., ELORZA-RODRIGUEZ, E., URIBE-SALAS, A. y PÉREZ-GARIBAY, R. Pretreatment with ozone for gold and silver recovery from refractory ores. *Ozone. Mater Sci Eng.* 29, **2007**, pp. 101.

OCHOA, M.C. Estudio de la disolución de arsénico de arsenopirita, FeAsS, en soluciones alcalinas libres de oxígeno. *Tesis de pregrado*, **2014**, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

ORTIZ CASTELLANOS, A., VILLAMIZAR, J., MELÉNDEZ, A.M., PÉREZ, Y. Efecto del aglomerante en la electroquímica de minerales sulfurosos y sulfosales usando electrodos de pasta de carbono. I Congreso Colombiano de Electroquímica. Cajicá, Cundinamarca, **2014**.

PATIÑO, F., SALINAS, E., CRUELLS, M. y ROCA, A. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentian natrojarosite. *Hydrometallurgy.* 49, **1998**, pp. 323.

R. MATHUR, R., RUIZA, J., HERBC, P., HAHNC, BURGATHC, K. Re–Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. *J. South Am. Earth Sci.* 15, **2003**, pp. 815.

RODRIGUEZ, C., y WARDEN, A. J. Overview of some Colombian gold deposits and their development potential. *Miner Deposita.* 28, **1993**, pp. 47.

RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C., NAVA-ALONSO, F. y URIBE-SALAS, A. Silver leaching from pyrargyrite oxidation by ozone in acid media. *Hydrometallurgy.* 149, **2014**, pp. 168.

SAMUEL, A.A., CAISA, S. y ÅKE, S. Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media. *Hydrometallurgy*. 103, **2010**, pp. 167.

SMAGUNOV, N.V., CIKINA, T.V. y REJNGOLD, B.M. *Cvetnaja metallurgija* 3, **1989**, pp. 27.

SOTO, M., GRIMA-GALLARDO, P., QUINTERO, M., SALAS, M., MUÑOZ, M., DURÁN, S., NIEVES, L., MORENO, E., RAMOS, M. A. y BRICEÑO, J.M. Diagrama de fases de las aleaciones $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 33 (2), **2012**; pp. 200.

SUESS, E. y PLANER-FRIEDRICH, B. Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite. *Chemosphere* 89, **2012**, pp. 1390.

The silver institute. World Silver Survey. Thomson Reuters, 2016. [Consultado el 4/junio/2016] Disponible en: http://trmcs-documents.s3.amazonaws.com/377d4e994bb540b286d7ccf30b81bece_20160505120341_World%20Silver%20Survey%202016.pdf

TIAN-ZU, Y., MING-XI, J., QUION-LI, L. y JIN-ZHONG, C. Sodium sulfide leaching of low-grade jamesonite concentrate in production of sodium pyroantimonate. *J Csut.* 12, **2005**, pp. 290.

URBANO, G., MELÉNDEZ, A.M., REYES, V.E., VELOZ M.A., y GONZÁLEZ, I. Galvanic interactions between galena–sphalerite and their reactivity. *Int. J. Min. Proc.* 82, **2007**, pp. 148.

WADSWORTH, E. y YONG, H. Rate processes of extractive metallurgy. *Springer*. Nueva York, **1979**, Cap. 1-3.

WARREN, P. Geology, geochemistry, and genesis of the El Peñón epithermal Au-Ag deposit, northern Chile: characteristics of a bonanza-grade deposit and techniques for exploration. *Tesis de doctorado*, **2005**, The University of Auckland.Auckland.

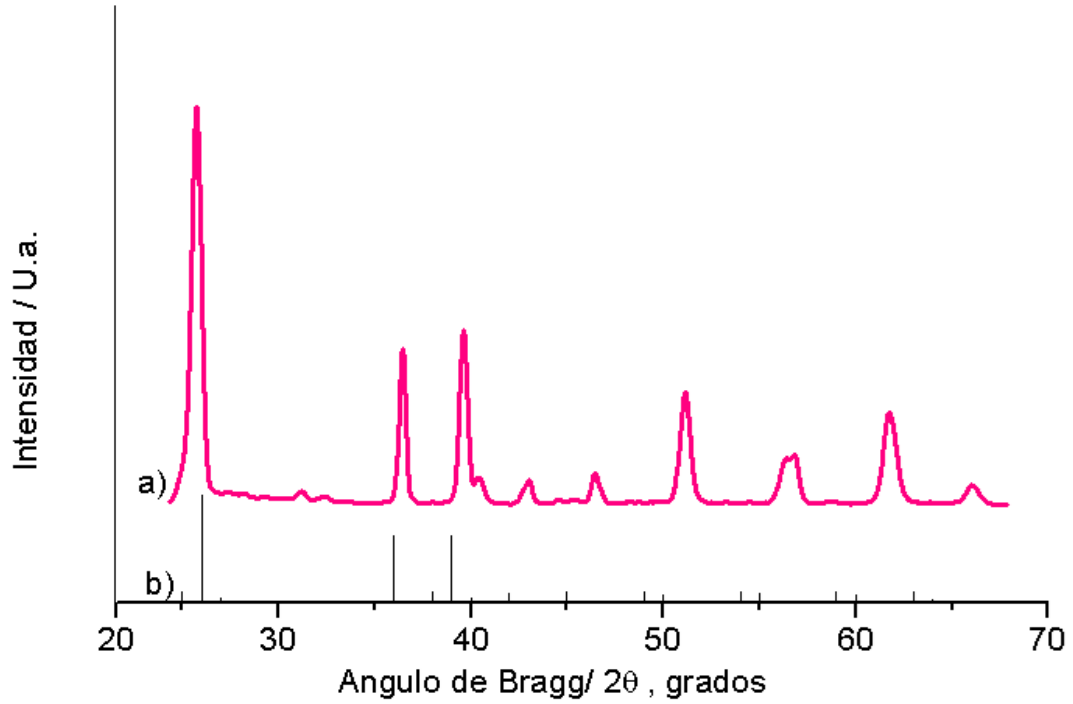
ZHANG, S. Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions. *Tesis de doctorado*. **2004**, Universidad de Murdoch, Australia.

ZHU, X., ZHANG, Q., HE, Y., ZHU, C. y HUANG, Y. Hydrothermal source rocks of the Meng'entaolegai Ag-Pb-Zn deposit in the granite batholith, Inner Mongolia, China: Constrained by isotopic geochemistry. *Geochem. J.* 40, **2006**, pp. 265.

ANEXOS

Anexo A

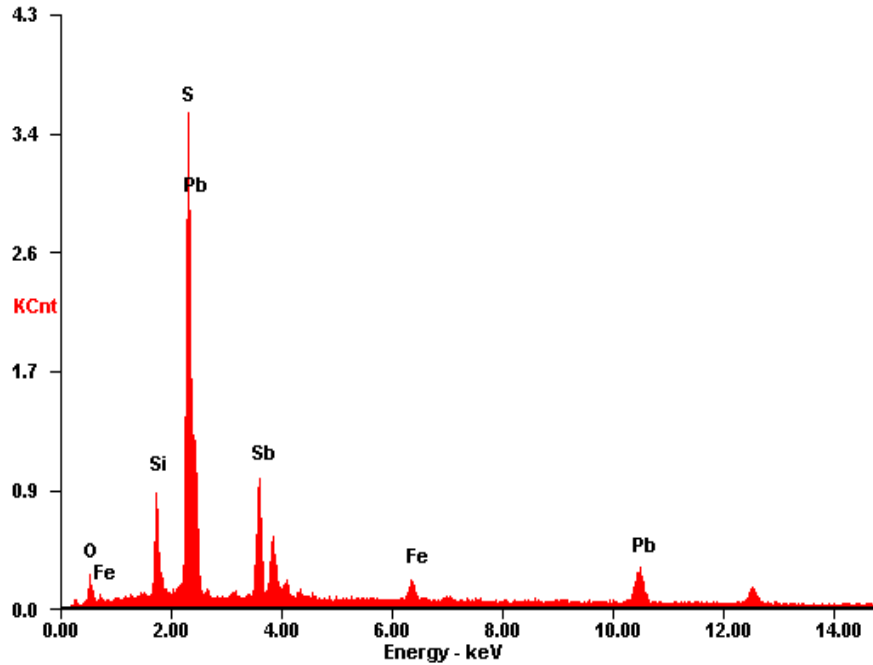
Fig. A1. a) Difractograma obtenido en la región “c” de la sección pulida (Fig. 5), que muestra la presencia de jamesonita $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ (PDF 000-89-3840, líneas de difracción en la parte inferior del difractograma) y cuarzo (PDF 000-74-1811).



Anexo B

En la Fig. A2 se muestra el espectro de EDS correspondiente al análisis puntual de la sección pulida del mineral de la mina El Zancudo indicado en la Fig.6.

Fig. A2. Espectro de EDS puntual en el sitio de la réplica de la lámina delgada donde se identificó a la sulfosal jamesonita.



Los porcentajes en peso registrados en la Tabla 1 corresponden al análisis elemental por EDS de la Fig. A2, los cuales al asociarse a diferentes elementos (pesos atómicos) no representan las relaciones de los distintos átomos en el sólido; así, para obtener sus proporciones relativas, el porcentaje en peso (% W_{EDS}) en cada caso se divide por la masa atómica (m.a.) del elemento según la ec. 4. De esta manera, se obtienen las proporciones atómicas mostradas en la Tabla A1, a partir de las cuales pueden determinarse las relaciones atómicas, siguiendo la ec. 5. Por tanto, la fórmula aproximada del sólido analizado es $Pb_{3.8}Fe_{1.1}Sb_{5.5}S_{14.0}$.

$$Proporción\ atómica = \frac{\%W_{EDS}}{m.a.} \quad (a1)$$

$$Relación\ atómica = \frac{Proporción\ atómica_{cada\ elemento}}{Proporción\ atómica_{menor}} \quad (a2)$$

Tabla A1. Análisis elementales y reconstrucción mineralógica de la sulfosal identificada.

Elemento	Porcentajes en peso	Pesos atómicos	Proporciones atómicas	Relación atómica
S	20.00	32.065	0.62	14.0
Sb	30.18	121.76	0.25	5.5
Fe	2.77	55.845	0.05	1.1
Pb	34.91	207.2	0.17	3.8

Anexo C

Tabla A2. Análisis de varianza en unidades no codificadas para la extracción de As, Ag y Sb de la proustita y pirargirita vs la concentración de hidróxido (ppm), tiempo (horas), temperatura (°C).

ANOVA	Fuente	GL	SC Ajuste	MC Ajuste	F	P
Extracción de arsénico a partir de la lixiviación de la proustita	Regresión	5	1888.81	377.760	1373.68	0.000
	Lineal	3	1875.38	625.130	2273.18	0.000
	Cuadrado	1	12.3100	12.3100	44.7500	0.001
	Interacción	1	1.12000	1.12000	4.09000	0.099
	Error Residual	5	1.37000	0.27000		
	Falta de ajuste	3	1.37000	0.46000		
	Error Puro	2	0.00000	0.00000		
	Total	10	1890.18			
Extracción de antimonio a partir de la lixiviación de la pirargirita	Regresión	5	380.013	76.0030	11.6800	0.009
	Lineal	3	228.771	76.2570	11.7200	0.011
	Cuadrado	1	37.3110	37.3110	5.73000	0.062
	Interacción	1	113.932	11.9320	17.5100	0.009
	Error Residual	5	32.5370	6.50700		
	Falta de ajuste	3	31.1810	10.3940	15.3200	0.062
	Error Puro	2	1.35700	0.67800		
	Total	10	412.551			
Extracción de plata a partir de la lixiviación de los sólidos remanentes del pretratamiento de la proustita	Regresión	5	1263.77	252.755	10.3600	0.011
	Lineal	3	931.180	310.394	12.7200	0.009
	Cuadrado	1	184.980	184.983	7.58000	0.040
	Interacción	1	147.610	147.609	6.05000	0.057
	Error Residual	5	122.000	24.4000		
	Falta de ajuste	3	112.380	37.4600	7.79000	0.116
	Error Puro	2	9.62000	4.81100		
	Total	10	1385.78			
Extracción de plata a partir de la lixiviación de los sólidos remanentes del pretratamiento de la pirargirita	Regresión	5	602.920	120.584	162.130	0.000
	Lineal	3	558.309	186.103	250.220	0.000
	Interacción	2	44.6100	22.3050	29.9900	0.002
	Error Residual	5	3.71900	0.74400		
	Falta de ajuste	3	3.71900	1.24000		
	Error Puro	2	0.00000	0.00000		
	Total	10	606.638			

Tabla A3. Coeficientes estimados de regresión para el porcentaje de extracción de As, Ag y Sb de la proustita y pirargirita vs concentración de KOH (ppm), tiempo (horas), temperatura (°C) usando datos en unidades codificadas.

ANOVA	Término	Efecto	Coef.	EE del coef.	T	P
Extracción de arsénico a partir de la lixiviación de la proustita	Constante		75.000	0.303	247.72	0.000
	KOH	23.750	11.875	0.185	64.050	0.000
	Tiempo	1.7500	0.875	0.185	4.7200	0.005
	Temperatura	19.250	9.625	0.185	51.910	0.000
	Tiempo*tiempo	4.7500	2.375	0.355	6.6900	0.001
	KOH*tiempo	0.7500	0.375	0.185	2.0200	0.099
Extracción de antimonio a partir de la lixiviación de la pirargirita	Constante		31.39	1.470	21.310	0.000
	KOH	1.750	0.875	0.902	0.9700	0.377
	Tiempo	6.296	3.148	0.902	3.4900	0.017
	Temperatura	8.467	4.233	0.902	4.6900	0.005
	KOH*KOH	8.270	4.140	1.730	2.3900	0.062
	KOH*Temp.	7.548	3.774	0.902	4.1800	0.009
Extracción de plata a partir de la lixiviación de los sólidos remanentes del pretratamiento de la proustita	Constante		81.53	2.850	28.590	0.000
	KOH	15.52	7.760	1.750	4.4400	0.007
	Tiempo	7.650	3.830	1.750	2.1900	0.080
	Temperatura	12.89	6.450	1.750	3.6900	0.014
	Temp.*Temp.	-18.42	-9.210	3.340	-2.750	0.040
	KOH*Temp.	-8.590	-4.300	1.750	-2.460	0.057
Extracción de plata a partir de la lixiviación de los sólidos remanentes del pretratamiento de la pirargirita	Constante		53.776	0.260	206.81	0.000
	KOH	13.908	6.954	0.305	22.810	0.000
	Tiempo	7.7680	3.884	0.305	12.740	0.000
	Temperatura	5.0390	2.519	0.305	8.2600	0.000
	KOH*tiempo	2.7770	1.388	0.305	4.5500	0.006
	KOH*Temp.	3.8200	1.910	0.305	6.2700	0.062