



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS
DE LA TIERRA Y MATERIALES

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

Estudio comparativo de pretratamientos hidrometalúrgicos regulados
mediante NaOH, Na₂S y KOH para la eliminación de elementos traza
presentes en la lixiviación de sulfosales de plata.

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO GEOLOGO
AMBIENTAL

PRESENTA:

Yetlanezi Sánchez Angeles

ASESOR:

Aislinn Michelle Teja Ruiz

CO ASESOR:

Oscar Javier Hernández Ortiz

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, 2025.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 31 de julio de 2025

Número de control: ICBI-D/1300/2025

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado a la egresada de la Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental **Yetlanezi Sánchez Angeles**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio comparativo de pretratamientos hidrometalúrgicos regulados mediante NaOH, Na₂S y KOH para la eliminación de elementos traza presentes en la lixiviación de sulfosales de plata**", ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Kinardo Flores Castro

Secretario: Dr. Oscar Javier Hernández Ortiz

Vocal: Dra. Aislinn Michelle Teja Ruiz

Suplente: M. en C. Gabriel Cisneros Flores

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director de ICBI

GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx

CONTENIDO	
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
AGRADECIMIENTOS	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS.....	8
I INTRODUCCIÓN.....	9
JUSTIFICACIÓN	12
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS PARTICULARES.....	13
II MARCO TEÓRICO.....	14
2.1 Etapas del proceso minero.....	14
2.2 Pretratamiento	15
2.2.1 Pretratamientos hidrometalúrgicos.....	16
2.2.2 Pretratamientos Pirometalúrgicos (Tostación y calcinación)	17
2.3 Lixiviación.....	18
2.3.1 Lixiviación de plata.....	18
2.4 Manejo de residuos sólidos y licores inertes.....	20
2.5 Minerales de plata.....	22
2.5.1 Diferencia entre sulfuros y sulfosales	24
2.5.2 Características físicas y químicas de los sulfosales	24
2.5.3 Origen hidrotermal de los sulfosales.....	25
2.5.4 Metalogenia de las sulfosales de plata en México.....	25
2.5.5 Permanencia de las sulfosales en subproductos y residuos mineros.....	26
2.6 Elementos potencialmente tóxicos.....	27
2.6.1 Oligoelementos.....	27
2.6.2 Elementos traza.....	28
2.6.3 Elementos potencialmente tóxicos en las sulfosales.....	28
2.6.4 Efecto en la salud e impacto ambiental del arsénico.....	28
2.6.5 Efecto en la salud e impacto ambiental del antimonio.....	29

2.7 Eliminación de elementos potencialmente tóxicos a partir de subproductos y residuos minero	30
III ANTECEDENTES	31
3.1 Caracterización de sulfuros y sulfosales	31
3.2 Aplicación de pretratamientos en la disolución de metales	32
3.2.1 Pretratamientos Hidrometalúrgicos	33
3.2.2 Pretratamientos Pirometalúrgicos.....	35
3.3 Lixiviación de sulfuros y sulfosales de Ag.....	37
3.4 Impacto ambiental de los semimetales (As, Sb y Bi)	39
3.5 Eliminación y Purificación del arsénico y antimonio	40
IV DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	42
4.1 Metodología experimental general.....	42
4.2 Origen de la Muestra.....	46
4.3 Caracterización Química.....	47
4.3.1 Análisis Químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP)	47
4.3.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	48
4.4 Caracterización Mineralógica	50
4.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	50
4.4.2 Microscopia Digital con un analizador elemental (MD-AE por LIBS).....	53
4.4.3 Microscopia Electrónica- Análisis de energías dispersivas (MEB-EDS).....	54
4.4.4 Microscopio óptico de polarización (MOP).....	57
4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)	58
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
5.1 Caracterización química y mineralógica	60
5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) del Sulfosal de Plata	65
5.3 Estudio de la disolución de semimetales.....	67
5.5 Lixiviación de plata con tiosulfato	82
VI CONCLUSIONES	84
Referencias	87

RESUMEN

La presencia de elementos traza como arsénico y antimonio en minerales sulfurados representa un desafío tanto técnico como ambiental en la metalurgia extractiva. Estos elementos, además de afectar la eficiencia en la recuperación de metales valiosos como la plata, pueden liberarse al medio ambiente durante el procesamiento, generando riesgos significativos de contaminación. Un ejemplo de esta problemática se presenta en el distrito minero de Fresnillo, Zacatecas (México), donde la plata se encuentra asociada con especies mineralógicas complejas ricas en semimetales tóxicos.

Este estudio compara la efectividad de tres pretratamientos hidrometalúrgicos regulados por NaOH, Na₂S y KOH, con el objetivo de eliminar arsénico y antimonio de sulfosales de plata. La estrategia busca formar minerales secundarios como la acantita, lo que facilita una lixiviación posterior más eficiente con agentes complejantes alternativos.

Los resultados indican que el medio alcalino con KOH presentó las tasas más altas de disolución de arsénico (92.03%) y antimonio (64.11%), mientras se preservó de forma selectiva el contenido de plata en los sólidos residuales. Estos residuos fueron caracterizados mediante MEB-EDS y DRX, y posteriormente sometidos a pruebas de lixiviación con tiosulfato, confirmando la viabilidad del pretratamiento con KOH como estrategia para reducir la carga contaminante y mejorar la eficiencia metalúrgica. Este enfoque demuestra que es posible integrar criterios ambientales en la optimización de procesos extractivos, contribuyendo a una minería más limpia y sostenible.

ABSTRACT

The presence of trace elements such as arsenic and antimony in sulfidic ores poses both technical and environmental challenges in extractive metallurgy. These elements not only hinder the efficient recovery of valuable metals like silver, but can also be released into the environment during processing, creating significant pollution risks. A clear example of this issue is found in the Fresnillo mining district in Zacatecas, Mexico, where silver is associated with complex mineral species rich in toxic semimetals.

This study compares the effectiveness of three hydrometallurgical pretreatments regulated by NaOH, Na₂S, and KOH, aimed at removing arsenic and antimony from silver sulfosalts. The approach promotes the formation of secondary minerals such as acanthite, enabling a more efficient subsequent leaching using alternative complexing agents.

Results showed that the alkaline medium with KOH achieved the highest dissolution rates for arsenic (92.03%) and antimony (64.11%), while selectively preserving silver in the residual solids. These residues were characterized by SEM-EDS mapping and XRD techniques, and were later subjected to thiosulfate leaching tests, confirming the viability of KOH pretreatment as a strategy to reduce the environmental burden and enhance metallurgical performance.

This approach demonstrates that environmental considerations can be effectively integrated into the optimization of extractive processes, contributing to cleaner and more sustainable mining practices.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente a la Dra. Aislinn Michelle Teja Ruiz por su apoyo, paciencia y comprensión, así como por brindarme la oportunidad de desarrollar este tema y continuar con mi proceso de titulación. Su orientación fue fundamental para alcanzar este objetivo.

También extendo mi agradecimiento al Dr. Óscar, al Dr. Kinardo y al Mtro. Gabriel, quienes amablemente me ofrecieron su tiempo y valiosos consejos, permitiendo que este trabajo adquiriera un enfoque claro y una presentación sólida.

A mis padres, Noemí y Norberto, gracias por estar siempre al pendiente de mí, por su amor incondicional y por ser mi mayor apoyo a lo largo de esta etapa. A mi hermano Diego, por ser mi soporte emocional y mi constante inspiración para seguir creciendo cada día.

Y, por último, pero no menos importante, a todas las personas que hicieron más grato mi paso por esta institución y que, con el tiempo, se convirtieron en seres muy especiales que tengo el privilegio de llamar amigos: Dulce, Lilibeth, Emma, Elian, Dani, Azul, y a mi compañero de tantos recuerdos, tanto buenos como difíciles, pero siempre compartidos: mi querido Iván.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de la metodología propuesta el estudio comparativo de los pretratamientos alcalino-reductores aplicados a sulfosales.	45
Figura 2. Espectrómetro de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción.....	48
Figura 3. Espectrofotómetro secuencial de Rayos X.....	49
Figura 4. Difractómetro de Rayos X.....	52
Figura 5. (A) Microscopio Digita (B) Cabezal para análisis elemental.	54
Figura 6. Interacciones de electrones con la materia.....	55
Figura 7. Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM6010-LA	57
Figura 8. Analizador termogravimétrico.....	59
Figura 9. A) Contenido elemental de la muestra en polvo obtenido por ICP. B) Microscopia Óptica de Sulfosales de Plata (PG) obtenidos a 10X.	62
Figura 10. Análisis multipuntual aplicado a las muestras en polvo de sulfuros complejos	63
Figura 11. Análisis elemental realizado a las muestras en polvo de sulfuros complejos mediante LIBS.	64
Figura 12. Mapeo realizado en la muestra de Sulfosal de Plata.....	65
Figura 13. A) TGA/DTG y B) DTA de la muestra de Sulfosal.	67
Figura 14. Efecto de la concentración de NaOH en la disolución de sulfosales de plata: A) Fracción de Sb, B) Fracción de As, C) Fracción de Ag. La concentración del agente regulador se expresa en mol L ⁻¹	69
Figura 15. Mapeo de los sólidos residuales tratados con soluciones de NaOH.....	70
Figura 16. Efecto de la concentración de Na ₂ S en la disolución de sulfosales de plata: A) Fracción de Sb, B) Fracción de As, C) Fracción de Ag. La concentración del agente regulador se expresa en mol L ⁻¹	72
Figura 17. Mapeo de los sólidos residuales tratados con soluciones de Na ₂ S.....	72
Figura 18. Efecto de la concentración de KOH en la disolución de sulfosales de plata: A) Fracción de Sb, B) Fracción de As, C) Fracción de Ag. La concentración del agente regulador se expresa en mol L ⁻¹	74
Figura 19. Mecanismo de reacción para la descomposición de AsS ₃ ³⁻ en soluciones alcalinas.	76
Figura 20. Mapeo de los sólidos residuales tratados con soluciones de KOH.	77
Figura 21. Difractograma de la muestra mineral y los polvos residuales sometidos a pretratamiento alcalino.....	78
Figura 22. Análisis multipuntual aplicado a los polvos residuales (A) Pretratamiento NaOH (B) Pretratamiento KOH (C) Pretratamiento Na ₂ S.	79
Figura 24. Comparación de la lixiviación de plata en el sistema de tiosulfato a partir de polvos minerales sometidos a diferentes pretratamientos.	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Contenido elemental promedio de la muestra de sulfosal obtenido por FRX.	61
---	----

I INTRODUCCIÓN

El antimonio (Sb) es un elemento traza que comparte muchas características químicas con el arsénico (As). Aunque se encuentra con menor frecuencia en la naturaleza que el arsénico, es común hallar ambos semimetales asociados en especies minerales como la estibinita y el oropimente (Gebel, 1997; R. Yang et al., 2024; W. Yang et al., 2024a). Estos elementos actúan como indicadores geoquímicos en la formación de depósitos hidrotermales ricos en metales preciosos como el oro y la plata (Craig et al., 1996; Lehmann et al., 2000; Mesa Espitia & Lapidus, 2015). En dichos depósitos, los minerales complejos que contienen metales preciosos se forman de manera natural a través de su interacción con lixiviantes sulfurosos, como el tiosulfato (Ramírez & Portilla, 2003; Shu et al., 2021; M. Zhang et al., 2024), que permiten el transporte y la precipitación de metales cuando cambian las condiciones de temperatura y pH en los fluidos hidrotermales (Corkhill & Vaughan, 2009).

La replicación de estas condiciones en laboratorio mediante el uso de politianatos permite simular la estabilidad de los metales preciosos en soluciones acuosas. Sin embargo, tanto el arsénico como el antimonio son considerados elementos potencialmente tóxicos y están clasificados como agentes carcinogénicos, particularmente en su forma trivalente, la cual es favorecida por actividades antropogénicas (Palma-Lara et al., 2020). Los límites permisibles en agua potable son de 0.06 mg L^{-1} para As y 0.1 mg L^{-1} para Sb (Sundar & Chakravarty, 2010), pero estos valores son superados en muchas regiones mineras, especialmente en depósitos de sulfuros, cuya explotación genera residuos sólidos, líquidos y gaseosos con alta reactividad ambiental, dependiendo de la composición mineralógica y del arreglo operativo utilizado para concentrar los metales de interés (Bridge, 2004; Chacón Chumacero et al., 2016).

Dada esta situación, es fundamental desarrollar alternativas que permitan la remoción eficiente de estos elementos traza de los subproductos mineros multimetálicos, optimizando al mismo tiempo el número de operaciones unitarias y reduciendo el consumo energético. Desde una perspectiva de metalurgia extractiva, la presencia de As y Sb también

interfiere en las etapas electrometalúrgicas para la obtención de cátodos de Zn y Pb. Concentraciones superiores a 1 mg L^{-1} de As provocan depósitos catódicos rugosos, mientras que niveles similares de Sb generan protuberancias que disminuyen la eficiencia de corriente (Burroughs–Gill, 1989; Gavrilá et al., 2000).

Para mejorar la recuperación de metales, se aplican técnicas de pretratamiento como aireación, calcinación, oxidación a alta presión y oxidación bacteriana, que facilitan la lixiviación de sulfuros de plata, cobre, hierro y zinc. No obstante, estas técnicas presentan desventajas, como la emisión de gases como SO_2 y As_2O_3 , elevados costos, largos tiempos de reacción o inhibición bacteriana. Tales efectos pueden verse agravados por la presencia de elementos traza, estrechamente relacionados con la complejidad estructural de minerales valiosos, lo que incrementa el costo de comercialización y complica el tratamiento de residuos (Chacón Chumacero et al., 2016; Mohammadi et al., 2017; Ofori–Sarpong et al., 2011).

Investigaciones recientes han propuesto soluciones alternativas (Zhang et al., Sbs et al., 1999) que lograron eliminar el 99% del arsénico contenido en un polvo residual con metales base mediante un sistema de NaOH con azufre elemental, promoviendo la formación de sulfuros secundarios y minimizando la lixiviación de plomo, arsénico y zinc. Asimismo, Lan et al. (2016) reportaron la formación de enlaces Fe–O–As y Fe–O–Sb usando ferrato potásico, permitiendo la oxidación y separación de As(III) y Sb(III) en soluciones acuosas. La adsorción con productos amorfos de Fe(VI) logró remover 162.02 mg de As y 129.93 mg de Sb, revelando una sinergia química útil para la remediación conjunta de estos semimetales.

En el ámbito pirometalúrgico, Tan et al. (2018) propusieron una calcinación selectiva con azufre (22%) para eliminar arsénico en procesos reverberatorios. A $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos, se logró volatilizar el 95.36% de As y reducir el Sb en 9.07%. La eficiencia del proceso estuvo condicionada por el flujo de N_2 (70 mL min^{-1}), favoreciendo la formación de Sb_2S_3 y la eliminación de As_2O_3 como gas (Padilla & Ruiz, 2015a; TAN et al., 2018). En cuanto a procesos hidrometalúrgicos, Zhu et al. (2024) demostraron que la adición de sulfuro de

potasio permite la sulfidización y precipitación de Sb por debajo de 0.1 ppm, formando trisulfuro de antimonio, particularmente en condiciones ácidas (<30 °C y con exceso de sulfuro).

En esta investigación, se estudió el comportamiento del arsénico y antimonio en medios alcalinos (NaOH, KOH) y en un medio reductor con sulfidización (Na₂S), lo que permitió liberar estos semimetales de la estructura compleja de sulfosales como proustita y pirargirita, provenientes del distrito minero de Fresnillo, Zacatecas. Estos minerales están asociados con metales económicamente valiosos como la plata, y su tratamiento adecuado contribuye tanto a la eficiencia del proceso como a la reducción del impacto ambiental.

JUSTIFICACIÓN

Los sulfosales de plata suelen contener impurezas como arsénico, antimonio, plomo, cobre y hierro, estos elementos pueden interferir en la disolución de la plata, formando compuestos insolubles o consumiendo reactivos de lixiviación. Su eliminación o control mejora la eficiencia del proceso y maximiza la recuperación de plata. La lixiviación de sulfosales representa una alternativa prometedora para la recuperación eficiente de metales valiosos, como la plata, al tiempo que permite la remoción selectiva de elementos potencialmente tóxicos como el arsénico y el antimonio. En el contexto actual de la minería y la metalurgia extractiva, la creciente complejidad de los yacimientos minerales, sumada a regulaciones ambientales más estrictas, demanda el desarrollo de métodos innovadores y sostenibles para el procesamiento de minerales. En este sentido, la aplicación de soluciones alcalinas-redox como pretratamiento ha demostrado ser una estrategia viable para la eliminación de impurezas y la posterior formación de minerales secundarios más fáciles de lixiviar, como la acantita. Además, la lixiviación de sulfosales con métodos más selectivos y eficientes puede contribuir a la reducción de residuos peligrosos, minimizando la liberación de compuestos como SO_2 y As_2O_3 , que son subproductos comunes de tratamientos tradicionales como la calcinación y la oxidación a alta presión. Esto es crucial para garantizar prácticas mineras más sostenibles y alineadas con estándares ambientales internacionales.

Desde una perspectiva económica, la optimización de la lixiviación de sulfosales no solo mejora la recuperación de plata y otros metales, sino que también reduce los costos operativos al disminuir el número de operaciones unitarias necesarias para la purificación de los concentrados metálicos. Esto hace que el proceso sea más rentable y viable para su implementación en la industria minera a gran escala. Un pretratamiento adecuado para la contención de As y Sb permitiría su control y concentración en soluciones específicas, facilitando su manejo seguro y reduciendo el impacto ambiental generado.

El monitoreo de las pruebas de disolución a diferentes concentraciones de agentes reguladores en medios alcalino-reductores (NaOH , Na_2S y KOH) permite establecer

condiciones operativas óptimas para implementar un pretratamiento eficaz. Este tratamiento favorece la inmovilización de elementos traza como el arsénico (As) y el antimonio (Sb) en los licores residuales, promueve la formación de acantita secundaria y mejora la recuperación de plata a partir de minerales estructuralmente complejos, como las sulfosales.

OBJETIVO GENERAL

Realizar el estudio comparativo de los medios acuosos regulados por NaOH, Na₂S y KOH mediante el monitoreo de la disolución de As y Sb contenido en sulfuros complejos con la finalidad de establecer su eficacia como etapa de pretratamiento en la lixiviación de plata.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Caracterizar un aglomerado de sulfosales originario del distrito minero de Fresnillo, Zacatecas mediante las técnicas de ICP, FRX, MD-LIBS, MOP, MEB y DRX buscando identificar los elementos traza, metales preciosos y la asociación mineralógica de la muestra.
- 2.- Monitorear la disolución de arsénico y antimonio contenido en los polvos minerales mediante la aplicación de tres medios acuosos regulados por NaOH, Na₂S y KOH para establecer la máxima eliminación de elementos traza contenidos en la muestra de sulfosales.
- 3.- Caracterizar los sólidos residuales atacados por cada medio propuesto mediante las técnicas de MEB-Mapping, MD-LIBS y DRX para corroborar la selectividad de los semimetales y el cambio estructural de la muestra mineral.
- 4.- Establecer las etapas de descomposición de las sulfosales en un proceso de tostación de sulfosales mediante el análisis termogravimétrico que permita establecer la relevancia de una etapa pirometalúrgica como pretratamiento de la lixiviación de plata usando tiosulfato.

5.- Determinar la eficacia de los agentes reguladores de los pretratamientos aplicados a los polvos minerales mediante la lixiviación de plata a partir de los polvos residuales usando el sistema tiosulfato para determinar el pretratamiento hidrometalúrgico más adecuado en el beneficio de sulfuros complejos.

II MARCO TEÓRICO

2.1 Etapas del proceso minero

El proceso minero cuenta con cinco principales etapas, las cuales son necesarias para un correcto funcionamiento de la mina:

- a) **Prospección:** esta primera etapa consiste en identificar las características generales y anomalías geológicas, así como detectar rasgos de mineralización, recopilar datos históricos relevantes sobre actividad minera en el sitio y verificar la disponibilidad legal de los lotes con potencial minero.
- b) **Exploración:** Consiste en la búsqueda y evaluación de recursos minerales, obtención e interpretación de información geológica para determinar la dimensión, forma y calidad de los minerales. La elaboración de un estudio de factibilidad evaluación económica con fines de explotación.
- c) **Desarrollo y preparación:** En esta etapa se llevan a cabo las actividades que hacen posible la explotación del mineral como son generar un plan de infraestructura para el minado, transporte y procesamiento del mineral, cumplir con la normatividad aplicable a la industria minera, desarrollar manuales de procedimientos de seguridad y atención a incidentes, iniciar bitácoras, repotes de operación y estudios de factibilidad con información geológica, económica, social y legal del sitio.
- d) **Explotación y beneficio:** El beneficio se refiere al procesamiento del mineral por medio de diferentes métodos, dependiendo del tipo de mineral que se quiera obtener pueden ser por separación, molienda, lixiviación, lavado, concentración,

entre otros; con la finalidad de disminuir la cantidad de material sin interés económico.

- e) **Remediación y cierre:** Desde el inicio, durante y al final del proceso se debe tomar en cuenta este punto realizando diversas acciones para mitigar el impacto ecológico de las acciones mineras. En esta etapa se retira el equipo y maquinaria utilizados durante la explotación, se inicia la fase de restauración final donde se asegura la estabilización física y química en cada una de las secciones, cumpliendo con la normatividad de confinamiento, como lo es la NOM-157-SEMARNAT-2009 la cual especifica los elementos y procedimientos para la elaboración e implementación de planes de manejo de residuos mineros, lixiviación y depósitos de jales. También es necesario acondicionar las áreas para una repoblación de especies nativas de flora y fauna, así como el monitoreo de los niveles químicos del aire, tierra y agua en zonas aledañas (Ballester et al., 2000; Bemthuis & Lazarova-Molnar, 2025; Soto-Vázquez, 2025).

Cabe mencionar que, en México, las normas que regulan el arsénico se encuentran principalmente en la NOM-127-SSA1-2021 para agua para uso y consumo humano, y la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la remediación de suelos contaminados. Las normas que regulan el antimonio se encuentran principalmente con relación a su manejo como residuo peligroso y en límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales y en productos para consumo humano. La NOM-157-SEMARNAT-2009 establece elementos y procedimientos para planes de manejo de residuos mineros, incluyendo el antimonio. La NOM-001-ECOL-1996 establece límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales, incluyendo el antimonio.

2.2 Pretratamiento

El pretratamiento es una fase crucial que se realiza antes del procesamiento efectivo del mineral. Su objetivo principal es preparar el material extraído para que pueda ser tratado de manera eficiente en las siguientes etapas del proceso de concentración o extracción de elementos de interés económico. El pretratamiento se enfoca en reducir la cantidad de

impurezas, ajustar las características del mineral y optimizar su comportamiento en las etapas posteriores, algunas operaciones unitarias consideradas como pretratamientos son:

- Trituración y molienda: Reducción del tamaño de las rocas o minerales para facilitar su tratamiento posterior.
- Lavado: Eliminación de impurezas o materiales no deseados mediante agua u otros métodos.
- Beneficio químico: Se disuelven elementos considerados impurezas de manera selectiva en un medio acuoso, para aprovechar los sólidos resultantes.
- Secado o acondicionamiento: Preparación térmica del material mediante la eliminación de humedad.
- Tostación: Consiste en calentar un mineral en presencia de oxígeno, pero sin llegar a fundirlo, con el objetivo de provocar reacciones químicas que transformen sus componentes y faciliten la extracción de metales valiosos (Lehmann et al., 2000; Ofori-Sarpong et al., 2011; Xu et al., 2014).

2.2.1 Pretratamientos hidrometalúrgicos

Un tratamiento hidrometalúrgico es un proceso que extrae metales a partir de minerales mediante reacciones químicas en solución acuosa. Se utiliza para minerales solubles, como los óxidos, sulfatos, sulfuros simples y metales nativos, capaces de mantenerse estables en solución. Este medio acuoso puede plantearse como la operación principal en la extracción de un elemento de interés o incluso como una etapa de preparación de los minerales. Las principales ventajas de esta vía son que el requerimiento energético es menor en comparación con las etapas pirometalúrgicas, se cuenta con un mejor manejo de residuos y permite sistemas de disolución selectivos. Algunas operaciones extractivas que tienen lugar en medio acuoso se enlistan a continuación.

- Lixiviación: Se aplica agua y ácido sulfúrico a la roca mineralizada para recuperar los metales.
- Precipitación: Se recuperan los elementos valiosos a partir de la solución.

- Electroobtención: Se recupera el metal mediante la aplicación de energía eléctrica a partir del licor generado.

En procesos de cianuración, el uso de etapas de preparación de los minerales resulta fundamental. Ejemplo de ello es el beneficio de menas de sulfuro complejas donde el contenido de hierro es muy alto. Debido a que el ion cianuro tiende a formar complejos de hierro, termina por competir con la plata y el oro, provocando que la disolución de los metales preciosos sea poco efectiva. Para evitar esta problemática, el mineral es sometido a un baño alcalino regulado por la adición de cal aunado a la inyección de aire. La aeración promueve que los iones ferrosos se oxiden y una vez formado el ion férrico, el cambio en el pH genera la precipitación de hojuelas amarillentas relacionadas con la formación de hidróxido férrico. Una vez precipitado, gran parte del hierro, el mineral es sometido a la etapa de lixiviación con cianuro (Fu et al., 2018; KHALID & LARACHI, 2018; Patiño et al., 1994).

2.2.2 Pretratamientos Pirometalúrgicos (Tostación y calcinación)

La pirometalurgia es una rama de la metalurgia extractiva que utiliza altas temperaturas para obtener y refinar metales a partir de minerales. Este proceso implica separar la ganga (material no útil) de la mena (material que contiene el metal) mediante operaciones como secado, calcinación, tostación, fusión y refinado. La energía utilizada proviene principalmente del carbón, y un ejemplo común es la fundición de hierro. Entre sus ventajas se destacan la capacidad de procesar grandes cantidades de mineral, la rapidez de las reacciones y la facilidad de control con el equipo adecuado. Es ideal para materias primas complejas y heterogéneas. Sin embargo, la rapidez de las reacciones puede generar materiales impuros, lo que a veces requiere repetir el proceso, aumentando el consumo energético. Además, la pirometalurgia es altamente contaminante, generando grandes cantidades de CO₂ y SO₂, entre otros contaminantes resultantes de las impurezas presentes en el material de alimentación, lo que limita su uso a minerales de alta ley (Fu et al., 2018; Padilla & Ruiz, 2015a; Tian et al., 2011)

2.3 Lixiviación

La lixiviación es una etapa primordial del proceso minero de menas relacionadas con metales preciosos. Esta operación unitaria se utiliza para extraer metales valiosos de sus minerales o concentrados mediante el uso de soluciones químicas. A diferencia del beneficio químico cuyo objetivo es disolver las impurezas de la muestra mineral, la lixiviación busca disolver el elemento de interés económico, logrando generar un licor cargado donde este elemento se encuentra concentrado y disponible para someterlo a la siguiente etapa de precipitación (Habashi, 2006). Este proceso es especialmente útil cuando los metales no pueden ser extraídos de manera económica por métodos convencionales como la fundición. En la lixiviación, el mineral se trata con una solución que disuelve los componentes deseados de manera selectiva, es decir, con cierta predisposición por el elemento de interés económico. El líquido resultante, conocido como licor cargado, se separa del mineral para recuperar los metales en solución. Posteriormente, el metal puede ser extraído mediante diversas técnicas, como la precipitación, la electrólisis o la adsorción (Hausmann et al., 2021; Tamayo et al., 2024).

2.3.1 Lixiviación de plata

La lixiviación de plata es un proceso físico-químico que separa la plata de los minerales mediante el uso de reactivos disolventes como el cianuro, la tiourea, el tiosulfato, entre muchos otros (Bruckard et al., 1993; Bruez et al., 2024; Nolasco et al., 2025). Antiguamente, este proceso extractivo se llevaba a cabo mediante procesos de patio, aprovechando la capacidad del mercurio de formar amalgamas con el metal precioso. Actualmente, el correcto control y monitoreo de las variables que influyen en el proceso de disolución como la concentración de los reactivos, la temperatura (menor a 100 °C), pH y velocidad de agitación pueden asegurar tasas de recuperación altamente rentables que justifican la inversión en tanques de agitación y procesos de conminución que aseguren el contacto del agente lixivante con las partículas minerales. La solución de lixiviación, enriquecida en oro y plata se colecta tras la separación física de los residuos sólidos y con base a la

concentración de dichos elementos se establece la importancia de otra etapa de concentración o etapas electrometalúrgicas que permitan cosechar la plata metálica a partir de los cátodos utilizados (Aylmore & Muir, 2001; Briones & Lapidus, 1998; Mohammadi et al., 2017).

2.3.1.1 Cianuración

La cianuración ha sido utilizada como la principal vía extractiva de oro y plata durante los últimos 200 años, es un proceso químico utilizado principalmente en la extracción de menas nativas y de sulfuros simples relacionados con estos metales preciosos. Sin embargo, la gran explotación de estas menas, plantea un panorama de escasez en cuanto a estos minerales, lo que involucra la búsqueda de nuevas fuentes extractivas relacionadas con minerales refractarios o especies minerales más complejas, para las que la cianuración ha presentado una baja eficiencia (Ballester et al., 2000; Patiño et al., 1994).

Este método hidrometalúrgico tradicional consiste en el uso de una solución de cianuro (generalmente cianuro de sodio, NaCN) para disolver los metales preciosos contenidos en el mineral, operando en medios acuosos altamente alcalinos, lo que permite la formación de complejos de oro y plata estables en solución. Aunque es sumamente efectivo para separar metales preciosos de otros minerales en los que se encuentran diseminados, el método se muestra imposibilitado ante sulfuros complejos donde la presencia de semimetales altera la estructura del mineral. Esto, aunado a los riesgos que implica el uso del cianuro, así como las exigencias operativas que involucra su aplicación y el cumplimiento de estrictas normas ambientales que promueven sistemas de monitoreo constante, almacenamiento seguro del cianuro y tratamiento de los efluentes antes de su disposición, ha dado apertura a la búsqueda de alternativas que sustituyan a este sistema (Espíell et al., 1986; L. Zhang et al., 2023).

2.3.1.2 Tiosulfato

Es un compuesto químico incoloro con diversos usos, incluyendo la eliminación de cloro, como antídoto contra envenenamiento por cianuro, en la industria textil, la industria papelera, y como fertilizante, por lo que resulta en una alternativa extractiva mucho más ecológica que el cianuro, debido a la formación de politianatos que se dan de manera natural en la formación de yacimientos hidrotermales. El tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es uno de los reactivos más prometedores para la lixiviación de metales preciosos. Se ha demostrado que, al mantener concentraciones adecuadas de tiosulfato, amoníaco, cobre y oxígeno en solución, bajo condiciones controladas de Eh y pH, se pueden extraer fácilmente metales como el oro con un bajo consumo de reactivos (Habashi, 2006). En la última década, este proceso se ha optimizado mediante el uso de agentes oxidantes como el oxígeno y la adición de iones metálicos con función catalítica, logrando recuperaciones de hasta 97.13% de Ag(I) en sistemas que combinan $S_2O_3^{2-}$, O_2 y Zn^{2+} , a una concentración de tiosulfato de 0.25 M, una presión parcial de oxígeno de 1 atm y una temperatura de 318 K durante cuatro horas (Briones & Lapidus, 1998; Habashi, 2006). La lixiviación de minerales sulfurados con tiosulfato implica reacciones químicas complejas, por lo que se requiere un análisis termodinámico previo a los ensayos experimentales para identificar las condiciones que permiten solubilizar los metales preciosos incluso en presencia de otros metales en el sistema. Estudios recientes han demostrado, mediante cálculos termodinámicos, que la recuperación de plata (Ag) es favorable bajo condiciones en las que el complejo formado con el agente lixivante permanece estable en solución (Aylmore & Staunton, 2014; Teja-Ruiz et al., 2017).

2.4 Manejo de residuos sólidos y licores inertes

Las principales alternativas de tratamiento para residuos mineros (como relaves, estériles o escorias) buscan reducir el impacto ambiental y recuperar materiales valiosos. Entre los más relevantes se encuentran:

- Almacenamiento seguro (disposición en relaveras): Relaveras o depósitos de relaves diseñados para contener residuos de forma controlada. Incluyen medidas de estabilidad estructural, drenaje y monitoreo ambiental. Es la opción más común, pero requiere mantenimiento y supervisión a largo plazo.
- Espesamiento y filtrado de relaves: Se reduce el contenido de agua de los relaves antes de su disposición. Permite la disposición en seco (relaves secos o dry stacking), que mejora la seguridad y reduce riesgos de colapso. Minimiza la generación de drenaje ácido.
- Tratamiento químico: Se aplican productos químicos para neutralizar contaminantes (como el drenaje ácido de mina o metales pesados). Ejemplos: cal, caliza, carbonato de sodio para elevar el pH y precipitar metales.
- Recuperación de elementos de valor: Tecnologías para extraer metales residuales como oro, cobre, zinc, plata o tierras raras presentes en los residuos. Se aplican procesos como lixiviación secundaria o flotación (Bruckard et al., 1993; Filippov et al., 2022; Jia et al., 2023).
- Biorremediación: Uso de microorganismos para estabilizar o transformar compuestos tóxicos. Aplicable especialmente en suelos contaminados o drenajes ácidos.
- Reutilización y reciclaje: Uso de residuos mineros como material de construcción, relleno de minas, fabricación de ladrillos, cemento o cerámicos. Contribuye a la economía circular y reduce la cantidad de residuos almacenados (Silva et al., 2025; Yıldız, 2024).
- Encapsulamiento o aislamiento: Aislar los residuos mediante barreras físicas o químicas para evitar la liberación de contaminantes. Se aplica especialmente a materiales con potencial de generar drenaje ácido o lixiviados tóxicos (Delfini et al., 2003; Fu et al., 2018; Lindsay et al., 2015).

Los licores de lixiviación son las soluciones líquidas resultantes del proceso de lixiviación, que contienen los metales disueltos (como oro, plata, cobre, etc.) extraídos del mineral, así como reactivos químicos utilizados (como cianuro, tiosulfato, ácido sulfúrico, entre otros) y, en algunos casos, impurezas o contaminantes.

- Recuperación de metales: Es el paso principal tras la lixiviación. Se aplican procesos como la cementación, adsorción y extracción por solventes o electrodeposición (Owusu et al., 2020; Zailan et al., 2025).
- Recirculación del licor: Una vez recuperado el metal, el licor puede reutilizarse en el proceso si aún contiene reactivos activos. Reduce el consumo de agua y reactivos químicos.
- Tratamiento del licor residual: Si ya no se puede reutilizar, el licor debe ser tratado para neutralizar o eliminar los componentes tóxicos o contaminantes (como cianuro libre, metales pesados, pH extremo).
- Disposición final: Solo después del tratamiento y cumplimiento con las normas ambientales, el licor puede ser descargado en cuerpos de agua (con monitoreo estricto), infiltrado en el suelo (solo si es seguro) y almacenado en pozas de evaporación o disposición controlada (Bridge, 2004; Flett, 1992).

2.5 Minerales de plata

Los minerales que contienen plata más comunes suelen relacionarse con los sólidos recuperados por flotación de galena argentífera. El contenido del metal precioso en estos subproductos mineros incluye plata nativa, argentita (Ag_2S) y tetraedrita ($\text{Cu,Fe,AgSb}_4\text{S}_3$), lo que conforma una mena compleja multimetálicos que, pese a su alto contenido de plata, afrontan complicaciones extractivas, ya que la aplicación de métodos tradicionales no alcanza altas tasas de disolución.

La plata no se encuentra comúnmente en estado puro en la naturaleza, sino combinada con azufre, antimonio, arsénico, cloro o en forma de inclusión en otros minerales metálicos. Se

encuentran principalmente en depósitos hidrotermales, vetas de cuarzo, zonas de oxidación de minerales sulfurados (Bateman, 1975; Canet Miquel & Camprubi i Cano, 2006; Servicio Geológico Mexicano, 2017), y como subproducto en la explotación de plomo, zinc, oro y cobre (Klein & Cornelius Jr, 2018; MORENO TOVAR et al., 2012). Las regiones con actividad volcánica o tectónica suelen tener buenas condiciones para la formación de estos minerales. A continuación, se presentan los minerales de plata más comunes, cabe destacar que no todos ellos fungen como mena del metal precioso, debido que requieren sistemas extractivos novedoso que aún no han alcanzado la escala industrial (Dunn et al., 1997; Teja Ruiz et al., 2017; Teja-Ruiz et al., 2020a; W. Yang et al., 2024b).

1. Argentita (Ag_2S): La argentita es uno de los minerales de plata más comunes y es un sulfuro de plata. Se encuentra típicamente en aguas hidrotermales y se caracteriza por su color gris oscuro a negro y brillo metálico.
2. Acantita (Ag_2S): La acantita es otro mineral de sulfuro de plata y es un polimorfo de argentita con una estructura cristalina diferente. A menudo se encuentra en asociación con otros minerales de plata en depósitos de mineral de plata.
3. Clorargirita (AgCl): La clorargirita, también conocida como plata de cuerno, es un mineral de haluro de plata. Se encuentra típicamente en depósitos de mineral de plata oxidada y se caracteriza por su color blanco a gris y brillo ceroso.
4. Pirargirita (Ag_3SbS_3): pirargirita, también conocida como rubí plata o plata rojo oscuro, es un mineral de sulfosal de plata. A menudo se encuentra en vetas hidrotermales asociadas con otros minerales de sulfuro y se caracteriza por su color rojo intenso y su brillo metálico.
5. Estefanita (Ag_5SbS_4): la estefanita es otro mineral de sulfosal de plata y se encuentra típicamente en vetas hidrotermales. Se caracteriza por su color gris oscuro a negro y brillo metálico.
6. Tetraedrita ($\text{Cu,Fe}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$): la tetraedrita, también conocida como cobre gris o freibergita, es un mineral de sulfuro complejo que puede contener cantidades

significativas de plata. Se encuentra típicamente en depósitos de minerales polimetálicos y se caracteriza por su color gris oscuro a negro y su brillo metálico.

7. Electrum: Electrum es una aleación natural de plata y oro y puede ocurrir como un mineral de plata. Se encuentra típicamente en asociación con oro en depósitos de oro y plata y se caracteriza por su color amarillo pálido a plateado y su brillo metálico (Chryssoulis & McMullen, 2016; Evans, 1993; Klein & Cornelius Jr, 2018; López Aburto, 2024).

2.5.1 Diferencia entre sulfuros y sulfosales

Los sulfuros naturales (producto de metales y semimetales) son la clase más importante en la metalurgia, pues en ella entran metales tan importantes como el hierro, estaño o manganeso, y otras menas como la galena o la esfalerita. Se trata de compuestos de diversos minerales combinados con el azufre. Ejemplo de minerales de los que forman parte los sulfuros son la pirita (bisulfuro de hierro); calcopirita (sulfuro de hierro y cobre); galena (sulfuro de plomo); blenda (sulfuro de cinc); cinabrio (sulfuro de mercurio); antimonita (sulfuro de antimonio) y rejalgar (sulfuro de arsénico) (Servicio Geológico Mexicano, 2017; Servicio Geológico Mexicano, 2023). Por su parte, las sulfosales son minerales compuestos de plomo, plata y cobre combinados con azufre y algún otro mineral como el arsénico, bismuto o antimonio. Un ejemplo de sulfosal es la pirargirita (Distanov et al., 2002; Distanov & Kirdyashkin, 2002; R. Zhao et al., 2014).

2.5.2 Características físicas y químicas de los sulfosales

Entre sus características mineralógicas más relevantes destaca su alto peso específico, lustre metálico y buena conductividad térmica y eléctrica. Por su composición, son además importantes menas de elementos metálicos (como por ejemplo de plomo o plata en el caso de la galena, o de hierro y cobre en la calcopirita). Conforman cristales traslucidos en una amplia gama de tonalidades que van del anaranjado al bermellón.

Algunas de sus características químicas son:(Dittrich et al., 2007; Teja–Ruiz et al., 2020b, 2025; Zhou et al., 2018)

- Están formadas por la combinación de un metal o metaloide con dos aniones de azufre
- Son fuertemente reactivas en presencia de ácido fuerte
- Producen como residuo sulfuro de hidrógeno (H₂S)
- Según el metal con que estén ligados, pueden ser tóxicos a la inhalación o ingestión

2.5.3 Origen hidrotermal de los sulfosales

Las sulfosales se originan en yacimientos hidrotermales a través de la alteración de fluidos hidrotermales magmáticos. Los fluidos hidrotermales magmáticos contienen una alta proporción de SO₂ en relación con sulfuros, azufre nativo y sulfatos cuando el fluido hidrotermal magmático se altera con la roca de caja, los sulfatos magmáticos se reducen a sulfuros(Baláz & Achimovičová, 2006). Este proceso de reducción ocurre en cualquier roca que contenga Fe⁺² y que reaccione con aguas sulfatadas. Lo que tiene lugar en etapas Katatermales (200 a 300 °C a presiones moderadas), asociadas al enfriamiento de fluidos hidrotermales que provienen de etapas más profundas. En este tipo de yacimientos, la presencia de minerales de antimonio, arsénico y bismuto, fungen como indicadores de la abundante presencia de plata(Bateman, 1975; Canet Miquel & Camprubi i Cano, 2006; Ramírez & Portilla, 2003).

2.5.4 Metalogenia de las sulfosales de plata en México

Una zona metalogenética es una región geográfica donde se han concentrado ciertos tipos de minerales metálicos debido a procesos geológicos específicos que ocurrieron en el pasado. Estas zonas comparten características geológicas comunes —como tipo de rocas, estructuras tectónicas y actividad magmática o hidrotermal— que favorecen la formación y acumulación de minerales económicamente importantes, como oro, cobre, plata, zinc, entre

otros. A continuación, se enlistan algunas zonas de México donde se han identificado el contenido de sulfosales:

- **Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo:** En este distrito se han identificado sulfosales como pirargirita, polibasita y freibergita en concentrados de plomo.
- **Mina Proaño, Fresnillo, Zacatecas:** Esta mina es conocida por sus vetas que contienen sulfosales de plata, incluyendo pirargirita, polibasita y tetraedrita, asociadas con sulfuros como piritita, esfalerita y galena.
- **Distrito Minero de Angangueo, Michoacán:** En este distrito, la galena argentífera contiene inclusiones de sulfosales de plomo y plata, como pirargirita, miargirita, bulangherita y freibergita.
- **Mina Potosí, Santa Eulalia, Chihuahua:** En esta mina, la pirrotina es el sulfuro más abundante en las zonas profundas de mineralización.
- **Mina de Santa Catarina, Sierra de Santa Rosa, Guanajuato:** En esta mina se extrae guanajuatita, un mineral de bismuto, como mena del metal.
- **Mina de Santa Bárbara, El Cobre, Aguascalientes:** Similar a la mina anterior, en esta localidad también se extrae guanajuatita como mena de bismuto.
- **Mina de Jalpa, Zacatecas:** En esta mina se ha identificado la jalpaíta, un mineral de plata y cobre que forma parte de las sulfosales (Servicio Geológico Mexicano, 2017; Servicio Geológico Mexicano, 2023).

2.5.5 Permanencia de las sulfosales en subproductos y residuos mineros

Los residuos mineros pueden presentar sulfosales que prevalecen a lo largo del proceso minero, a razón de la ineficiencia de los métodos tradicionales para disolverlos. Dicha permanencia implica un alto riesgo ambiental, debido a la movilidad que los sólidos residuales pueden alcanzar al estar en la intemperie (Alp et al., 2014; Teja Ruiz et al., 2017; Yıldız, 2024). Los residuos mineros que contienen sulfuros pueden liberar metales pesados y sulfatos al medio ambiente. Cuando estos residuos se oxidan al exponerse a la atmósfera,

generan aguas ácidas. Además, los procesos de meteorización que actúan en las presas de jales pueden provocar la formación de minerales secundarios, así como la liberación de elementos como el cadmio (Cd), arsénico (As) y el bismuto (Bi). Para mitigar estos efectos, se pueden utilizar productos químicos como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) o el hipoclorito, que ayudan a neutralizar los sulfuros. Estos agentes oxidan el H₂S, transformándolo en compuestos menos nocivos, como el azufre elemental, sin embargo, aun requieren de una etapa de tratamiento para los licores donde se disuelven los semimetales (Du et al., 2004; Oraby & Eksteen, 2015).

2.6 Elementos potencialmente tóxicos

Dependiendo de la concentración en que se encuentren, (Del Aguila Juárez et al., 2005) los elementos químicos representan cierta toxicidad para el ser humano, siendo especialmente tóxicos sus iones y compuestos. Se consideran en esta categoría los siguientes elementos químicos: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn). La intoxicación por metales tóxicos en el ser humano, es un problema de salud pública, que depende del estado químico, vía de absorción y la concentración del elemento químico, siendo capaz de producir efectos tóxicos a la salud humana, como daños cerebrales, lesiones óseas, de riñón, hígado, y pulmonares; además puede afectar a los sistemas nervioso, reproductor e inmune y en muchos casos producir cáncer y muerte (Sundar & Chakravarty, 2010).

2.6.1 Oligoelementos

Los oligoelementos se presentan en forma elemental, es decir sin combinar, como elementos químicos. Muchos de los elementos químicos que constituyen los oligoelementos se pueden encontrar en mayores cantidades en forma de **sales** minerales. Algunos ejemplos incluyen hierro, zinc, cobre, yodo, selenio, entre otros. Un oligoelemento es un mineral o elemento traza que es necesario para el organismo en pequeñas cantidades pero que juega un papel crucial en el funcionamiento adecuado de varias funciones biológicas. Aunque el

cuerpo humano solo requiere estos elementos en cantidades muy bajas (generalmente menos de 100 mg al día), su deficiencia o exceso puede causar trastornos de salud.

2.6.2 Elementos traza

Los elementos traza se dividen de acuerdo a la frecuencia y a su significación biológica. Según Frieden, de acuerdo con su frecuencia, los elementos traza incluyen tres metales muy activos: hierro (Fe), cinc (Zn) y cobre (Cu).

En geoquímica, un elemento traza es aquel cuya concentración es inferior a 1000 ppm o 0.1% de la composición de una roca (White, 2020). El término se usa principalmente en petrología ígnea (Hughes, 1985). Los elementos traza serán compatibles con una fase líquida o sólida (Ahamad et al., 2021; Maeaba et al., 2025).

2.6.3 Elementos potencialmente tóxicos en las sulfosales

Los elementos potencialmente tóxicos (EPT) (MORENO TOVAR et al., 2012) en las sulfosales son un tema relevante en geología económica y ambiental, ya que estas especies minerales pueden contener metales y metaloides peligrosos que, bajo ciertas condiciones, pueden liberarse al ambiente y causar contaminación debido a la movilidad propiciada por agentes de erosión. Entre los elementos que estas especies minerales complejas pueden contener se encuentran arsénico (As), antimonio (Sb), cobre (Cu), plomo (Pb), zinc (Zn), y cadmio (Cd). Cuando las sulfosales se exponen al aire y agua (por ejemplo, en escombreras o relaves), pueden oxidarse y liberar estos elementos tóxicos, especialmente si hay condiciones que favorecen el drenaje ácido de mina (DAM).

2.6.4 Efecto en la salud e impacto ambiental del arsénico

El arsénico (As) es uno de los metaloides más tóxicos presentes en el medio ambiente y la especiación de éste depende de diversos factores químicos, físicos y biológicos. La distribución y contaminación del arsénico se debe a procesos naturales y antropogénicos, y

su problemática se debe a su fácil movilización en el ambiente. Las altas concentraciones de arsénico en agua y suelo se han convertido en un problema global, ya que las exposiciones prolongadas a este metaloide pueden causar daños crónicos a la salud. La mayor amenaza del arsénico para la salud pública procede de las aguas subterráneas contaminadas. El arsénico inorgánico está naturalmente presente a altos niveles en las aguas subterráneas de diversos países, entre ellos la Argentina, Bangladesh, Camboya, Chile, China, los Estados Unidos de América, la India, México, Pakistán y Viet Nam. Las principales fuentes de exposición son los cultivos regados con agua contaminada y los alimentos preparados con agua potable donde los EPT y oligoelementos superan el límite permisible. Los primeros síntomas de la exposición prolongada a altos niveles de arsénico inorgánico se observan generalmente en la piel e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas, durezas y callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies (hiperqueratosis). Estos efectos se producen tras una exposición mínima de aproximadamente cinco años y pueden ser precursores de cáncer de piel. Además de cáncer de piel, la exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón (Palma-Lara et al., 2020; World Health Organization, 2024).

2.6.5 Efecto en la salud e impacto ambiental del antimonio

El antimonio se encuentra a niveles muy bajos en el medio ambiente, tan bajos que con frecuencia no podemos medirlos. Se puede estar expuesto al antimonio al respirar el aire, tomar el agua y comer los alimentos que lo contienen. También se puede estar expuesto si la piel entra en contacto con suelo, agua u otras sustancias que contengan antimonio. El suelo contiene generalmente concentraciones muy bajas de antimonio, menores que 1 parte de antimonio por 1 millón de partes de suelo (ppm). Sin embargo, se han encontrado concentraciones cercanas a 9 ppm. Las concentraciones de antimonio que se disuelven en ríos y lagos son muy bajas, generalmente menores que 5 partes de antimonio por 1 billón de partes de agua (ppb). Los alimentos contienen generalmente pequeñas cantidades de antimonio. La concentración promedio de antimonio en las carnes, las verduras, pescado y

mariscos oscila entre 0.2 y 1.1 ppb. La exposición a cantidades relativamente altas de antimonio (9 mg/m^3 de aire) durante un largo periodo de tiempo puede provocar irritación de los ojos, piel y pulmones. Si la exposición continúa se pueden producir efectos más graves, tales como enfermedades pulmonares, problemas de corazón, diarrea, vómitos severos y úlceras estomacales (Gebel, 1997; TAN et al., 2018; M. Zhang et al., 2024).

2.7 Eliminación de elementos potencialmente tóxicos a partir de subproductos y residuos minero

Para eliminar elementos potencialmente tóxicos de residuos mineros, se pueden utilizar métodos como la encapsulación en cemento o el tratamiento de lodos.

- Encapsulación en cemento: Esta técnica que se ha aplicado para tratar otros elementos con comportamiento geoquímico similar, permite diversas opciones de gestión de los materiales generados. En un estudio, se logró convertir residuos tóxicos en residuos no tóxicos, aptos para vertederos controlados.
- Tratamiento de lodos: El lodo se produce en algunos sitios mineros y es similar a las aguas residuales de la mina, en casos extremos, el lodo puede clasificarse como residuo peligroso y requerir métodos especiales de manipulación y eliminación.

Actualmente, la búsqueda de alternativas hidrometalúrgicas convierte esta problemática ambiental en un área de oportunidad que se acerca a la economía circular, ante la exigencia de reintegrar estos residuos mineros a la cadena de valor.

III ANTECEDENTES

3.1 Caracterización de sulfuros y sulfosales

Melgarejo et.al, en 2010 realizó un estudio el cual subraya que la caracterización mineralógica precisa y localizada mediante técnicas avanzadas es esencial no solo para valorar el potencial económico de un depósito, sino también para diseñar correctamente su explotación y minimizar los impactos ambientales. Como norma general, para la identificación de minerales en concentrados de batea puede ser muy útil la microscopía electrónica de barrido, especialmente en el modo de electrones retrodispersados y acompañada de microanálisis por dispersión de energías. Este método permitirá la localización e identificación rápida de partículas de minerales pesados en el concentrado. En este estadio la microsonda electrónica u otras técnicas de microanálisis cuantitativo (LA-ICP-MS, SIMS, MicroPIXE u otras) sólo pueden ser viables en el caso de que el tipo de depósito que se trata de localizar presente un fuerte valor añadido, como es en la exploración de depósitos de diamante a partir de la composición de minerales indicadores.

(Joan Carles Melgarejo et al., 2010)

Hernández Cruz, et al, en 2016 llevó a cabo un estudio enfocado en la caracterización de un concentrado de plomo proveniente del distrito minero de Zimapán, Hidalgo, México, con el propósito de detectar la presencia de sulfuros ternarios. La caracterización mineralógica fue fortalecida mediante el uso de diversas técnicas analíticas previamente descritas, las cuales permitieron identificar una mineralización rica en plata, compuesta principalmente por sulfosales argentíferas como tetraedrita, freibergita ($\text{Ag}_{4.2}\text{As}_{0.12}\text{Cu}_{5.82}\text{Fe}_{1.56}\text{S}_{13}\text{Sb}_{3.88}\text{Zn}_{0.42}$) y polibasita ($\text{Ag}_{3.1}\text{As}_{0.203}\text{CuS}_{22}\text{Sb}_{3.793}$), además de una presencia menor de argentita (Ag_2S). También se identificaron metales base en forma de sulfuros asociados a esta mineralización. La matriz principal de la muestra corresponde a galena (PbS), que actúa como el mineral portador de plomo *(Martín et al., 2016)*.

Karbish en 2016 realizó un estudio sobre las características espectrales y estructurales de las sulfosales de plata y arsénico (Ag-As), proustita (Ag_3AsS_3), smithita (AgAsS_2), trechmannita (AgAsS_2) y xantoconita (Ag_3AsS_3), mediante la técnica de espectroscopia micro-Raman, la cual utiliza luz dispersa para estudiar los niveles de energía vibracional de los enlaces químicos. Las vibraciones de estiramiento-flexión de los grupos piramidales de AsS_3 , aislados e interconectados, fueron responsables de los espectros Raman de los sulfosales estudiados. Los modos de estiramiento simétrico y asimétrico aparecen entre 380 y 350 cm^{-1} , mientras que los de flexión ($\text{S}_3\text{As}_3\text{S}$) aparecen entre 335 y 280 cm^{-1} . Las longitudes de enlace más largas de $\text{As}\text{-}\text{S}$ demuestran claramente el corrimiento al rojo, es decir, la disminución de la energía de la xantoconita a la trechmannita, la smithita y la proustita (Kharbish, 2017).

3.2 Aplicación de pretratamientos en la disolución de metales

Yuna Zhao, et al, realizó un estudio en 2010 en el cual se empleó paja de biomasa tanto como reductor como combustible para la reducción de mineral de óxido de manganeso a bajas temperaturas, alcanzando hasta 600 °C. Para identificar el mecanismo de reducción, se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) tanto del mineral original como del material tostado. Se observó que los productos resultantes dependían de la cantidad de paja utilizada; con más del 30% de paja de biomasa, el óxido de manganeso se redujo exitosamente a MnO , una forma soluble en ácido. Se prepararon mezclas con distintas proporciones en peso de paja y mineral, las cuales fueron sometidas a análisis térmicos. Estos análisis revelaron que la reacción de reducción comenzaba alrededor de los 310 °C y prácticamente concluía a los 600 °C (Y. Zhao et al., 2010).

Celep, et al, en el 2011 realizó una investigación del pretratamiento de un mineral refractario antimonial de oro y plata mediante lixiviación con sulfuros alcalinos. La lixiviación con cianuro del mineral resultó consistentemente en una baja extracción de oro (49%) y plata (18%), lo que confirma la naturaleza refractaria del mineral. Se demostró que el tratamiento alcalino con sulfuro del mineral en condiciones adecuadas lixivía hasta un 85

% de Sb, lo que mejoró notablemente la extracción de plata, desde un 18 % hasta un 90 % de Ag, en la etapa de cianuración posterior. La extracción de oro también mejoró entre un 20 % y un 30 %. Los investigadores sugieren que estos hallazgos muestran que la lixiviación alcalina con Na_2S puede utilizarse adecuadamente como método de pretratamiento antes de la cianuración convencional para los minerales refractarios que contienen Sb (Celep, Alp, & Deveci, 2011).

Teja Ruiz, et al, en el 2020 se centra en un estudio donde se analizó la cinética de disolución de plata a partir de una sulfosal mineral identificada como miargirita, presente en concentrados polimetálicos tratados mediante concentración química. El proceso se llevó a cabo en un sistema compuesto por tiosulfato de sodio ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], y se complementó con un análisis estadístico basado en diseño de experimentos. Las variables evaluadas fueron: temperatura (T), concentración de hidróxido de calcio, concentración de tiosulfato, tamaño de partícula (d_0) y velocidad de agitación (RPM). Los resultados mostraron que la temperatura tiene el mayor impacto en la velocidad de disolución de la plata, con una energía de activación (E_a) de 57,19 kJ/mol. Le siguen en importancia el tamaño de partícula y la concentración de hidróxido de calcio, mientras que la velocidad de agitación no tuvo un efecto significativo en medio básico. Estos hallazgos indican que la disolución de plata está controlada por una etapa de reacción química, y no por transferencia de masa. Con base en los datos experimentales, se propusieron modelos cinéticos y estadísticos que describen adecuadamente el proceso de disolución en medio alcalino (Teja-Ruiz et al., 2020b).

3.2.1 Pretratamientos Hidrometalúrgicos

Tongamp, et al, en el 2010 se enfocaron en un estudio sobre cómo se disuelve el arsénico presente en la enargita (un mineral con fórmula Cu_3AsS_3) al reaccionar con una solución de hidrosulfuro de sodio (NaHS), en presencia de hidróxido de sodio (NaOH), y a temperaturas que van desde los 25 °C hasta los 90 °C. Para entender mejor cómo ocurre esta reacción, se

analizaron los datos obtenidos con distintos modelos químicos. Además, al analizar cómo varía la velocidad de la reacción con la temperatura, se calculó una energía de activación de $70,26 \pm 4,74$ kJ/mol, este valor sugiere que el paso que limita la velocidad de la reacción es la difusión a través de la capa de producto que se forma sobre el mineral. Al estudiar los sólidos resultantes con técnicas como difracción de rayos X y análisis químico, se observó que el Cu_3AsS_3 se transforma en Cu_2S , y que es posible eliminar completamente el arsénico disuelto en un periodo de entre 60 y 120 minutos (Tongamp et al., 2010).

Ibrahim Alp, et al, en 2014 desarrollaron un análisis del pretratamiento alcalino con hidróxido de potasio de un mineral refractario de oro y plata para evaluar su eficacia en la extracción de ambos elementos. La presencia de minerales de antimonio como la estibina (Sb_2S_3), la zinkenita ($\text{Pb}_1\text{Sb}_2\text{S}_2$) y la andorita ($\text{Sb}_3\text{Pb}_2\text{AgS}_3$) es la principal causa de la naturaleza refractaria del mineral. Las pruebas de cianuración del mineral mostraron que la extracción de oro y plata es consistentemente baja, es decir, $\leq 49,3$ % y $\leq 18,7$ %, respectivamente, durante el período de lixiviación de 24 h. Acompañando la remoción de antimonio, las recuperaciones de oro y plata mejoraron con el aumento de las concentraciones de KOH (5 mol/L) y la temperatura (80 °C), y una disminución del tamaño de partícula (5 μm). Las extracciones de oro y plata durante la cianuración posterior se mejoraron al 87,6 % y 94,5 %, respectivamente, lo que corresponde a una remoción de Sb del 85,5 % mediante pretratamiento alcalino. La cantidad residual de antimonio se debió a la presencia de óxido de Sb no reactivo y minerales de sulfato de Pb-Sb, esfalrita y tetraedrita en el mineral, así como a los compuestos de sulfato de Pb con contenido de Sb formados durante el pretratamiento. Los colaboradores de la investigación mencionan que estos hallazgos indican que la lixiviación alcalina con potasio puede ser un método eficaz de pretratamiento para minerales refractarios de oro y plata con antimonio (Alp et al., 2014)

Jiang, et al, desarrolló una investigación dirigida a un proceso de lixiviación para la extracción eficiente de oro a partir de un concentrado sulfurado con alto contenido de

carbono, arsénico y antimonio. Este proceso combina un pretratamiento de oxidación a presión en medio alcalino con una lixiviación posterior utilizando tiosulfato. Se probaron distintos pretratamientos oxidativos, como la oxidación con permanganato y la tostación oxidativa, los cuales lograron liberar el oro encapsulado y reducir las pérdidas durante la cianuración. Sin embargo, ambos métodos presentaron inconvenientes: el uso de permanganato requirió una alta dosis de reactivo y generó soluciones con niveles elevados de iones tóxicos, mientras que la tostación oxidativa produjo gases contaminantes y provocó una re-encapsulación del oro debido a la formación de nuevos óxidos en condiciones de reacción extremas. Como resultado, la lixiviación con tiosulfato tras la oxidación a presión alcanzó una recuperación de oro del 86,1 %, con un consumo de 35,3 kg de tiosulfato por tonelada de concentrado. Además, este proceso no empleó reactivos tóxicos ni generó gases contaminantes, y los efluentes obtenidos contenían niveles mínimos de iones tóxicos (Xu et al., 2016).

3.2.2 Pretratamientos Pirometalúrgicos

Oktay Celep, et al, realizó un estudio en el año 2011 donde se evalúa el pretratamiento alcalino de un mineral que contiene oro y plata, el cual incluye minerales de antimonio como estibina, andorita (Sb_3PbAgS_6) y zinkenita ($Pb_3Sb_2S_2$). El tratamiento se realizó con hidróxido de sodio para evaluar su efectividad en la mejora de la recuperación de metales preciosos. Los análisis mineralógicos revelaron que la plata se encuentra principalmente como andorita y en forma de aleaciones de oro y plata, mientras que el oro aparece como inclusiones dentro de minerales de antimonio y asociado al cuarzo. Se observó que incrementar la concentración de NaOH de 0,5 a 5 mol/L, aumentar la temperatura de 20 a 80 °C y reducir el tamaño de partícula de 50 a 5 μm favoreció significativamente la eliminación de antimonio del mineral. Con este tratamiento, se logró remover aproximadamente el 75,5 % del Sb, lo cual condujo a un notable aumento en la recuperación de metales durante la cianuración: la extracción de plata pasó de menos del 18,7 % al 90 %, y la de oro de menos del 49,3 % al 85,4 %. Estos resultados, respaldados por el análisis mineralógico, indican que la lixiviación

alcalina es una estrategia eficaz como pretratamiento químico, representando una alternativa viable a la lixiviación convencional de sulfuros en el procesamiento de minerales refractarios de oro y plata con presencia de antimonio (Celep, Alp, Paktunç, et al., 2011).

Delfini, et al en 2003, dedico una investigación a la colemanita la cual es un borato de calcio utilizado como materia prima para la producción de ácido bórico, a partir del cual se obtienen diversos boratos empleados en múltiples aplicaciones industriales. La lixiviación de este mineral con ácido sulfúrico permite obtener ácido bórico. Sin embargo, la colemanita suele estar asociada con minerales arsenicales como rejalgar y oropimente, que, dependiendo de su paragénesis, no se disuelven durante la lixiviación ácida. Como resultado, los residuos sólidos del proceso compuestos en su mayoría por yeso retienen compuestos de arsénico, lo que puede convertirlos en residuos peligrosos. En algunos casos, la concentración de arsénico alcanza niveles de hasta 2000 ppm, lo que obliga a gestionar estos relaves como residuos tóxicos, encareciendo significativamente su disposición final.

Para mitigar este problema, se aplicó un tratamiento posterior con sulfuro de sodio (Na_2S), que logró reducir la concentración de arsénico en el yeso a menos de 500 ppm. Además, se optimizaron parámetros como el consumo de reactivos, el pH y la densidad de pulpa, obteniendo un material final que ya no requiere eliminación en vertederos especializados. Este residuo tratado puede ser reutilizado como aditivo en la fabricación de cemento y productos a base de yeso (Delfini et al., 2003).

Samuel A, et al, en 2010, dedico una investigación a la disolución del antimonio y el arsénico mediante un lixivante de sulfuro alcalino del concentrado. El lixivante demostró ser selectivo y eficaz para disolver estas impurezas del concentrado, con buenas recuperaciones. Los parámetros considerados fueron las concentraciones de iones sulfuro e hidróxido, el tamaño de partícula del mineral, la temperatura de reacción y el tiempo de lixiviación. El análisis del residuo de lixiviación indica que el contenido de cobre de la

tetrahedrita se transformó en sulfuros de cobre con la fórmula química promedio $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$. La calidad y el valor económico del concentrado mejoraron considerablemente tras el tratamiento con sulfuros, por lo que es adecuado como materia prima para la fundición. Las impurezas se redujeron a niveles bajos en el horno de fundición, lo que reduce los problemas ambientales y de tratamiento que surgen durante el procesamiento pirometalúrgico de dicho concentrado (Awe & Sandström, 2010).

3.3 Lixiviación de sulfuros y sulfosales de Ag

Bin Xu, et al en 2017, realizaron una investigación donde se examina y evalúa cuatro estrategias para disminuir el consumo de tiosulfato: el ajuste de las condiciones de reacción, la incorporación de aditivos, la generación de tiosulfato in situ y la sustitución de la catálisis cúprico-amoniaco convencional. Estas propuestas se presentan luego de abordar los conocimientos actuales sobre los factores que inciden en el consumo de tiosulfato. Una de las soluciones propuestas consiste en reemplazar la catálisis cúprico-amoniaco por catalizadores basados en metales alternativos, como el níquel y el cobalto. Esta sustitución no solo contribuye a una reducción significativa del consumo de tiosulfato, al disminuir el potencial redox de la solución de lixiviación, sino que también mejora la recuperación del oro, principalmente al eliminar la interferencia del complejo cuproso de tiosulfato $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$. Con base en un análisis comparativo de cinco métodos comunes para recuperar metales nobles raros desde soluciones de lixiviación concentradas, se concluye que la adsorción mediante resina de intercambio iónico es la opción más adecuada para recuperar aurotiosulfato $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Esta técnica permite aplicar la resina directamente en el proceso de lixiviación en pulpa, además, posibilita su elución y regeneración simultánea a temperatura ambiente. Finalmente, se analiza la posibilidad de reducir los costos del proceso de adsorción con resina. Para ello, se propone simplificar el complejo proceso de elución en dos etapas asociado a las resinas cargadas, sugiriendo nuevamente la sustitución de la catálisis tradicional como una vía viable para mejorar la eficiencia del sistema (Xu et al., 2017).

Baláz, et al realizo un estudio en el cual se analiza la variación de reacciones de minerales expuestos a diferentes temperaturas que van de un rango de 313 a 363 K. La activación mecánica mediante molienda de alta energía provocó un incremento en el área superficial específica de los minerales tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{S}_3$), jamesonita ($\text{FePb}_3\text{Sb}_3\text{S}_3$) y enargita (Cu_3As_3). Inicialmente, esta área crece rápidamente durante las primeras etapas de molienda, pero en una segunda fase, el aumento de superficie ya no guarda una relación directa con el tiempo de molienda. En esta etapa se ha observado la formación de agregados, especialmente en la tetraedrita y la enargita. Por otro lado, la lixiviación alcalina mostró una mayor eficiencia en la extracción de antimonio y arsénico, resultado favorecido por la activación mecánica previa de los minerales (Baláz & Achimovičová, 2006).

Mesa Espitia, et al en 2015 llevaron a cabo una evaluación de un pretratamiento con hidróxido de sodio a temperatura ambiente para aumentar la extracción de oro de un mineral de arsenopirita de alta ley. Tras aplicar el pretratamiento, se realizaron pruebas de lixiviación estándar con solución de tiosulfato para cuantificar los efectos de estas tres variables en la extracción de oro. Si bien solo se logró una extracción de oro del 23% y el 29% en el mineral tal como se recibió con lixiviación con cianuro y tiosulfato, respectivamente, con los pretratamientos se obtuvo hasta un 81%. La menor concentración de sólidos y la mayor concentración de NaOH arrojaron los mejores resultados. Esto demuestra que el uso del ion hidroxilo representa un tratamiento eficaz para minerales con oro encapsulado en arsenopirita. La extracción de oro se relacionó con la remoción de arsénico. La lixiviación de plata también mejoró en la mayoría de los pretratamientos, pero en menor medida (Mesa Espitia & Lapidus, 2015).

Bin Xu, et al, desarrollaron el proceso de lixiviación por tostación para extraer plata, oro y sus metales asociados, como cobre, zinc y antimonio, de un concentrado complejo de

sulfuros polimetálicos. La sinterización del concentrado con alto contenido de Pb se pudo evitar durante la tostación en lecho fluidizado con parámetros operativos adecuados, y la concentración de SO₂ en los gases de combustión fue lo suficientemente alta como para producir ácido sulfúrico. Tras la tostación, el Cu y el Zn de la mezcla de calcina y hollín se extrajeron eficazmente mediante la lixiviación con ácido sulfúrico en contracorriente en dos etapas, mientras que las disoluciones de Pb, Sb, Ag y Au fueron insignificantes. Tras la lixiviación con ácido sulfúrico, se realizaron lixivaciones no oxidativas y oxidativas con cloruro. La Ag y el Sb del residuo de lixiviación con ácido sulfúrico se extrajeron eficazmente mediante la lixiviación no oxidativa, mientras que el Au se extrajo eficazmente mediante la lixiviación oxidativa. El Pb todavía estaba apenas disuelto por estas dos lixivaciones de cloruro y se concentró en el residuo final(Xu et al., 2014).

3.4 Impacto ambiental de los semimetales (As, Sb y Bi)

Chacon Chumacero, et al realizo un estudio en el año 2006 sobre el agua del río Balloreca en el estado de Chihuahua el cual está siendo impactado por la actividad antrópica en la zona cercana a los jales mineros debido a la presencia de elementos tales como Cu, Li, Sb, Se y Zn, menciona también que en los cuerpos de agua, el pH juega un papel importante en la presencia de especies químicas como son el Cu, el Ni y el Zn. Sin embargo, por diversos estudios se observa que son los sedimentos quienes son una fuente importante de transporte de metales pesados en la región estudiada(Chacón Chumacero et al., 2016).

Limin Shu, et al, propone un estudio sobre el análisis en el comportamiento de contaminantes sedimentarios para el cual se empleó el modelo de Riesgo Geoquímico Retardado (DGH), utilizando un enfoque integral que combina evaluaciones de riesgo estático y dinámico. Este enfoque se aplicó al estudio de la contaminación por arsénico (As) en los sedimentos superficiales del lago Baiyangdian (BYD), seleccionado como caso de estudio. Las concentraciones totales de As en las muestras oscilaron entre 4,87 y 17,94 mg/kg, con un promedio de 8,75 mg/kg. El análisis de coeficientes indicó que elementos como el hierro (Fe) y el manganeso (Mn) influyen en las fracciones adsorbidas en la superficie (AsS) y en

las residuales (AsR).

La evaluación estática determinó que tanto la contaminación total como el riesgo ecológico se encuentran en niveles bajos, aunque se detectó un riesgo de bajo a moderado en ciertas fracciones. Por otro lado, el análisis dinámico reveló posibles rutas de transformación del arsénico en los sedimentos, señalando una tendencia hacia una posible explosión de riesgo geoquímico en un 45,24% a 78,57% del área del lago. Por lo tanto este estudio propone una metodología útil para la evaluación del riesgo asociado al arsénico, que podría aplicarse también a otros metales pesados o metaloides, integrando procesos estáticos y dinámicos en sedimentos(Shu et al., 2021).

3.5 Eliminación y Purificación del arsénico y antimonio

Cheng Tan, et al, en 2018 llevo a cabo un estudio sobre la separación de arsénico y antimonio a partir de muestras con alto contenido de As el cual se llevó a cabo mediante un proceso de tostación con sulfuración selectiva. Se analizaron variables como la temperatura y el tiempo de tostación, la proporción de azufre y el caudal de nitrógeno, utilizando técnicas como XRD, EPMA y SEM-EDS. Dentro de ciertos parámetros, se observó que la adición de azufre favorece la volatilización del arsénico. Además, la sulfuración del Sb_2O_3 impide la formación de una fase amorfa con As_2O_3 , lo cual también contribuye al aumento en la tasa de volatilización del arsénico. Los resultados indicaron que, bajo las condiciones óptimas de : 350 °C, 90 minutos de tostación, 22 % de azufre y un flujo de N_2 de 70 mL/min), las tasas de volatilización alcanzaron el 95,36 % para el arsénico y solo el 9,07 % para el antimonio. Cabe destacar que el antimonio remanente en los residuos puede ser recuperado posteriormente mediante un proceso de fundición por reverbero (TAN et al., 2018).

Padilla, et al, en el 2015 realizaron un análisis donde mencionan que los minerales concentrados con altos niveles de arsénico y antimonio deben pretratarse antes de su fundición para esto agregan que la tostación es el método mejor recomendado para eliminar estas impurezas tóxicas de los concentrados, sin embargo, la eliminación de As, Sb y Bi en

la tostación oxidativa por volatilización puede no ser completa debido a las bajas velocidades de reacción a 500–700 °C. Los datos de oxidación/volatilización se obtuvieron de mezclas minerales puras y de concentrados de cobre ricos en arsénico, se analizó el mecanismo de reacción para la volatilización del arsénico y el antimonio. Cerca del 100 % de As y más del 95 % de Sb se volatilizaron en la oxidación de una mezcla de minerales puros a 700 °C y 1 % de oxígeno, mientras que más del 95 % de As y el 35 % de Sb se volatilizaron a 600 °C en una atmósfera con 1 % de oxígeno al utilizar un concentrado de cobre con 3,51 % de As, 0,14 % de Sb y 0,01 % de Bi. El bismuto no se volatilizó (Padilla & Ruiz, 2015a).

Ley Zhang, et al, en el 2021 realizaron un estudio el cual se centró en la eliminación selectiva de arsénico a partir de una muestra rica en plomo, antimonio y zinc con alto contenido de arsénico, utilizando una solución alcalina. Se evaluaron los efectos de diferentes variables del proceso como la concentración de hidróxido de sodio (NaOH), la temperatura, el tiempo de lixiviación, la relación líquido-sólido (L/S) y la adición de azufre elemental sobre la disolución de arsénico (As), antimonio (Sb), plomo (Pb) y zinc (Zn) en la solución de NaOH. Los resultados indicaron que la incorporación de azufre elemental permite suprimir de manera efectiva la disolución de Pb, Sb y Zn, favoreciendo así la separación del arsénico. Durante el proceso, los compuestos presentes originalmente en el material como trióxidos de antimonio (Sb_2O_3) y arsénico (As_2O_3), así como arseniatos de plomo y zinc se transformaron en sulfuro de plomo (PbS), sulfuro de zinc (ZnS) y antimoniato de sodio hidratado [$NaSb_3(OH)_3$]. En conjunto, esta investigación presenta un método eficiente, ambientalmente amigable y selectivo para la eliminación de arsénico y la recuperación de metales valiosos, representando una alternativa prometedora para el tratamiento y reciclaje de materiales complejos que contienen As–Pb–Sb–Zn (L. Zhang et al., 2021).

IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Metodología experimental general

Las muestras minerales fueron obtenidas del distrito minero de Fresnillo, Zacatecas, un depósito epitermal de clase mundial ubicado en la zona central de México. Dichas muestras fueron analizadas por una serie de técnicas de caracterización complementarias que se enlistan a continuación y que permitieron determinar el contenido elemental y las especies minerales presentes en los polvos. Los minerales asociados fueron sometidos a un ciclo de molienda utilizando un mortero de ágata automatizado marca Fritsch modelo Pulverisette 2 (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) hasta alcanzar un peso retenido de 150 g acotados mayoritariamente a 74 μm , equivalente a un rango de -200/+270 en la serie de Tyler. Posteriormente, la muestra fue embebida en una probeta de resina epóxica, la cual fue pulida hasta darle un acabado espejo, este método aseguró la distribución de los polvos minerales a lo largo de la probeta y facilitó el análisis morfológico, descripción de texturas e identificación por contraste de partículas metálicas para el análisis puntual, mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido con Análisis de Energías Dispersivas Analysis (MEB-EDS) technique using a JEOL model JSM 6300 electron microscope of 30 KV and 18 mm Profundidad de campo a diferentes aumentos con electrones retrodispersados y la técnica de Microscopia Óptica de Polarización (PLM) utilizando un microscopio modelo Olympus CX31-P (Olympus Corporation, Shinjuku, Tokyo, Japan).

El análisis químico de las muestras se realizó por triplicado al disolver 0.1 g del mineral acotado a 74 μm en una mezcla de 15 mL de ácido clorhídrico y ácido nítrico (3:1) durante 90 min. Las soluciones resultantes fueron analizadas mediante la técnica de Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) utilizando un espectrómetro Perkin Elmer 8300 (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) para determinar la concentración de los metales y semimetales relacionados con el contenido de plata en la matriz sulfurada. Dicha composición elemental fue corroborada por la técnica de Fluorescencia de rayos X (XRF) utilizando un espectrofotómetro secuencial de rayos X por

dispersión de longitud de onda (WDXRF), modelo Philips PW2400 (Labexchange, Burladingen, Germany).

La serie de pruebas experimentales en las que los polvos minerales fueron sometidos a medios alcalino-reductores (NaOH, KOH y Na₂S) favorecida por agitación neumática fueron realizadas por triplicado e implicaron el control de las siguientes condiciones operativas de manera constante: Temperatura= 40 °C, concentración del mineral= 8 g L⁻¹, P_{aire}= 1 atm, velocidad de agitación= 800 min⁻¹, volumen de la solución= 0.25 L y tiempo de reacción= 720 min. La influencia de la concentración del agente regulador del medio alcalino-reductor se trabajó bajo el siguiente rango operativo: 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 mol L⁻¹, para establecer el adecuado requerimiento del reactivo que asegure la máxima liberación de los semimetales (As y Sb) a partir del mineral complejo. Se corroboraron las lecturas obtenidas para el porcentaje de plata, antimonio y arsénico en solución de manera simultánea usando la técnica de ICP y monitoreando la reacción durante 720 min tomando alícuotas de 0.01 L en diferentes rangos de tiempo. Los sólidos resultantes de la etapa de pretratamiento, también fueron caracterizados mediante la técnica MEB-EDS, MD-LIBS microscopio digital Keyence VHX-7000 equipado con un analizador EA-300 el cual utiliza la técnica LIBS (Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Inducido por Láser) y DRX usando un Difractómetro Inel Equinox 2000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.); los patrones se recopilaron en el rango de 2 θ de 10-90, tiempo de adquisición de 10 s, radiación Co K1 ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$), 40 kV y 25 mA, utilizando un tamaño de canal de 50 μm , y la distancia entre la muestra y el detector es igual a 1406.9 mm para comprobar el cambio estructural de la muestra hacia la formación de sulfuros simples.

La muestra mineral de sulfosales fue analizada mediante la técnica de Termogravimetría (ATG) para establecer el requerimiento de una etapa pirometalúrgica como pretratamiento de los sulfuros complejos. Para dicho análisis se utilizó un equipo marca METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851 (Mettler-Toledo Internacional Inc., Greifensee, Suiza). Las

condiciones operativas para el análisis de los sólidos sin pretratamiento (WP) fueron de 25 a 800 °C considerando 10 °C min⁻¹ en una atmósfera oxidativa. El proceso de tostación de los sulfosales (Pre-R) se realizó a 750 °C mediante un **horno rotatorio marca Carbolite modelo HTR11/150** (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen, Germany) durante 60 min, esta prueba fue incluida con la finalidad de preparar la muestra (Pre-R) y denotar la comparativa extractiva entre los pretratamientos alcalino-reductivos propuestos y los métodos tradicionales.

Para determinar la eficiencia del pretratamiento en la extracción de plata se realizaron una serie de pruebas experimentales en el sistema tiosulfato favorecido por la inyección de aire, el cual fue burbujeado a partir de un difusor a una presión de 1 atm de manera constante. Este sistema ha sido aplicado de manera eficiente para la extracción de plata a partir de residuos y subproductos mineros (Juárez Tapia et al., 2018a, 2018b; Teja-Ruiz et al., 2017, 2020b, 2025) es por ello que se consideraron las siguientes condiciones operativas para asegurar la extracción del metal precioso: Mineral= 8 g L⁻¹, Velocidad de agitación=670 min⁻¹, [S₂O₃²⁻]= 0.5 mol L⁻¹, diámetro de partícula= 74 micras y temperatura= 30°C. En el caso de las pruebas de lixiviación comparativas, la tasa de recuperación de plata fue cuantificada a partir de la siguiente expresión y presentada en forma de porcentaje:

$$X_{Ag} = \frac{[Ag]_{complejado}}{[Ag]_{inicial}} * 100 \quad (1)$$

Donde [Ag]_{complejado} = concentración de plata complejada y [Ag]_{inicial} = concentración inicial de plata en la muestra mineral.

Las alícuotas recolectadas de estas pruebas de lixiviación fueron analizadas mediante la técnica Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) usando un espectrómetro Perkin Elmer-Analyst 200 (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). El arreglo experimental del pretratamiento alcalino y las pruebas de lixiviación incluyó el uso de un matraz balón de dos bocas junta

24/40 de borosilicato con capacidad de 0.5 L sobre una parrilla de calentamiento Calentamiento con agitación magnética de la marca Thermo Scientific Super Nuova (Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Suiza) y un potenciómetro equipado con un electrodo de cuerpo de epoxi de la marca Thermo Scientific Orion 3-Star (Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Suiza). La agitación neumática se aplicó de manera constante utilizando un difusor conectado a un caudalímetro que regula la presión parcial propuesta al ser sumergido en la solución. El agua utilizada para las pruebas experimentales tenía una conductividad de 4.0–10.0 $\mu\text{mho cm}^{-1}$ y una dureza < 1.0 ppm y los reactivos utilizados fueron Hidróxido de sodio ($\geq 98\%$) marca Baker Analyzed, Sulfuro de sodio 9-hidratado (95–100%) marca Meyer, Hidróxido de potasio ($\geq 85\%$) y Tiosulfato de sodio 5-hidratado (99.5–100%) marca JT Baker, todos ellos eran calidad ACS. La secuencia de la metodología aquí descrita se presenta en la figura 1.

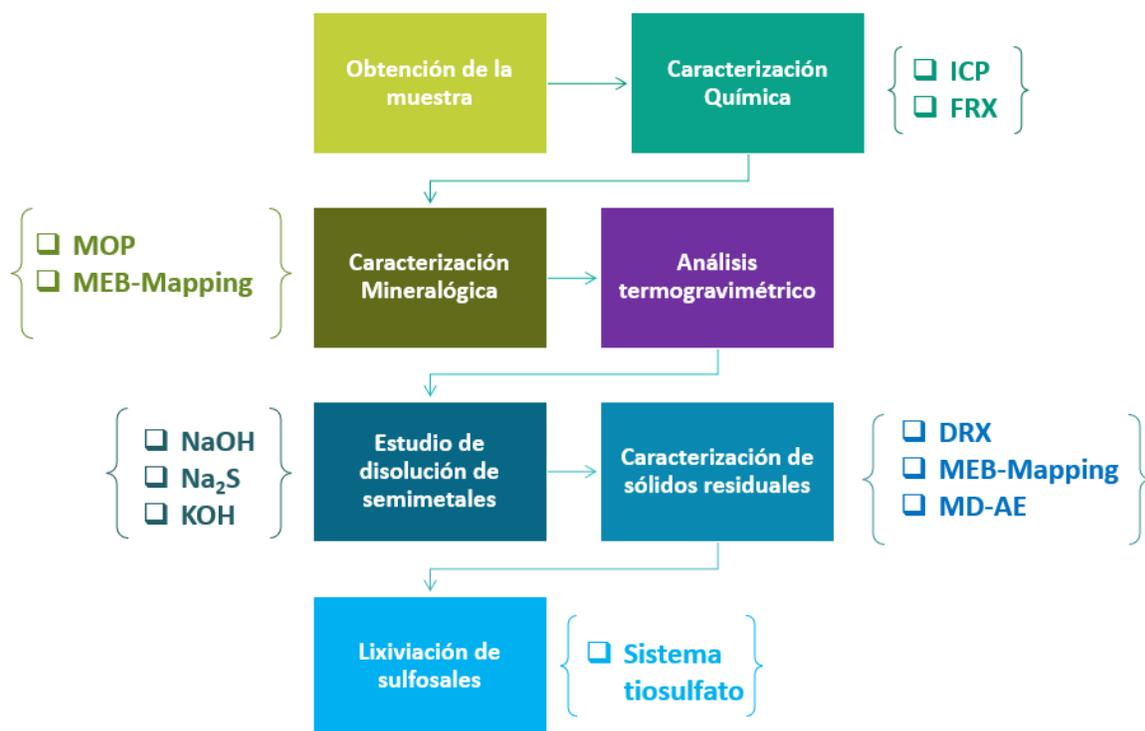


Figura 1. Diagrama de la metodología propuesta el estudio comparativo de los pretratamientos alcalino-reductores aplicados a sulfosales.

4.2 Origen de la Muestra

El distrito minero de Fresnillo, ubicado en Zacatecas, México, es uno de los yacimientos de plata más importantes y antiguos del mundo, con una producción histórica que supera los 1.4 mil millones de onzas de plata. Su mineralización se caracteriza por vetas epitermales de baja sulfuración formadas dentro de un sistema hidrotermal relacionado con intrusiones ígneas de granodiorita y monzonita cuarzosa, que originaron zonas de alteración tipo skarn y cuerpos mineralizados en forma de mantos, chimeneas y vetas. Geológicamente, la región está compuesta por rocas sedimentarias marinas del Cretácico y depósitos piroclásticos riolíticos del Eoceno–Oligoceno, con estructuras controladas por fallas regionales orientadas en dirección noroeste–sureste. La mineralogía del distrito es diversa y está dominada por sulfuros y sulfosales de plata como la pirargirita (Ag_3SbS_3) y la proustita (Ag_3AsS_3), ambas sulfosales de plata asociadas a semimetales (antimonio y arsénico, respectivamente), además de minerales como acantita, estefanita, polibasita y otros minerales acompañantes como galena (PbS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) y calcopirita (CuFeS_2). Estos minerales se presentan comúnmente en vetas de cuarzo–carbonato con texturas epitermales, como bandas coliformes y cavidades drusiformes, mostrando una zonificación vertical con mayor contenido de metales base en profundidad. Las principales zonas de extracción incluyen Cerro Proaño, donde se descubrió la mineralización en el siglo XVI; Santo Niño, rica en acantita y sulfosales; Cueva Santa, asociada a mantos de reemplazo; y Valdecañas, con sulfuros masivos descubiertos más recientemente. Actualmente, las minas Fresnillo y Juanicipio representan las principales operaciones en el distrito, destacando por su alto contenido de plata y la complejidad de su mineralogía. Además de su importancia económica, el distrito de Fresnillo es relevante desde el punto de vista científico y mineralógico, ya que ha proporcionado ejemplares minerales de alta calidad que han sido objeto de estudio y colección a nivel mundial (Canet Miquel & Camprubi i Cano, 2006; Servicio Geológico Mexicano, 2017).

4.3 Caracterización Química

La caracterización química de minerales es el proceso mediante el cual se identifican y cuantifican los elementos y compuestos presentes en una muestra mineral. Este análisis permite conocer su composición química detallada, lo cual es fundamental para determinar el valor económico del mineral, su comportamiento en procesos metalúrgicos. A continuación, se describen las técnicas usadas en el presente proyecto para determinar la composición química de las muestras minerales.

4.3.1 Análisis Químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP)

La técnica descrita es extremadamente sensible y capaz de identificar cuantitativamente casi todos los elementos de la tabla periódica con un potencial de ionización menor al del argón, incluso a concentraciones muy bajas. Esta metodología se basa en la combinación de dos procesos: la generación de iones mediante un plasma acoplado inductivamente (ICP) y la separación y detección de los iones usando un espectrómetro de masas (MS).

El proceso comienza con el transporte de la muestra líquida a través de una bomba peristáltica hacia un sistema de nebulización, donde se convierte en aerosol utilizando gas argón. Este aerosol se dirige luego a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado por la interacción de un flujo de gas argón con un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. Las temperaturas en esta zona pueden llegar hasta 8000 K, lo que facilita la ionización de los átomos presentes en la muestra.

Una vez ionizados, los iones se separan según su relación masa/carga en el espectrómetro de masas. La concentración de los elementos presentes se determina en función de la cantidad de iones detectados. Esta medición puede realizarse a través de una curva de calibración externa o utilizando dilución isotópica. Posteriormente, cada masa seleccionada es evaluada en el detector para determinar su abundancia en la muestra (Ballester et al., 2000)

El sistema empleado para llevar a cabo este análisis consta de dos partes principales: el Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), encargado de generar los cationes a analizar, y el Espectrómetro de Masas (MS), que filtra las masas de los iones. En el análisis de las muestras minerales, se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer 8300, como se puede ver en la figura 2.



Figura 2. Espectrómetro de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción.

4.3.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) se basa en un fenómeno en el cual, al incidir rayos X sobre una muestra, se genera un haz secundario de rayos X fluorescentes. Este haz es característico de cada elemento, y su energía permite identificar el elemento que lo emitió, mientras que la intensidad de los fotones proporciona información sobre la concentración de dicho elemento. El equipo utilizado en esta técnica incluye un espectrómetro compuesto por tres secciones: excitación, dispersión y detección. Estas secciones permiten la caracterización de una amplia variedad de muestras, lo que convierte a la FRX en una herramienta útil para el control de procesos extractivos.

El principio fundamental de la FRX consiste en utilizar la radiación fluorescente secundaria generada cuando una muestra es excitada por una fuente de rayos X. La radiación primaria expulsará electrones de las capas atómicas internas, y los electrones de las capas externas ocuparán las vacantes, liberando el exceso de energía en forma de fotones o rayos X

secundarios. Estos fotones tienen una longitud de onda característica que depende de la diferencia de energía entre los orbitales electrónicos involucrados, y su intensidad es directamente proporcional a la concentración de los elementos presentes en la muestra (figura 2). El principal objetivo de la FRX es el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos que van del flúor (F) al uranio (U) en muestras sólidas (como filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, entre otros) y líquidas. Una ventaja importante de esta técnica es que no requiere preparación previa de las muestras, salvo que estas tengan un tamaño inferior al del portamuestras (Abd Halim et al., 2023).



Figura 3. Espectrofotómetro secuencial de Rayos X

Para este estudio, se realizó un análisis cualitativo y cuantitativo con el fin de clasificar y determinar la concentración de cada elemento en tres categorías: mayoritario, minoritario o traza. El equipo utilizado fue un espectrómetro portátil Bruker, modelo Titan S1, que emplea espectro-membranas de la marca Chemplex.

4.4 Caracterización Mineralógica

A continuación, se presenta el fundamento básico de las técnicas de caracterización mineralógica empleadas en el presente estudio, junto con las especificaciones de los equipos utilizados.

4.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica es una de las más utilizadas para el análisis de materiales tanto naturales como artificiales en el campo de las ciencias fundamentales de la Tierra, como la Petrología, la cristalografía y la mineralogía (Ostrooumov, 2009). Su principal contribución radica en proporcionar información detallada sobre la cristalografía de los materiales, lo que facilita la comprensión de las formaciones naturales y la composición de las fases minerales.

Aunque la aplicación de esta técnica se ha diversificado ampliamente en el ámbito científico e industrial, sus dos objetivos fundamentales siguen siendo:

- a) **Información Estructural:** Permite conocer la cristalografía de compuestos puros como minerales, compuestos orgánicos e inorgánicos, organometálicos, entre otros.
- b) **Información Analítica:** Facilita la identificación y determinación de las fases presentes en las mezclas.

El objetivo de esta técnica es investigar sustancias tanto monocristalinas como policristalinas. El estudio de las sustancias monocristalinas proporciona principalmente información sobre la estructura cristalina, permitiendo evaluar la simetría de la celda elemental. Por otro lado, el estudio de sustancias policristalinas permite el análisis de fases, particularidades de la composición química, soluciones sólidas, entre otros aspectos. Para las sustancias policristalinas, la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es útil para diagnosticar especies minerales, estudiar isomorfismo, analizar la textura mineral, la cristalinidad y el grado de amorfismo, realizar análisis cuantitativos de la composición de fases, así como estudiar la estabilidad de los minerales y las transformaciones de fases

minerales. Los métodos de análisis más comunes para este tipo de muestras son el difractómetro y el método de polvos (He et al., 2025).

El principio técnico de la DRX se basa en las propiedades de los rayos X para penetrar en el interior de las sustancias y refractarse de acuerdo con la ley de Wulf–Bragg, cuya expresión matemática se muestra en la ecuación 2. Esta ley surge del estudio detallado de los planos atómicos de la red cristalina.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

Donde d es la distancia interplanar, es decir la distancia entre los planos atómicos donde ocurre la reflexión corpuscular; θ es el ángulo de reflexión de los rayos X del sistema determinado por los planos atómicos (hkl), n es el orden de reflexión (Número entero), que se relaciona con la longitud de onda de la radiación, representado con λ . La relación entre la longitud de onda de los rayos X y los ángulos medidos experimentalmente permite determinar la distancia interplanar, lo que implica que las estructuras complejas contienen una mayor cantidad de planos atómicos con diferentes distancias interplanares (d). El método de polvos, también conocido como el Método de Debye–Scherer, es particularmente útil para el análisis de muestras policristalinas. Estas muestras contienen una gran cantidad de cristalitos orientados de forma desordenada, que se encuentran simultáneamente en la posición reflejada. En este contexto, se cumple la ley de Bragg, generando un patrón de difracción conocido como difractograma o diagrama de polvos.

La preparación de las muestras para esta técnica requiere una masa de 0.5 a 1 g de polvo mineral, con un tiempo de registro de entre 5 y 10 minutos. El intervalo angular para el registro se establece entre 5° y 75° en 2θ . La muestra debe ser homogénea para representar adecuadamente la composición general y tener un tamaño de partícula pertinente (de 20 a 74 micras). Se recomienda triturar el mineral utilizando un molino mecánico o un mortero de ágata, en el caso de procedimientos manuales. Para la obtención e identificación del difractograma, es esencial seleccionar la radiación adecuada, que depende de la composición química de las sustancias analizadas y del grado de absorción de los rayos

X(Abdulfattah et al., 2023). En el caso de una mezcla de minerales, se eligen condiciones óptimas para las fases más significativas. Por ejemplo, para los minerales de hierro (Fe), los coeficientes másicos de absorción (μ^*) de la radiación $\text{CuK}\alpha$ son mucho mayores que los de la radiación $\text{CoK}\alpha$. Por esta razón, para reducir la absorción de rayos X en el análisis de minerales con altas concentraciones de Fe, se recomienda utilizar radiación $\text{CoK}\alpha$. Para el análisis de los polvos minerales, se utilizó un difractómetro de rayos X modelo EQUINOX 2000 de la marca INEL, que emplea radiación $\text{Co-K}\alpha 1$ (1.789010 \AA), opera a 30 mA y 20 KV, con un voltaje de 220 V y una resolución de 0.095 FWHM, como se muestra en la figura 4.



Figura 4. Difractómetro de Rayos X

La identificación de los difractogramas obtenidos experimentalmente se lleva a cabo mediante la comparativa de los patrones obtenidos a partir de muestras en polvo de fases puras y que han sido propuestos por el Comité Unido de Estándares de Difracción de Polvo

(JCPDF) los cuales nos brindan un código de identificación denominado PDF- Powder Diffraction File (Difracción de Rayos X por Polvos).

4.4.2 Microscopia Digital con un analizador elemental (MD-AE por LIBS)

Microscopio digital es un tipo de microscopio que utiliza una cámara digital en lugar de o junto a los oculares tradicionales para capturar y mostrar imágenes ampliadas de objetos en una pantalla (como un monitor o computadora). En lugar de mirar directamente a través del lente, el usuario observa la imagen en tiempo real en una pantalla, lo que permite una visualización más cómoda, compartir imágenes fácilmente y, en muchos casos, tomar fotografías o grabar video.

Además de las funciones básicas de ampliación, muchos microscopios digitales incluyen software que permite medir, comparar, anotar y analizar las imágenes obtenidas.

LIBS (siglas de *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, o Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser) es una técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de materiales sólidos, líquidos o gaseosos. Funciona enfocando un pulso láser de alta energía sobre una muestra para generar un plasma, es decir, una nube de átomos e iones excitados; a medida que este plasma se enfría, emite luz en longitudes de onda características que un espectrómetro analiza para identificar los elementos presentes. Esta técnica ofrece varias ventajas: es rápida, puede realizarse en tiempo real, es mínimamente destructiva, no requiere preparación compleja de muestras y es aplicable a una gran variedad de materiales. LIBS se usa comúnmente en industrias como la metalurgia, la agricultura, la arqueología, la medicina y la seguridad para analizar metales, suelos, tejidos, objetos antiguos o sustancias potencialmente peligrosas (Cicconi & Lazic, 2025; Lin et al., 2025). En el presente estudio se utilizó un microscopio digital Keyence VHX-7000 equipado con un analizador EA-300 como complemento a la microscopia electrónica el cual se observa en la figura 5.

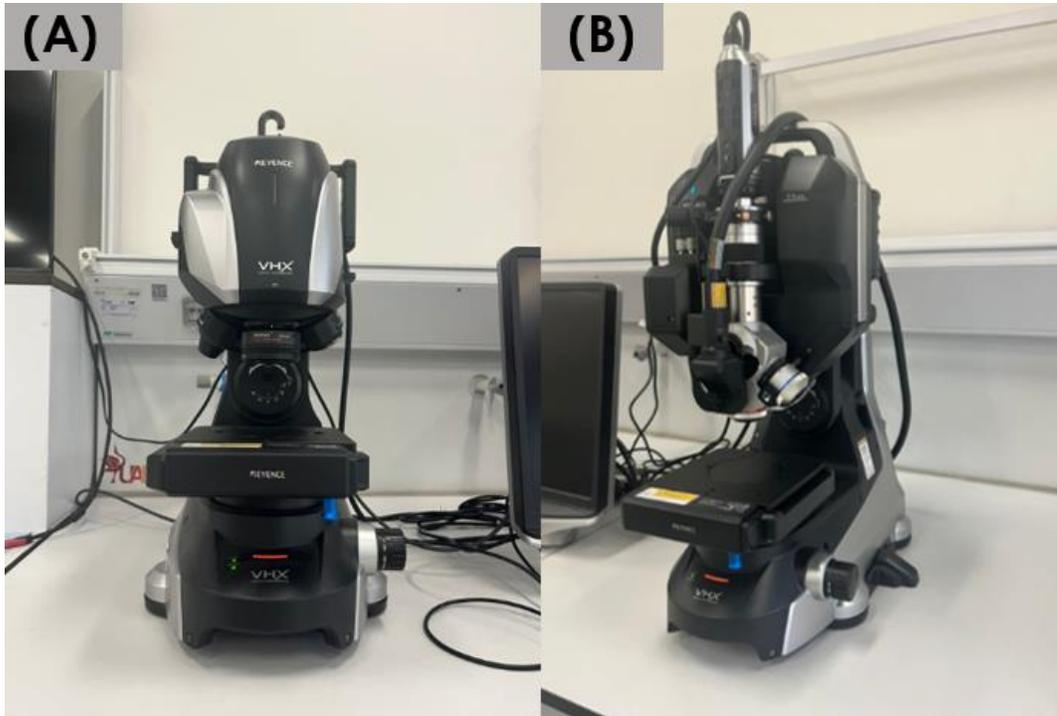


Figura 5. (A) Microscopio Digita (B) Cabezal para análisis elemental.

4.4.3 Microscopia Electrónica– Análisis de energías dispersivas (MEB-EDS)

La resolución de un microscopio está determinada por la longitud de onda de la radiación utilizada. En el caso de un microscopio óptico, el límite práctico de resolución es aproximadamente 0.2 micras. Para mejorar esta resolución, los avances tecnológicos en instrumentos han llevado al uso de electrones en lugar de luz visible, ya que los electrones poseen longitudes de onda en el rango de los nanómetros. Además, los rayos X (y los rayos gamma) pueden ser fácilmente focalizados mediante lentes magnéticos.

Cuando los electrones interactúan con la materia, se producen diversos efectos, tales como electrones secundarios, electrones de Auger, electrones retrodispersados, entre otros (ver figura 6). En la zona del haz incidente, se generan rayos X, electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones de Auger y se observa el fenómeno de catodoluminiscencia. Durante esta interacción, una gran cantidad de electrones son absorbidos por la muestra. Los electrones retrodispersados provienen del haz incidente, y

algunos de ellos rebotan tras interactuar con los átomos de la muestra, conservando energías de algunas decenas de KeV. En contraste, los electrones secundarios son aquellos arrancados de la muestra por el haz incidente, que luego escapan al vacío con energías bajas, de apenas unas decenas de eV. Son estos dos tipos de electrones los que permiten modular las imágenes obtenidas con esta técnica.

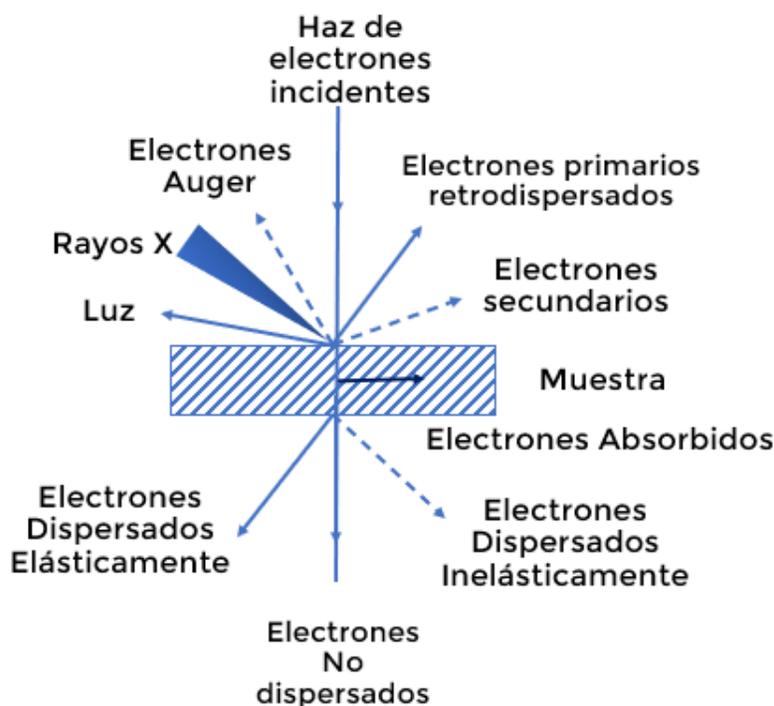


Figura 6. Interacciones de electrones con la materia.

Esta técnica de microscopía es una de las más empleadas en el ámbito científico debido a la simplicidad de su operación, preparación de muestras e interpretación de las imágenes obtenidas, además de ofrecer una gran profundidad de campo. El microscopio electrónico de barrido, combinado con el espectro de energías, es un equipo esencial en las investigaciones mineralógicas modernas. Su capacidad para proporcionar información detallada sobre las características morfológicas de las muestras, junto con una notable profundidad de campo (0.5–0.8 mm), resolución (hasta 50 Å) y un amplio rango de aumentos (hasta 150,000), lo convierte en una herramienta mucho más potente que los microscopios ópticos.

Gracias a estas características, el microscopio electrónico de barrido se ha vuelto indispensable para el estudio mineralógico, ya que permite obtener información valiosa sobre la heterogeneidad, estructura y microestructura de las superficies minerales. También ofrece detalles sobre la morfología, el zoneamiento, la composición de facetas y caras, los mecanismos de crecimiento, la composición de especies minerales, así como la asociación mineralógica y alteración de la muestra tras ser sometida a procesos experimentales como calentamiento, lixiviación, precipitación o altas presiones. Así, se convierte en un valioso complemento visual para otras técnicas de caracterización(Liu et al., 2022).

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en cómo los electrones incidentes, con energías de algunas decenas de kV, provocan la emisión de electrones secundarios y retrodispersados, cuyo procesamiento permite generar imágenes. Los electrones resultantes de colisiones de alta energía con la muestra son de baja energía (0–20 eV) y pueden salir de la muestra para ser detectados. Estos electrones dependen de la energía del haz incidente, así como de la densidad y la topografía de la superficie de la muestra. Las imágenes se forman en tubos de rayos X catódicos, y la intensidad de la imagen obtenida a partir de los electrones retrodispersados depende del número atómico de los elementos presentes y de la topografía de la muestra. Sin embargo, no se puede obtener información cuantitativa precisa, ya que los cambios energéticos de los electrones al chocar con diferentes elementos varían considerablemente.

Además, los electrones del haz incidente pueden excitar los átomos de la muestra, extrayendo electrones de sus capas internas. Los átomos excitados retornan a su estado base, momento en el que emiten radiación característica. Este proceso de fluorescencia ocurre cuando un electrón de la capa exterior ocupa el lugar vacante, emitiendo un fotón X. Al medir la energía o la longitud de onda de los rayos X emitidos, se puede identificar el elemento que fue excitado, proporcionando información sobre la composición de la muestra. Si en lugar de un fotón X se emite otro electrón, este proceso está relacionado con

los electrones de Auger, los cuales también tienen energías características para cada elemento, permitiendo así el análisis elemental de la superficie de la muestra (Smith-Schmitz & Appold, 2021). Este principio da lugar a la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), que permite tanto el análisis cualitativo como cuantitativo de los elementos químicos presentes. Para este proyecto, se utilizó un microscopio electrónico JEOL modelo JSM6010-LA, operando a 30 KV y con 18 mm de profundidad de campo, a diferentes aumentos con electrones retrodispersados (ver figura 7).



Figura 7. Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM6010-LA

4.4.4 Microscopio óptico de polarización (MOP)

La Microscopía Óptica de Polarización (MOP) es una técnica utilizada en geología, mineralogía y petrografía que se basa en el uso de luz polarizada para estudiar e identificar minerales en secciones delgadas de rocas o menas. Su fundamento radica en la interacción de la luz polarizada con los cristales minerales, muchos de los cuales son ópticamente anisotrópicos, es decir, presentan diferentes comportamientos ópticos según la dirección en la que la luz los atraviesa. Esto permite observar propiedades características como la

birrefringencia (colores de interferencia), el pleocroísmo (cambio de color al rotar la muestra), la extinción (desaparición de la luz al girar el mineral bajo luz polarizada cruzada), y el relieve (diferencia de contraste óptico por variación en el índice de refracción). Bajo luz polarizada no cruzada se observan el color, la forma, el relieve y el pleocroísmo, mientras que bajo luz polarizada cruzada se identifican patrones de birrefringencia y otras propiedades ópticas distintivas. Estas observaciones permiten no solo identificar minerales, sino también estudiar su textura, forma, relaciones de crecimiento y alteración, lo cual es clave para interpretar el origen, evolución y condiciones de formación de las rocas. La MOP sigue siendo una herramienta fundamental en la caracterización mineralógica, especialmente por su capacidad para proporcionar información rápida, visual y relativamente económica sobre la composición y estructura interna de los minerales.

4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este conjunto de técnicas permite observar las variaciones que ocurren en los minerales durante el calentamiento, incluyendo aspectos como cambios de peso, energía, dimensiones y gases desprendidos. Las más utilizadas son el análisis térmico diferencial (TDA) y el análisis termogravimétrico (TGA). En el primero, se compara la temperatura de la muestra con la de un material inerte mientras ambos se calientan a una velocidad controlada. Los cambios observados en la muestra pueden ser resultado de transiciones o reacciones endotérmicas, como las de fase, deshidratación, reducción y descomposición, o reacciones exotérmicas, como la cristalización, oxidación y algunas descomposiciones. A partir de estos análisis térmicos, se obtienen termogramas que permiten caracterizar la muestra mineral y señalar los cambios internos que ocurren durante el calentamiento (Reyes et al., 2020).

El análisis termogravimétrico, considerado una técnica de mayor valor tecnológico, mide simultáneamente la pérdida de peso de la muestra a medida que se calienta a una temperatura controlada. Su principal objetivo es evaluar la estabilidad térmica del material. Los termogramas generados muestran diversas curvas cuya derivada ofrece información

sobre la temperatura a la que se alcanza la máxima ganancia o pérdida de masa. El área bajo la curva es proporcional al cambio de masa, y la altura del pico en el termograma indica la velocidad de cambio asociada a la temperatura. Esta técnica es especialmente útil para estudiar filosilicatos que presentan una estructura laminar. El análisis termogravimétrico implica calentar gradualmente una muestra en un horno mientras se mide su peso en una balanza analítica. La muestra se calienta en un ambiente controlado, utilizando gases como aire, N₂, CO₂, He, Ar, entre otros, a una velocidad específica. Durante el proceso, se calcula la pérdida de peso de la muestra mientras se monitorea su masa de forma continua. El TGA se realiza en etapas, aumentando linealmente la temperatura del horno o manteniéndola constante para inducir una reacción térmica en la muestra. Los cambios de peso son registrados en función de la temperatura o el tiempo, lo que permite estudiar la composición de la sustancia analizada. El equipo utilizado para realizar este análisis incluye un analizador termogravimétrico con un horno y una balanza de precisión que registra incluso los cambios más pequeños en la masa de la muestra colocada en la bandeja (Flores et al., 2019). El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno con el equipo SDTA851 de Mettler Toledo, utilizando una tasa de calentamiento de 10°C/min (ver figura 8).



Figura 8. Analizador termogravimétrico

V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los polvos minerales, el monitoreo de la disolución de semimetales mediante la aplicación de pretratamientos alcalinos, la evaluación de la etapa pirometalúrgica y la tasa de disolución de plata alcanzada a partir de la lixiviación de los sólidos residuales resultantes de los pretratamientos.

5.1 Caracterización química y mineralógica

Aunque Zacatecas es una de las áreas mineras más asociadas con la mineralización de oro, también se han identificado concentraciones significativas de elementos como Cu, Fe, Mn, Pb, Zn y Ag, siendo este último relacionado con semimetales como As, Sb y Bi (Zhou et al., 2018), formando sulfuros complejos de plata, comúnmente conocidos como sulfosales. La Tabla 1 muestra el promedio obtenido de las muestras analizadas por triplicado y el valor de la desviación estándar (STD). El análisis elemental realizado en la muestra de sulfosal con tamaño de 74 μm utilizando FRX informa la presencia de semimetales como As, Sb y Bi, así como metales base como Cu, Zn, Fe y Pb, todos ellos elementos asociados con la presencia de plata en sulfuros complejos como la tetrahedrita y la freibergita (Awe & Sandström, 2010; Dunn et al., 1997). En promedio, el contenido elemental reporta 20.98% en peso de S, 17.11% en peso de Ag, 12.84% en peso de Sb y 6.77% en peso de As (Ver tabla 1), elementos que forman especies como miargirita, trechmannita, pirargirita y proustita. Tanto el mercurio como el arsénico son elementos indicadores en depósitos hidrotermales, de los cuales se extraen metales preciosos como la plata y el oro, reflejados en vetas de cuarzo y calcita (Evans, 1993), especies minerales a las que se les puede atribuir 19.82% de Si y 1.91% de Ca, proporcionando características alcalinas a la ganga y haciéndola menos susceptible al uso de ácidos como agentes de lixiviación (Ballester et al., 2000).

Tabla 1. Contenido elemental promedio de la muestra de sulfosal obtenido por FRX.

Element	Si	P	S	K	Ca
Average	19.82	0.72	20.98	1.86	1.91
STD	1.58	0.10	1.91	0.03	0.08

Element	Au	Fe	Cu	Bi	Zn
Average	0.19	0.31	6.34	0.05	0.99
STD	0.02	0.15	0.53	0.00	0.05

Element	Ag	Hg	As	Pb	Sb
Average	17.11	0.44	6.77	9.49	12.84
STD	0.85	0.11	0.53	0.95	0.10

La Figura 9A presenta el contenido elemental de la muestra de sulfosal, destacando la presencia de azufre, ya que es una agregación de sulfuros relacionados con el contenido de plata y algunos otros metales base como el plomo y el cobre. Las concentraciones elementales predominantes son las siguientes: Ag (15.7% en peso), Sb (11.8% en peso), As (8.1% en peso), Cu (5.3% en peso), Pb (10.1% en peso) y S (17.7% en peso). Este último elemento reportó concentraciones más bajas que las mostradas en el análisis por FRX, debido a la ineficacia de la digestión ácida para disolver completamente el azufre de la muestra, resultando en escamas oscuras en los sólidos residuales.

En el caso del antimonio, su concentración en la naturaleza es inferior a cinco partes por billón en agua, siendo abundante en su estado pentavalente (Palma-Lara et al., 2020). El contenido de este semimetal en la muestra mineral excede significativamente esta concentración promedio, lo que indica su posible toxicidad en la muestra (Craig et al., 1996; Hongxin et al., 2024; Owusu et al., 2020). El contenido elemental no reportado restante se atribuye a la presencia de especies minerales de ganga como el cuarzo, que también se separa en la digestión ácida como residuos sólidos de tono claro (Chryssoulis & McMullen,

2016). Para los contenidos de Ag, Sb y As, la información reportada fue complementada con la técnica FRX, como se muestra en la Tabla 1, donde la relación entre los contenidos de Ag, Sb, As y S en la muestra corresponde a la estequiometría del sulfosal.

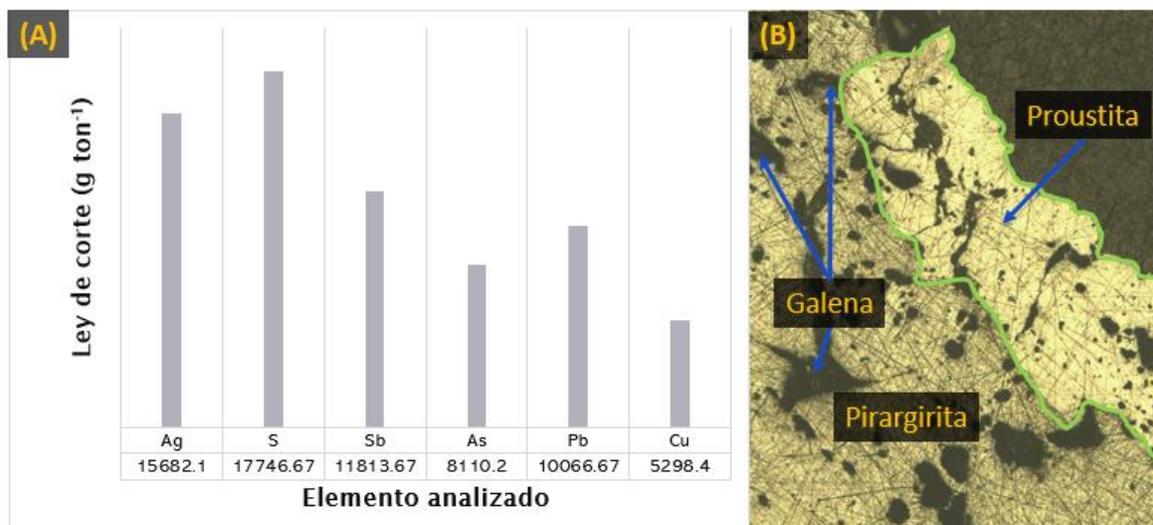


Figura 9. A) Contenido elemental de la muestra en polvo obtenido por ICP. B) Microscopía Óptica de Sulfosales de Plata (PG) obtenidos a 10X.

La muestra mineral seleccionada para esta investigación consiste en un cristal gris rojizo con lustre adamantino y metálico (Apopei et al., 2016; Kharbish, 2017; Ostrooumov, 2009), compuesto principalmente de pirargirita (Ag_3SbS_3), un sulfosal de plata y antimonio identificado mediante difracción de rayos X (DRX) y Microscopía de Luz Polarizada (MOP). En la Figura 9B, una micrografía obtenida mediante PLM a una magnificación de 10X muestra una matriz de pirargirita y una banda de tonos más claros y textura uniforme correspondiente a otro sulfosal de plata relacionado con el contenido de arsénico.

Se realizó el análisis multipuntual en red de 25 puntos para la muestra de sulfosales mediante la técnica de MD-LIBS, de los cuales, 18 puntos corresponden a un compuesto de antimonio. El resto de puntos se relacionan con el contenido mayoritario de azufre y plata. Tanto la identificación del compuesto, como la visualización de las tonalidades rojizas de los polvos minerales se presentan en la micrografía obtenida mediante luz lateral que se muestra en la figura 10, dichas tonalidades resultan características de las especies

sulfuradas de plata cuya estructura se ve alterada por la presencia de antimonio otorgando tonalidades bermellón a los cristales y tonalidades purpuras, en el caso del arsénico (Distanov et al., 2002; Kharbish, 2017).

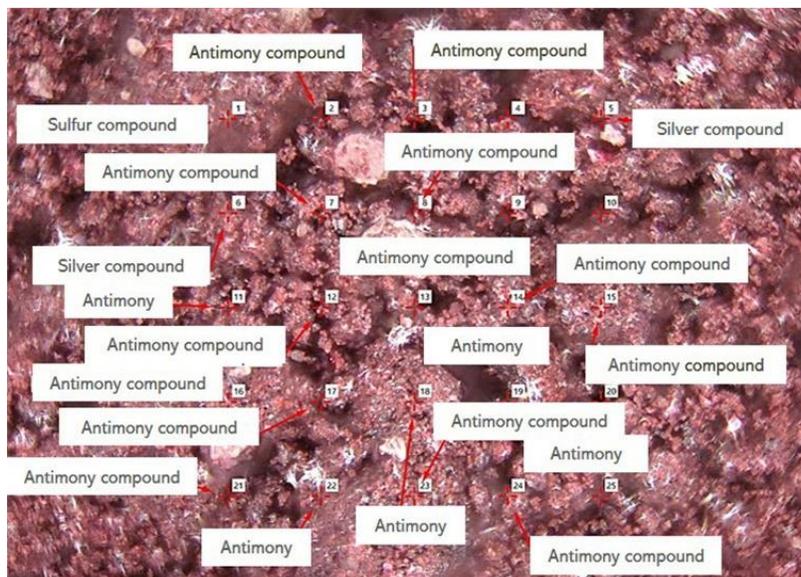


Figura 10. Análisis multipuntual aplicado a las muestras en polvo de sulfuros complejos

Usando la misma técnica se logró la cuantificación de los elementos mayoritarios en la muestra de sulfosales. En la figura 11, se presenta el reporte de cuatro puntos característicos donde se destaca el contenido promedio de antimonio (48.5 w%) en la muestra de polvos minerales en relación al contenido de arsénico (9.6 w%), azufre (14.9 w%) y plata (26.8 w%).

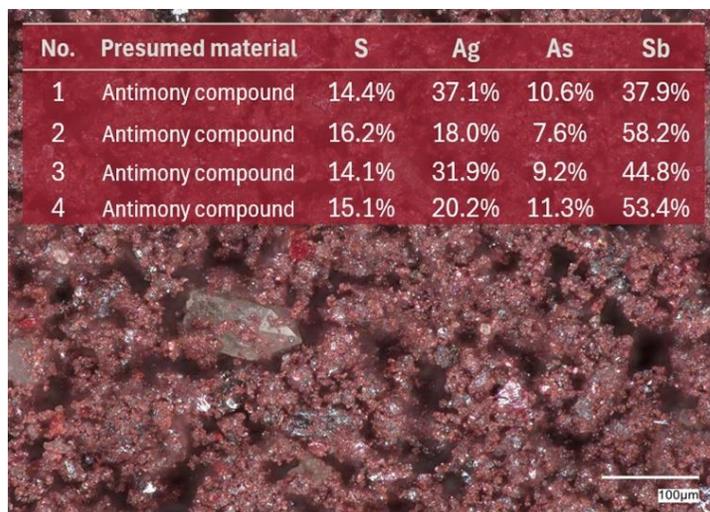


Figura 11. Análisis elemental realizado a las muestras en polvo de sulfuros complejos mediante LIBS.

La presencia de ambos sulfosales complejos fue confirmada mediante difracción de rayos X (DRX). Se encontró que la pirargirita (Ag_3SbS_3), identificada con el número de tarjeta [96–900–9267], es la principal matriz mineralógica de la muestra en polvo, junto con la proustita secundaria (Ag_3AsS_3), identificada con el número de tarjeta [96–900–9993]. La proustita se asocia comúnmente con la pirargirita, formando inclusiones en su matriz mineral debido a la formación de una solución sólida donde la concentración de arsénico es reemplazada gradualmente por antimonio (Distanov et al., 2002; R. Zhao et al., 2014). Una serie de partículas oscuras con ángulos rectos y texturas corrugadas se asociaron con la galena (PbS), una especie de sulfuros comúnmente relacionada con altos contenidos de plata en aglomerados y concentrados polimetálicos. En las micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados, se observó una textura cristalina heterogénea con pequeñas inclusiones correspondientes a especies minerales de ganga como sílice y galena (Canet Miquel & Camprubi i Cano, 2006). El contenido elemental fue analizado utilizando técnicas de mapeo, mostrando una abundante presencia de S, Ag y Sb en las mismas regiones de la muestra (Figura 12), junto con un contenido menor de arsénico como lo discutieron Zhao et al. en 2014, además de otros elementos menores como Cu, Fe y Zn (López Aburto, 2024).

La presencia de C y O se atribuye a que la muestra está incrustada en resina epóxica, con mínima asociación con vetas de calcita.

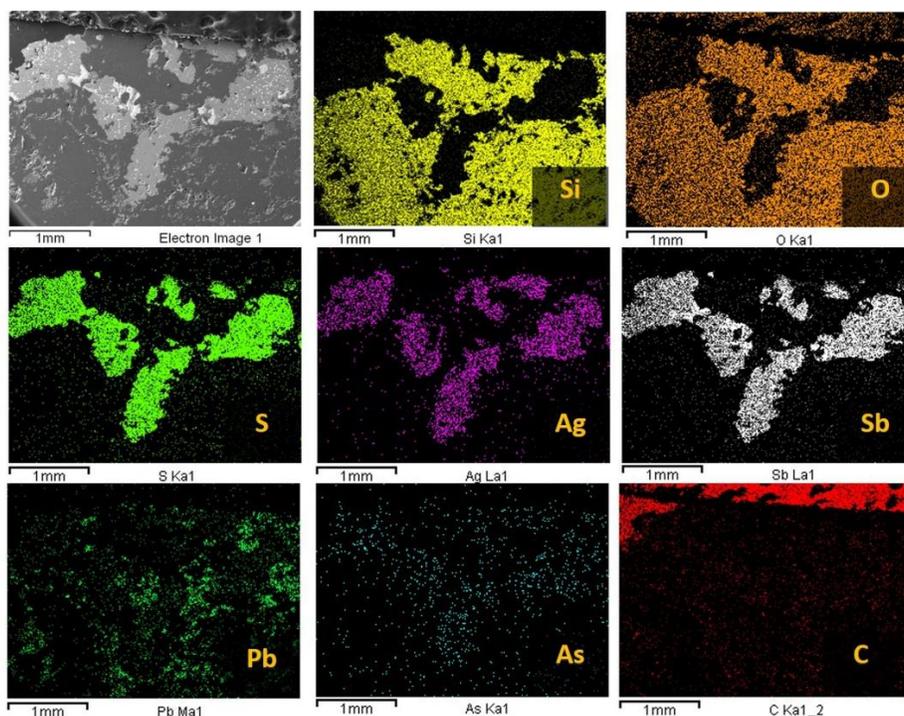
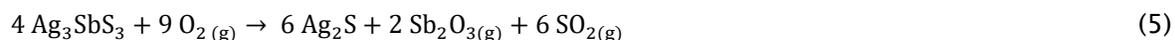
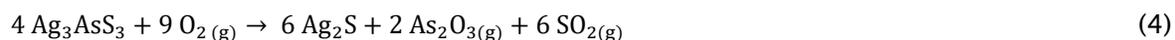


Figura 12. Mapeo realizado en la muestra de Sulfosal de Plata

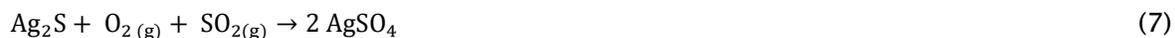
5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) del Sulfosal de Plata

Para el análisis térmico, se estableció un rango de temperatura de 25 a 800°C a una tasa de 10°C min⁻¹, lo cual corresponde a los procesos tradicionales de tostado de sulfosales relacionados con metales preciosos (Tambal et al., 2023; Xu et al., 2014, 2016). Figura 12A se presenta el análisis termogravimétrico del aglomerado de sulfosal de plata, identificando cinco eventos de pérdida de masa. El primero ocurre a 79°C, con una disminución del 10.5%, relacionada con la deshidratación mineral de la muestra, como se observa en las ecuaciones 2 y 3 para la pirargirita y la proustita, respectivamente (Y. Zhao et al., 2010). Posteriormente, una pérdida de masa del 1.5% a 201°C se asocia con la volatilización del arsénico en atmósferas oxidativas (Gągor et al., 2009; Padilla & Ruiz, 2015b), un semimetal presente en

el sulfosal de plata (PG) como inclusiones. Esta especie, identificada como proustita, requiere menos energía para su degradación térmica en comparación con el sulfosal de antimonio. Es importante señalar que, aunque representa una pérdida de masa menor, la evaporación de este elemento traza produce $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ como residuo gaseoso, lo cual tiene impactos ambientales significativos (ver ecuación 4). La tercera pérdida de masa del 5% se atribuye a la volatilización del antimonio a una temperatura de 378°C . Este semimetal, representativo de la matriz mineral, se libera como gas en forma de óxido de antimonio ($\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{g})$), como se muestra en la ecuación 5.



Las siguientes dos etapas de pérdida de masa representan la pérdida de azufre del aglomerado de sulfuros complejos en forma de $\text{SO}_2(\text{g})$, contribuyendo a la formación de óxidos (ver ecuación 6), así como la posterior formación de sulfatos de plata (ver ecuación 7) en una atmósfera favorable para la presencia de SO_2 durante toda la reacción autógena y la eliminación gaseosa de semimetales. La presencia de sulfuro de plata y sulfato de plata implica la formación de especies minerales con menor complejidad estructural, lo que las hace adecuadas para la extracción de metales preciosos mediante procesos hidrometalúrgicos.



En la Figura 13B, se observa un proceso exotérmico a 40°C , que representa la etapa de tostado autógeno, seguido de un proceso endotérmico con un mayor requerimiento de energía a partir de 205°C , la temperatura a la que comienza la volatilización de los

elementos traza, principalmente arsénico (Padilla & Ruiz, 2015b). La curva termogravimétrica obtenida de los sulfosales de plata muestra una descomposición en varias etapas con productos intermedios relativamente estables (Flores et al., 2019; Karunadasa et al., 2019; Pereira et al., 2014; Reyes et al., 2020), lo que es consistente con las etapas oxidativas del proceso de tostado de sulfuros metálicos (W. Yang et al., 2024a).

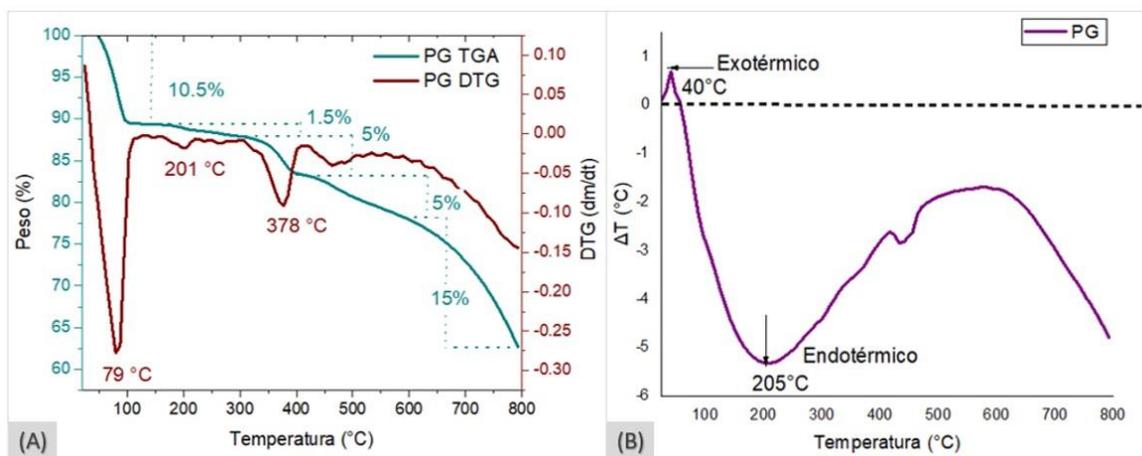


Figura 13. A) TGA/DTG y B) DTA de la muestra de Sulfosal.

5.3 Estudio de la disolución de semimetales

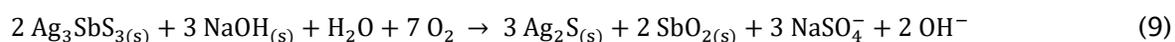
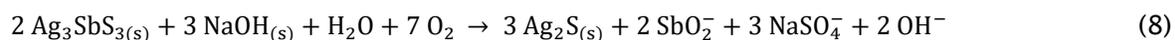
Una vez identificada la asociación mineralógica de la muestra, se realizaron pruebas experimentales como parte de la etapa de pretratamiento alcalino-reductor utilizando soluciones de NaOH, KOH y Na₂S como medio para disolver los semimetales contenidos en los sulfosales. Esto se hizo con el objetivo de inducir la transformación estructural del mineral en sulfuros metálicos simples.

La Figura 14 muestra las curvas de disolución obtenidas al monitorear las tasas de lixiviación de antimonio, arsénico y plata en el medio regulado con NaOH. Para la fracción de semimetales en solución, se observa un marcado período de conversión de 5 a 300 minutos. Este comportamiento está presente en todas las curvas de disolución de As y Sb. A medida que aumenta la concentración de NaOH en el medio, también se favorece la disolución de los semimetales (ver Figuras 13A y 13B). Por otro lado, el aumento de la

concentración del agente regulador no tiene una influencia significativa en la disolución del metal precioso, alcanzando solo el 0.95% de plata en solución (ver Figura 13C).

La persistencia del antimonio en el medio acuoso se atribuye a la formación predominante de SbO_2^- , un ion que permitió la liberación del 42.08% del semimetal de la estructura compleja de la matriz mineral (ver Ecuación 8). En el caso del contenido de antimonio que no se disuelve después del pretratamiento alcalino, precipita como dióxido de antimonio (ver Ecuación 9), un compuesto químico con múltiples aplicaciones. Estas incluyen su rol como aditivo para opacificar materiales cerámicos, como precursor en la síntesis de piedras preciosas, como fijador de color en la industria textil y como aditivo retardante de llama en la industria de pinturas, lo que lo convierte en un subproducto potencialmente interesante desde el punto de vista económico (Balamurugan, Ashika, and Sana-Fathima 2023; Han et al. 2021; Wu et al. 2025).

Además, hay una complejación mínima de la plata debido a los politianatos disponibles en el medio y la limitada estabilidad del ion NaSO_4^- , que forma un complejo muy débil, pero aun así es capaz de afectar significativamente la especiación química de los complejos de plata en solución (Aylmore & Staunton, 2014; Capewell et al., 1999). Dado que la tasa del metal precioso en solución no aumenta en relación con la concentración de NaOH en el medio acuoso, se determinó que la disolución de semimetales ocurre de forma selectiva. Esto significa que el metal precioso permanece predominantemente en los sólidos residuales del pretratamiento en forma de acantita, un sulfuro simple de plata libre de semimetales (Awe & Sandström, 2010; L. Zhang et al., 2021; M. Zhang et al., 2024).



En el caso de la fracción de arsénico en solución, el semimetal se compleja a través de la formación de HAsO_4^{2-} , liberando el sulfosal menor identificado como proustita de la presencia del semimetal y promoviendo la formación de acantita (ver Ecuación 10). Aunque el aumento en la tasa de disolución de los semimetales es proporcional al aumento de la concentración del agente regulador en el medio (Alp et al., 2014; Awe & Sandström, 2010), se alcanza un máximo de 81.92% de As en solución a una concentración de 3 mol L^{-1} de NaOH. A partir de $[\text{NaOH}] = 2.5 \text{ mol L}^{-1}$, la diferencia en la tasa de disolución en comparación con los dos últimos parámetros de concentración estudiados es de 1.27%, lo que indica que realizar el pretratamiento con un consumo mayor del reactivo no es necesario (Celep, Alp, & Deveci, 2011; Mesa Espitia & Lapidus, 2015).

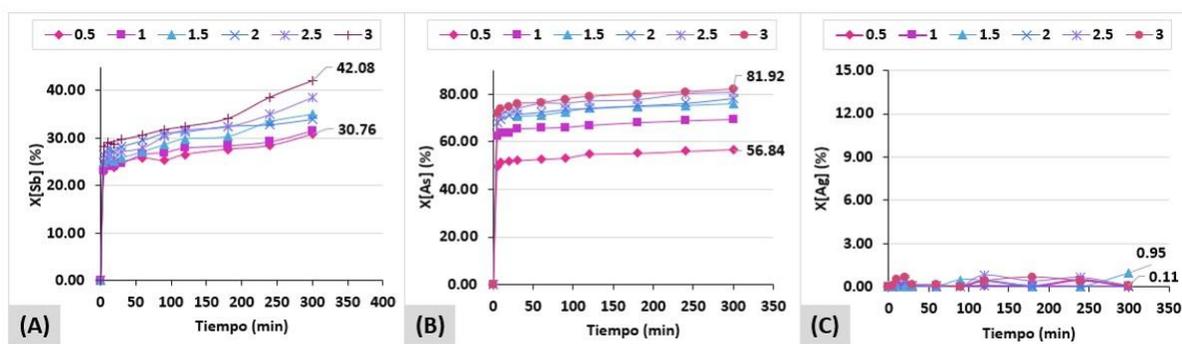


Figura 14. Efecto de la concentración de NaOH en la disolución de sulfosales de plata: A) Fracción de Sb, B) Fracción de As, C) Fracción de Ag. La concentración del agente regulador se expresa en mol L^{-1} .

La caracterización de los polvos residuales obtenidos de los pretratamientos alcalino-reductivos se realizó utilizando técnicas de MEB-EDS y DRX para corroborar los cambios estructurales y composicionales de las muestras minerales. La Figura 15 muestra el mapeo de las partículas residuales del pretratamiento con NaOH, donde la distribución de elementos como Ag y S coincide a lo largo de la muestra, lo que sugiere la presencia de un sulfuro simple de plata. Además, hay una correlación entre los elementos O y Sb en algunas partículas menores, lo que confirma la formación de SbO_2 como precipitado y la eliminación

mayoritaria de semimetales de la muestra (Celep, Alp, & Deveci, 2011; Ostrooumov, 2009). El análisis dispersivo de energía obtenido de estas partículas residuales también confirma la presencia de Sb y O como parte de los minerales secundarios generados durante el ataque alcalino; sin embargo, descarta la presencia de As en los sólidos, lo que se alinea con la alta disolución del semimetal durante el pretratamiento y confirma los hallazgos del mapeo (Tambal et al., 2023). Aunque el antimonio aún se detecta en el mapeo de los sólidos residuales, en comparación con la micrografía de la muestra mineral (PG) que no ha sufrido ataque alcalino, la fracción del semimetal es considerablemente menor y corresponde mayormente a oxígeno.

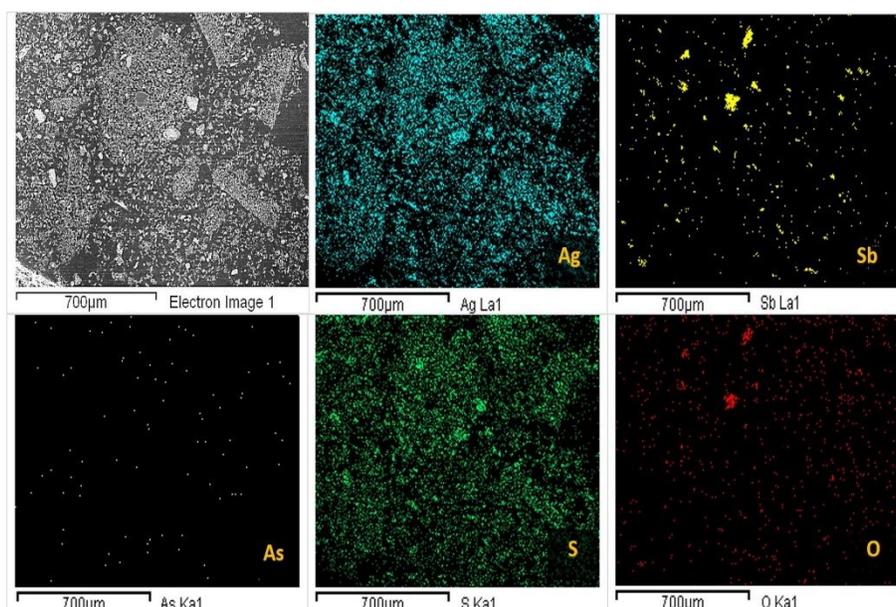
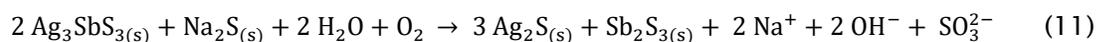


Figura 15. Mapeo de los sólidos residuales tratados con soluciones de NaOH

En la Figura 16, se muestran las curvas de disolución, obtenidas al monitorear las tasas de lixiviación de antimonio, arsénico y plata en el medio regulado con Na_2S , donde se observó un efecto depresivo sobre la disolución. A pesar de las altas tasas de lixiviación durante los primeros minutos de reacción para ambos semimetales, el medio no logró mantener estos elementos de manera estable en la licor. Por lo tanto, aunque el aumento de la concentración de Na_2S mejora los porcentajes de disolución de los semimetales y del metal precioso—

alcanzando una tasa máxima de 68.22% para Sb, 64.32% para As y 10.42% para Ag a una concentración de 3 mol L⁻¹ de Na₂S, la inestabilidad del sistema promueve la precipitación de sulfuros relacionados con el contenido principal de semimetales y resulta en un proceso de lixiviación no selectivo respecto al contenido de plata. Este comportamiento inhibitor de la disolución es evidente en todas las curvas de disolución y se atribuye al hecho de que el agente regulador del medio es un reactivo comúnmente utilizado en los procesos de flotación de minerales oxidados, ya que promueve la formación de especies de sulfuros (Jia et al., 2023; Valeeva et al., 2022). La disponibilidad de azufre proporcionada por la adición del agente regulador promovió una depresión significativa en la disolución del antimonio, junto con la formación de un sulfuro simple de antimonio, como se muestra en la Ecuación 11.



A pesar de la competencia oxidativa provocada por la inyección de aire, el exceso de azufre en el sistema consume oxígeno disuelto y promueve la formación de iones polisulfuro, los cuales exhiben cierta selectividad en el lixiviado de metales preciosos (Delfini et al., 2003; Guo et al., 2016). Sin embargo, la acción reductora del Na₂S lleva a la formación de un sulfuro simple de plata en los sólidos residuales (Ntumba Malenga et al., 2015). En el caso del sulfosal de minoría, también se forma un sulfuro simple de plata, mientras que el arsénico se disuelve predominantemente en el medio acuoso como HAsO₃⁻, lo que da lugar a una disminución menos pronunciada en las curvas de disolución (ver Figura 16B), como se muestra en la Ecuación 12.



La disminución en las curvas de disolución se atribuye a la constante precipitación de minerales secundarios a lo largo del proceso de pretratamiento, lo que crea una

competencia química en la reacción de lixiviado de los semimetales y el metal precioso (Celep, Alp, & Deveci, 2011; Celep, Alp, Paktunç, et al., 2011).

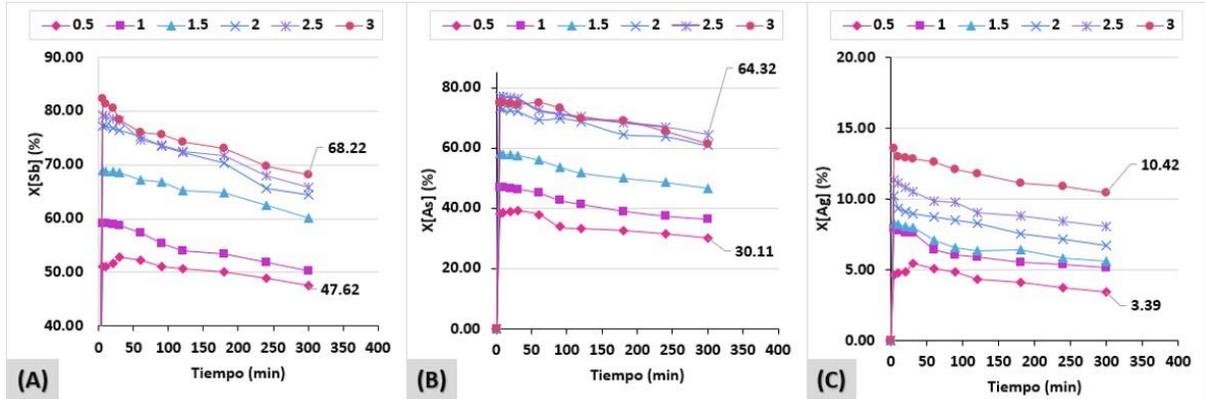


Figura 16. Efecto de la concentración de Na_2S en la disolución de sulfosales de plata: A) Fracción de Sb, B) Fracción de As, C) Fracción de Ag. La concentración del agente regulador se expresa en mol L^{-1} .

El mapeo realizado en los sólidos residuales del pretratamiento con Na_2S muestra una alta correlación entre plata y azufre, confirmando la formación de acantita. Aunque se observa una presencia menor de arsénico y antimonio, este último elemento coincidió con las mismas regiones identificadas para el azufre, lo que indica la formación de un sulfuro residual de antimonio (Bateman, 1975), como se muestra en la figura 17.

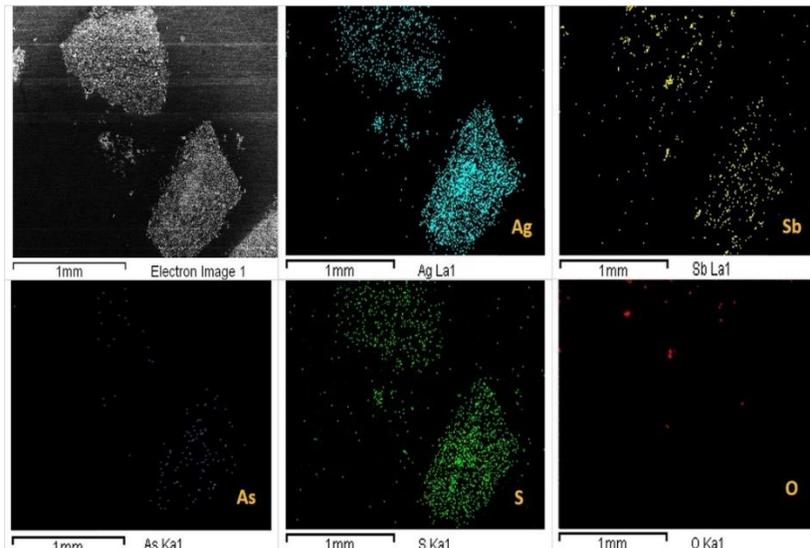


Figura 17. Mapeo de los sólidos residuales tratados con soluciones de Na_2S .

En la Figura 18, se muestran las curvas de disolución al monitorear las tasas de lixiviado de antimonio, arsénico y plata en el medio regulado con KOH. De manera similar a lo ocurrido con el pretratamiento regulado por NaOH, como se observa en la Figura 18C, la plata no se ve significativamente afectada por el ataque alcalino, permaneciendo predominantemente en los sólidos residuales. En el caso de los semimetales, las curvas de disolución muestran comportamientos similares; sin embargo, la tasa de lixiviado más alta de arsénico (92.02%) se observa cuando se utiliza una concentración de 3 mol L⁻¹ de KOH, mientras que la disolución mínima es del 63.12% a una concentración de 0.5 mol L⁻¹ (ver Figura 17B). Esto supera la recuperación máxima de antimonio en solución obtenida utilizando NaOH como agente regulador del medio.

La disolución máxima de antimonio se registra en un 64.11% (ver Figura 18A) cuando se aplica la mayor concentración del agente regulador dentro del rango de estudio seleccionado (David R. Lide, 2008; María Luisa Rojas Cervantes, 2024; Tongamp et al., 2010). Desde [KOH] = 2.5 mol L⁻¹ en adelante, la diferencia en la tasa de disolución en comparación con la última concentración estudiada es del 0.58% para Sb y 2.64% para As, lo que indica que esta sería la concentración óptima para el agente regulador del medio. Este pronunciado efecto del KOH en comparación con el NaOH está relacionado con ligeras diferencias en los coeficientes de actividad (γ), que son muy similares para ambas bases a bajas concentraciones (≤ 0.1 mol kg⁻¹). Sin embargo, se observa una diferencia notable a concentraciones altas (≥ 1 mol kg⁻¹), siendo γ más alto para el KOH. Por ejemplo, a una concentración de 3 mol kg⁻¹ y 25 °C, $\log \gamma$ KOH = 0.0573 y $\log \gamma$ NaOH = -0.0865, lo que implica que hay una mayor cantidad de OH⁻ cuando se utiliza KOH a la misma concentración, y esta diferencia se acentúa a medida que aumenta la temperatura (Balej, 1996; Hausmann et al., 2021; Serajuddin et al., 1987). Aunque el NaOH es una base fuerte que se disocia completamente en solución acuosa, y por tanto su capacidad de generar un medio altamente alcalino no se ve afectada significativamente por el exceso de Na⁺ en condiciones ideales (Serajuddin et al., 1987; Tongamp et al., 2010), en sistemas reales con alta fuerza iónica y presencia de múltiples especies sódicas como Na₂S y Na₂S₂O₃, puede observarse un

efecto del ión común que influye en la actividad efectiva del OH^- . Este fenómeno no altera la disociación del NaOH en sí, pero puede afectar la disponibilidad funcional de los iones OH^- en procesos como la disolución selectiva de semimetales, especialmente en condiciones donde la especiación química y el equilibrio son sensibles a la fuerza iónica (Delfini et al., 2003; Kolb, 1978).

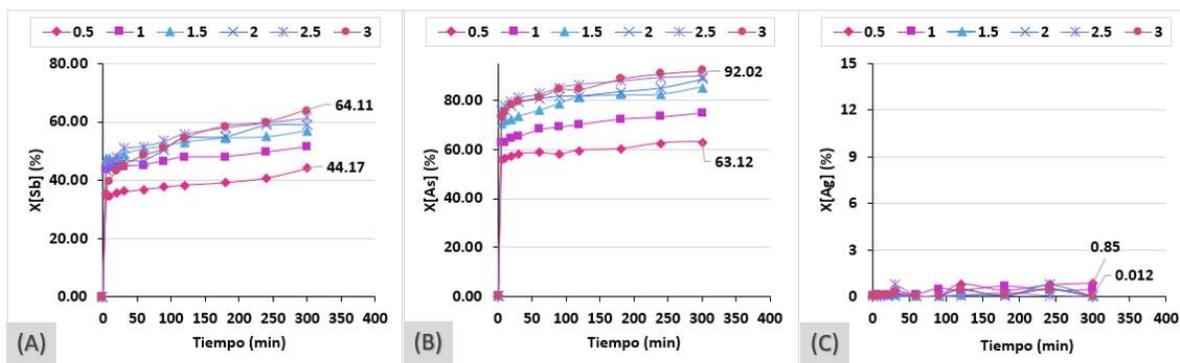
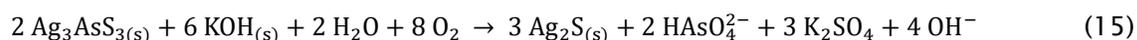
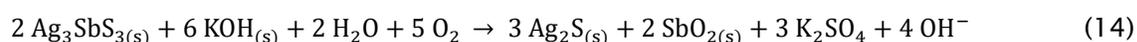


Figura 18. Efecto de la concentración de KOH en la disolución de sulfosales de plata: A) Fracción de Sb , B) Fracción de As , C) Fracción de Ag . La concentración del agente regulador se expresa en mol L^{-1} .

Como se muestra en las ecuaciones 13 y 14, este pretratamiento permite la formación de un sulfuro simple de plata en los sólidos residuales para ambos sulfosales, similar a los pretratamientos previos. Sin embargo, este medio promueve la formación de una mayor cantidad de iones OH^- , alcanzando un pH más alcalino mientras se utiliza el mismo rango de concentración (Delfini et al., 2003; Ntumba Malenga et al., 2015; Tongamp et al., 2010). Esta diferencia en el tamaño iónico influye en la solubilidad y participación de los cationes alcalinos en los procesos redox (Amara et al., 2019; Grigoriev et al., 2001; Li et al., 2001). Otro factor relevante es la presencia de oxígeno en el medio, ya que también puede formar OH^- en un ambiente alcalino (Ge et al., 2015), en cuyo caso las partículas de Ag_2S inicialmente precipitados actuarían como catalizadores para la reducción del oxígeno (Yu et al., 2018). Considerando esto, la solubilidad del oxígeno juega un papel crucial en el sistema.

Debido a que el K^+ tiene un tamaño iónico mayor y una menor densidad de carga en comparación con el Na^+ , su interacción con las moléculas de agua es menos intensa que la del sodio (Na^+). Por lo tanto, a la misma concentración, el efecto de salting-out (la reducción de la solubilidad de los gases a medida que aumenta la concentración iónica) sobre el oxígeno es menos pronunciado en las soluciones de KOH que en las soluciones de NaOH (Jin et al., 2010), lo que resulta en una mayor disponibilidad de oxígeno para la reacción (ver ecuación 15). Esto se refleja en la mayor eficiencia del proceso al utilizar KOH.



La disponibilidad de sulfuro en soluciones alcalinas, ya sea como OH^- o S^{2-} , influye en la eficiencia de la formación de Ag_2S . En el caso de Na_2S , la introducción directa del anión S^{2-} puede promover la formación de polisulfuros (Valeeva et al., 2022). En medios alcalinos, la generación de iones sulfuro a partir de sulfoaniones depende de la presencia de OH^- . El mecanismo de reacción para la descomposición del AsS_3^{3-} , un sulfoanión originado del lixiviado del sulfosal minoritario, en soluciones alcalinas—liberando iones S^{2-} —se describe en la Figura 19 y es análogo al proceso observado con antimonio proveniente del sulfosal mayoritario (Sugiura et al., 2019). El proceso comienza con un ataque nucleofílico de OH^- al átomo de arsénico en el ion AsS_3^{3-} , generando un estado de transición en el cual el azufre se libera como S^{2-} . Este ataque se repite tres veces, resultando en la liberación de tres moles de S^{2-} por cada mol de AsS_3^{3-} .

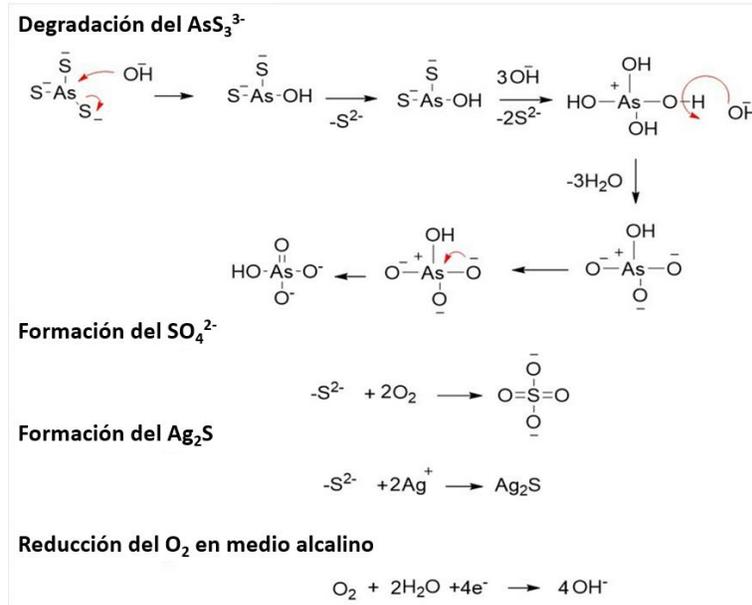


Figura 19. Mecanismo de reacción para la descomposición de AsS_3^{3-} en soluciones alcalinas.

Posteriormente, el OH^- desprotona tres grupos $-\text{OH}$ unidos al átomo de arsénico, lo que lleva a la formación del ion HASO_4^{2-} . Una parte del S^{2-} formado reacciona con el oxígeno presente en el medio, generando SO_4^{2-} . Además, los iones S^{2-} reaccionan con los iones Ag^+ para formar Ag_2S . Se hipotetiza que las partículas de Ag_2S pueden actuar como fotocatalizadores, promoviendo la generación de OH^- a partir del O_2 disuelto en el medio alcalino (Belov et al., 2014). Además de la formación de acantita, se generan otros dos sólidos residuales: K_2SO_4 y SbO_2 (Balamurugan et al., 2023), siendo este último asociado con la fracción de antimonio no disuelto. En el caso del arsénico, la especie predominante en el medio acuoso es HASO_4^{2-} , como se muestra en la Ecuación 15 (Alp et al., 2014; Celep, Alp, & Devenci, 2011).

La Figura 20 muestra el mapeo de los sólidos residuales del pretratamiento con KOH . El análisis de rayos X dispersivos de energía realizado sobre la muestra en polvo demuestra la presencia de S, Ag y Sb, siendo este último elemento el que se encuentra en menores cantidades. Estas áreas corresponden a regiones asociadas con la presencia de O, corroborando la formación del sólido residual vinculado al semimetal predominante, SbO_2 .

La identificación del arsénico a través del mapeo coincide con la alta tasa de disolución de este elemento en el medio alcalino, lo que resulta en su mínima presencia en la micrografía. Los demás sólidos residuales están asociados con la formación de acantita.

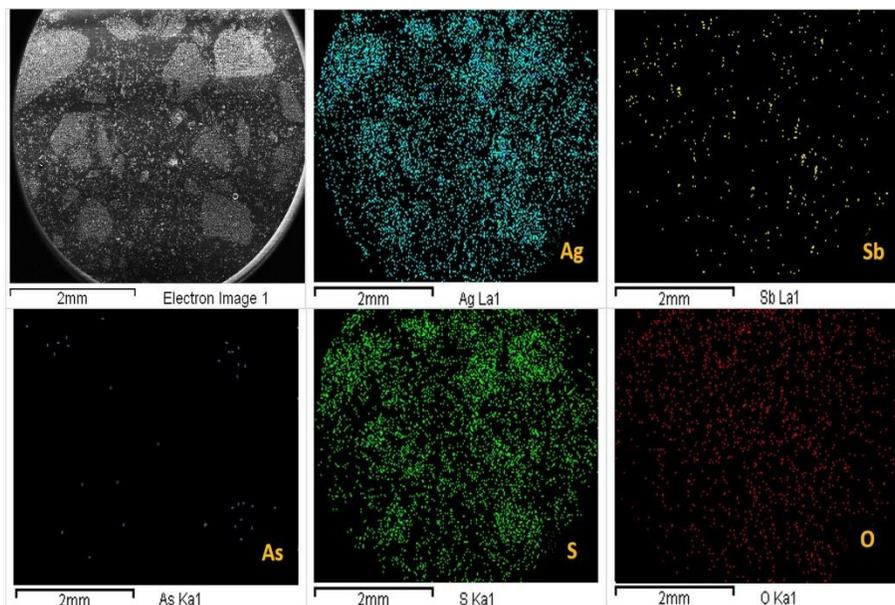


Figura 20. Mapeo de los sólidos residuales tratados con soluciones de KOH.

Finalmente, el análisis realizado utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD), mostrado en la Figura 21 presenta una comparación entre la muestra mineral no tratada, identificada con la tarjeta [96-900-9267] como pirargirita (PG), y las especies presentes en los sólidos residuales obtenidos después del tratamiento alcalino en los diferentes medios propuestos. Se observó la formación de un sulfuro simple de plata, identificado con la tarjeta [96-901-1415] como acantita (Ag_2S), así como la formación de un sólido residual asociado con la presencia de Sb, identificado como cervantita (SbO_2) [96-901-1170], en las muestras sometidas a pretratamiento alcalino con KOH y NaOH (Awe & Sandström, 2010). Sin embargo, en el caso de las partículas tratadas en el medio con Na_2S , se identificó otro sólido residual predominante, con la tarjeta [96-900-3460] como estibnita (Sb_2S_3). La formación de este mineral secundario está asociada con las propiedades sulfurantes de Na_2S , que aporta una concentración significativa de azufre a la reacción y afecta la fracción de antimonio en el lixiviado. Esto causa una disminución en la curva de disolución y la

precipitación del semimetal predominante como un sulfuro residual (TAN et al., 2018; Zhu et al., 2024).

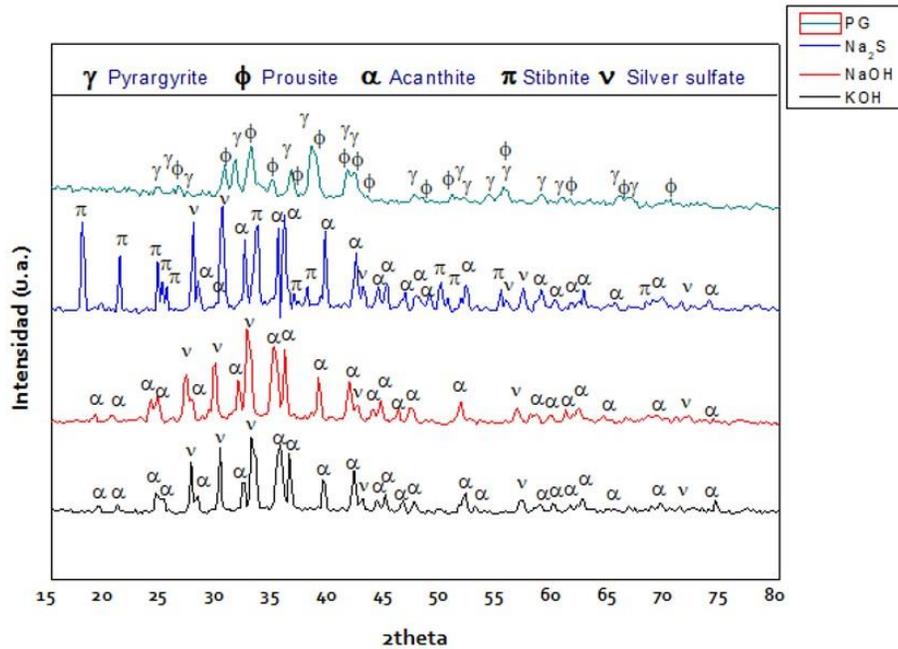


Figura 21. Difractograma de la muestra mineral y los polvos residuales sometidos a pretratamiento alcalino.

Tras la aplicación de la etapa de pretratamiento se realizó la caracterización de los sólidos residuales sometidos al baño alcalino regulado por NaOH a 3 mol L^{-1} y KOH a 3 mol L^{-1} , concentraciones a las que se obtuvo la mayor disolución de los elementos traza. En la figura 22, se observa el análisis multipuntual en red (25 puntos) de la muestra de sulfosales sometidas a los pretratamientos con NaOH (A), KOH (B) y Na_2S (C), respectivamente, donde se observa que para ambos casos la muestra residual está conformada mayoritariamente por compuestos de plata secundarios, cuyas tonalidades grises y oscuras coinciden con la especie acantita (Ag_2S)(Celep, Alp, Paktunç, et al., 2011).

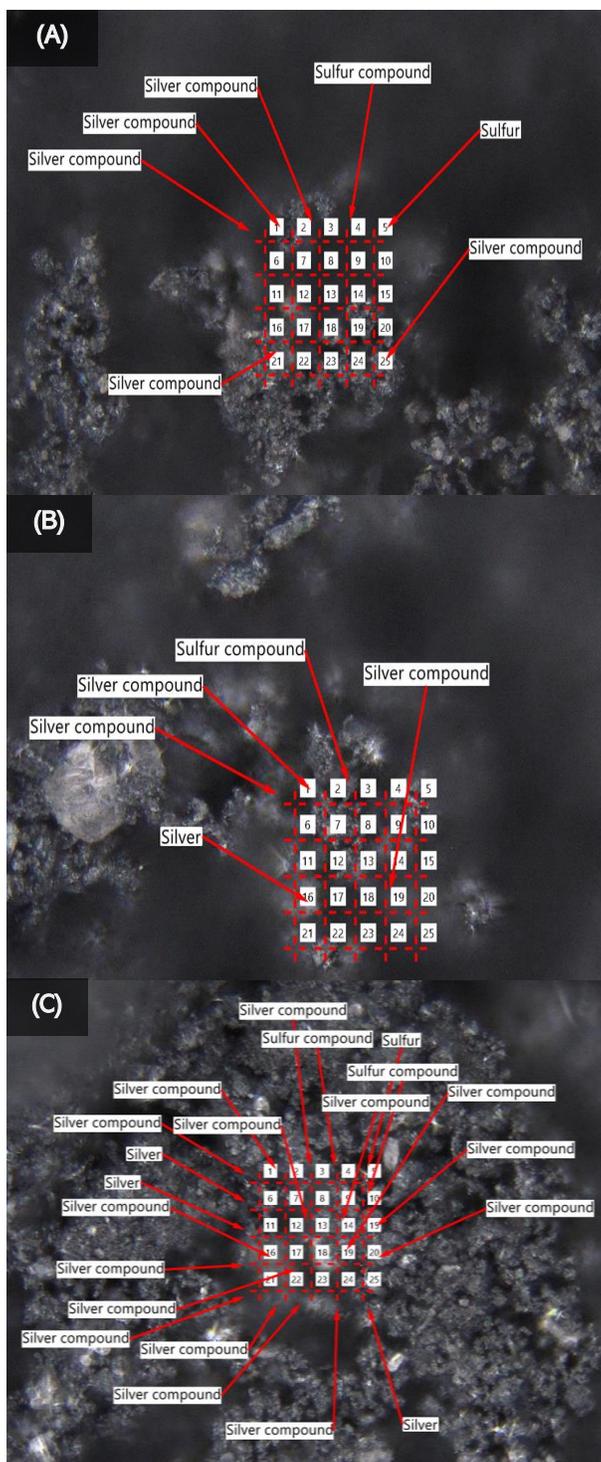


Figura 22. Análisis multipuntual aplicado a los polvos residuales (A) Pretratamiento NaOH (B) Pretratamiento KOH (C) Pretratamiento Na₂S.

El análisis elemental de estos compuestos fue realizado mediante la técnica de LIBS, reportando un contenido promedio de Ag de 68.07 w%, seguido del 24.7 w% de S, lo que coincide con la formación del sulfuro de plata simple y la eliminación del 43.7 w% de Sb y 8.6 w% de As, con respecto a la muestra de sulfosales tratada con la solución de NaOH (ver figura 23A). El análisis de los sólidos residuales obtenidos del pretratamiento regulado con KOH, reporto un contenido de 63.42 w% de Ag y 34.1% w% de S. El contenido de elementos traza se redujo a 0.47 w% de Sb y 0.48 w% As, lo que confirma la eficacia de la solución de KOH como medio de pretratamiento (ver figura 23B). En ambos casos, la presencia de K, Na y O se atribuyen a la formación mínima de óxidos metálicos debido a las condiciones operativas a las que se realizaron las pruebas experimentales y la adición misma de los agentes reguladores (Balamurugan et al., 2023). En el caso de la figura 23C, donde se presentan los sólidos resultantes del pretratamiento con Na_2S , aun se reporta cierto contenido de antimonio y arsénico, debido a la acción sulfidizante del reactivo.

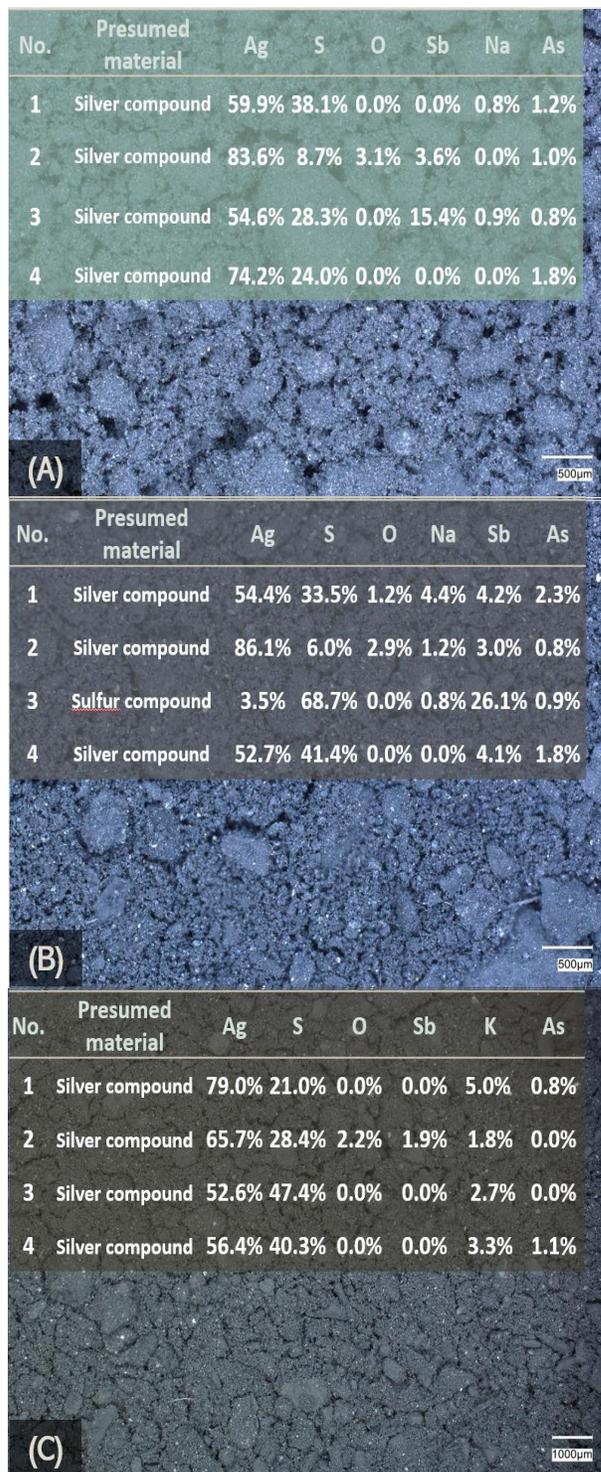
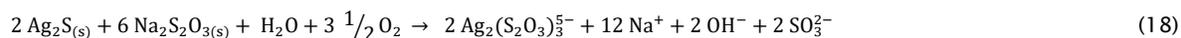
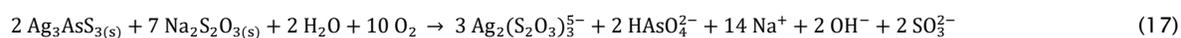
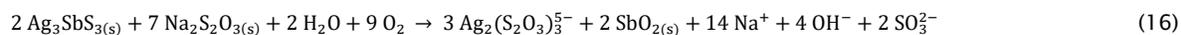


Figura 23. Análisis elemental realizado a los polvos residuales mediante LIBS (A) Pretratamiento NaOH (B) Pretratamiento KOH. (C) Pretratamiento Na₂S.

5.5 Lixiviación de plata con tiosulfato

El ion tiosulfato ha sido utilizado como agente de lixiviado para metales preciosos a partir de diversas muestras que contienen especies nativas, sulfurosas y complejas, como los sulfosales presentes en los residuos mineros y subproductos obtenidos del procesamiento de concentrados polimetálicos. La alta selectividad del tiosulfato para la plata ha permitido su disolución a pesar de la presencia de metales base y semimetales (Aylmore & Muir, 2001; Teja Ruiz et al., 2017; Teja-Ruiz et al., 2017). Por lo tanto, se seleccionó para verificar la efectividad extractiva de los pretratamientos aplicados a la muestra mineral de pirargirita (PG) bajo las siguientes condiciones operacionales: Mineral = 8 g L⁻¹, velocidad de agitación = 670 min⁻¹, [S₂O₃²⁻] = 0.5 mol L⁻¹, diámetro de partícula = 74 micrones, y temperatura = 30°C. Sin embargo, el sistema requiere altas temperaturas para lograr disoluciones significativas, lo que aumenta los costos operacionales (Xu et al., 2017). Por esta razón, se proponen etapas preliminares antes de la lixiviación para eliminar los semimetales que contribuyen a la complejidad estructural de los sulfosales y reducen la disolución de plata. Al considerar la lixiviación de plata de los sulfosales sin ningún pretratamiento, se observa que el requerimiento de oxígeno disuelto en la solución es tres veces mayor en comparación con la lixiviación de plata de la acantita (ver ecuación 18). Además, es necesario aumentar la concentración de tiosulfato disponible para lograr la complejación de la plata (ver ecuaciones 16 y 17).



Los resultados de las pruebas experimentales realizadas en triplicado se presentan en la Figura 24, mostrando una recuperación del 11.4% de plata de la muestra mineral no tratada (PG). Esta tasa de disolución se duplica para los polvos sometidos al proceso de calcinación. A pesar de las altas temperaturas requeridas (750 °C), no se logra una liberación significativa de semimetales. Por lo tanto, es necesario ejecutar completamente el proceso de calcinación

para maximizar la formación de sulfuro y sulfato de plata, facilitando la lixiviación del metal precioso. Sin embargo, esto aumenta considerablemente los costos operacionales (Ballester et al., 2000; Fu et al., 2018).

Para las muestras minerales sometidas a pretratamiento alcalino, la menor recuperación de plata ocurre a partir de los sólidos resultantes del baño alcalino con Na_2S . Este reactivo tiende a generar capas ricas en azufre sobre los sólidos minerales, alterando las condiciones en el medio de lixiviación al secuestrar oxígeno disuelto y desplazándose hacia potenciales reductores—factores que comprometen la estabilidad del tiosulfato como agente de lixiviación (Briones & Lapidus, 1998; Ou et al., 2023; Teja-Ruiz et al., 2020b). Estudios previos han demostrado que el uso de NaOH como regulador de medio alcalino puede lograr una recuperación del 54% a 30°C a partir del sulfosal miargirita (AgSbS_2), que es estructuralmente más simple en comparación con la pirargirita (Ag_3SbS_3) con su sistema cristalino trigonal (Klein & Cornelius Jr, 2018). Las pruebas de lixiviación con tiosulfato realizadas sobre los sólidos residuales del pretratamiento regulado con NaOH reportaron una recuperación del 51% de Ag en solución, lo que representa una tasa de disolución considerable para un sulfosal de mayor complejidad estructural. Finalmente, aplicar un pretratamiento alcalino usando KOH como regulador de medio logra una tasa de disolución de plata del 76.3%. Este regulador crea condiciones alcalinas ideales que previenen la descomposición del tiosulfato en politianatos como tetrionato y sulfito (ver ecuación 18), especialmente cuando se forman capas pasivas.

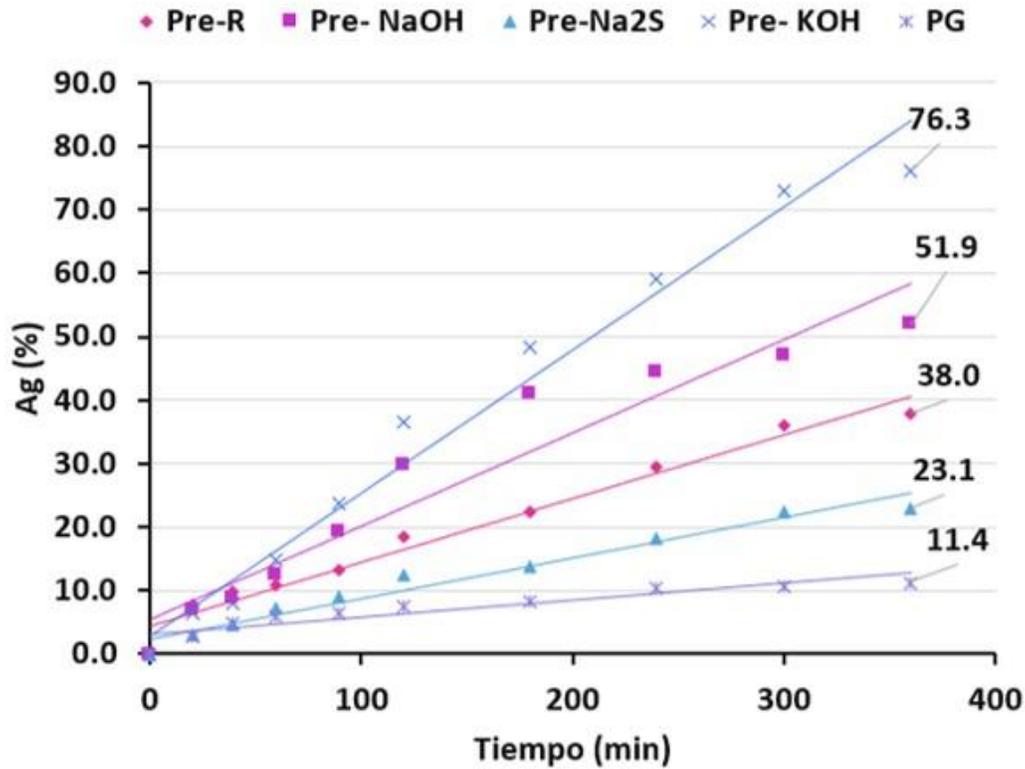


Figura 24. Comparación de la lixiviación de plata en el sistema de tiosulfato a partir de polvos minerales sometidos a diferentes pretratamientos.

VI CONCLUSIONES

La muestra mineral consiste principalmente en un sulfosal de plata identificado como pirargirita, que contiene Sb, un semimetal que es penalizado económicamente en la venta de concentrados multimetálicos. La matriz mineral también está asociada con inclusiones de proustita, un sulfosal de plata que contiene arsénico, un elemento traza potencialmente tóxico que implica la generación de residuos gaseosos y sólidos con alto riesgo ambiental. Estos sulfosales están asociados con minerales de ganga y sulfuros de metales base como cuarzo y galena, lo cual influye en su naturaleza refractaria y requiere una reducción meticulosa del tamaño de partícula para liberar los componentes económicamente valiosos.

Considerando la alta demanda energética de un proceso completo de tostación y la generación de residuos gaseosos tóxicos, el uso de pretratamientos alcalinos representa

una alternativa prometedora para la lixiviación de plata a partir de sulfosales. Estos pretratamientos no solo aseguran la eliminación de semimetales de las muestras minerales, sino que también brindan la oportunidad de controlar, purificar y reciclar los líquidos residuales. No obstante, es necesario un análisis de costos integral para determinar las ventajas de reemplazar este proceso pirometalúrgico por una etapa hidrometalúrgica, la cual evita la generación de residuos ambientalmente significativos.

Aunque todos los sistemas muestran cierta eficacia en la eliminación de semimetales, se obtuvieron mejores resultados en el medio de KOH, sin alterar el contenido de Ag en el mineral. En contraste, en el medio de Na₂S se lograron disoluciones menores de Sb y As, junto con una conversión de plata equivalente al 10.42 % y la formación de minerales secundarios como la estibnita.

El estudio de las fracciones de Sb, As y Ag en solución confirmó que el sistema de ataque alcalino en medio de KOH logra una disolución máxima del 92.02 % de As, un semimetal menor en la muestra de sulfosal, pero con mayor conflicto ambiental y económico. El licor residual de este tratamiento podría manejarse como una solución cargada donde el arsénico concentrado puede precipitar como un subproducto de interés económico. Para el antimonio, se logró una tasa de lixiviación del 64.11 % bajo las siguientes condiciones operativas: Temperatura = 40 °C, concentración mineral = 8 g L⁻¹, velocidad de agitación = 800 min⁻¹, volumen de solución = 0.25 L, tiempo de reacción = 720 min, y [KOH] = 3 mol L⁻¹. Sin embargo, dado que no se observó una recuperación significativa en comparación con la concentración de 2.5 mol L⁻¹, se recomienda este último parámetro para la eliminación de semimetales en la muestra.

Dado que el medio regulado por Na₂S muestra una tendencia hacia la precipitación de sulfuros asociados tanto con los semimetales como con el metal precioso, este medio no fue considerado en los cálculos cinéticos. Asimismo, se descartaron las curvas de disolución de Ag en medios de KOH y NaOH, donde la tasa de lixiviación no supera el 1 %. Para

confirmar la eficiencia del KOH como agente regulador capaz de promover una mayor generación de iones OH^- mediante la degradación de sulfoaniones, se calcularon las constantes de velocidad experimentales y los órdenes de reacción.

Aunque se han alcanzado tasas de disolución de plata superiores al 66 % utilizando el sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{O}_2-\text{NaOH}$ en la lixiviación de sulfosales estructuralmente más simples como la trechmannita y la miargirita, el proceso requiere un rango de temperatura de 40 a 50 °C. La introducción de una etapa previa donde el ataque alcalino es regulado por KOH permitió una recuperación de plata del 76.3 % a temperatura ambiente, además de la formación de acantita como mineral secundario a partir de sulfosales más complejos como la pirargirita y la proustita.

Como trabajo futuro, se propone realizar una caracterización detallada de los licores residuales generados durante la etapa de pretratamiento alcalino-reductor, con el objetivo de identificar las especies químicas presentes y definir rutas adecuadas de remediación y contención, de acuerdo con la normatividad ambiental vigente. Asimismo, se plantea llevar a cabo estudios de bioaccesibilidad para evaluar la fracción potencialmente disponible de arsénico y antimonio en los residuos tratados, lo que permitirá estimar el riesgo toxicológico asociado a su interacción con diferentes organismos vivos y reforzar los criterios de manejo seguro.

Referencias

- Abd Halim, M. H., Mokhtar, N. A. M., Masnan, S. S. K., Talib, N. K., Jusoh, A. F., & Saidin, M. (2023). X-Ray Fluorescence (XRF) analysis of iron ore at ancient Kedah iron smelting site, Sungai Batu archaeological complex, Bujang Valley, Kedah, Malaysia. *Heliyon*, *9*(4), e14850. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14850>
- Abdulfattah, F., Bwala, M. D., Alabi, O. O., Sayyadi, M. G., & Hassan, S. B. (2023). *Characterization and Beneficiation of Nigerian Lithium Ore: An Overview* (pp. 239–246). https://doi.org/10.1007/978-3-031-22761-5_24
- Ahamad, A., Janardhana Raju, N., Madhav, S., Gossel, W., Ram, P., & Wycisk, P. (2021). Potentially toxic elements in soil and road dust around Sonbhadra industrial region, Uttar Pradesh, India: Source apportionment and health risk assessment. *Environmental Research*, *202*, 111685. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111685>
- Alp, I., Celep, O., Paktunç, D., & Thibault, Y. (2014). Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore. *Hydrometallurgy*, *146*, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.007>
- Amara, S., Toulc'Hoat, J., Timperman, L., Biller, A., Galiano, H., Marcel, C., Ledigabel, M., & Anouti, M. (2019). Comparative Study of Alkali-Cation-Based (Li + , Na + , K +) Electrolytes in Acetonitrile and Alkylcarbonates. *ChemPhysChem*, *20*(4), 581–594. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801064>
- Apopei, A. I., Damian, G., Buzgar, N., & Buzatu, A. (2016). Mineralogy and geochemistry of Pb–Sb/As–sulfosalts from Coranda–Hondol ore deposit (Romania) – Conditions of telluride deposition. *Ore Geology Reviews*, *72*, 857–873. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.014>
- Awe, S. A., & Sandström, K. (2010). Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution. *Minerals Engineering*, *23*(15), 1227–1236. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.018>

- Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). THIOSULFATE LEACHING OF GOLD—A REVIEW. In *Minerals Engineering* (Vol. 14, Issue 2).
- Aylmore, M. G., & Staunton, W. P. (2014). Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions – The role of copper, silver and polythionates. *Hydrometallurgy*, *143*, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.12.001>
- Balamurugan, S., Ashika, S. A., & Sana–Fathima, T. K. (2023). Impact of ball milling on the cubic Sb₂O₃ into orthorhombic Sb₂O₃ and SbO₂ materials – Structural and other characterization studies. . *Chemistry of Inorganic Materials*, *1*(100022).
- Baláž, P., & Achimovičová, M. (2006). Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite. *International Journal of Mineral Processing*, *81*(1), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.06.004>
- Balej, J. (1996). Activity Coefficients of Aqueous Solutions of NaOH and KOH in Wide Concentration and Temperature Ranges. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, *61*(11), 1549–1562. <https://doi.org/10.1135/cccc19961549>
- Ballester, A., Verdeja F., L., & Sancho, J. (2000). *Metalurgia Extractiva* (2nd ed., Vol. 1). Síntesis.
- Bateman, A. M. (1975). *Yacimientos minerales de rendimiento económico* (1st ed., Vol. 1). Omega.
- Belov, A. N., Pyatilova, O. V., & Vorobiev, M. I. (2014). Synthesis of Ag/Ag₂S Nanoclusters Resistive Switches for Memory Cells. *Advances in Nanoparticles*, *03*(01), 1–4. <https://doi.org/10.4236/anp.2014.31001>
- Bemthuis, R. H., & Lazarova–Molnar, S. (2025). Towards integrating process mining with agent–based modeling and simulation: State of the art and outlook. *Expert Systems with Applications*, *281*, 127571. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2025.127571>
- Bridge, G. (2004). Contested terrain: Mining and the environment. In *Annual Review of Environment and Resources* (Vol. 29, pp. 205–259). <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.28.011503.163434>

- Briones, R., & Lapidus, G. T. (1998). The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system. In *Hydrometallurgy* (Vol. 50).
- Bruckard, W. J., Sparrow, G. J., & Woodcock, J. T. (1993). Gold and silver extraction from Hellyer lead–zinc flotation middlings using pressure oxidation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*, *33*(1–2), 17–41. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90003-V](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90003-V)
- Bruetz, C., Rousseau, A., Lefèvre, G., & Monteux, C. (2024). Investigation of the use of foams for silver leaching using the thiosulfate–copper(II)–ammonia system in the context of e–waste recycling. *Hydrometallurgy*, *225*, 106279. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106279>
- Burroughs–Gill, C. (1989). *Metalurgia extractiva no ferrosa* (1st ed., Vol. 1). Limusa.
- Canet Miquel, C., & Camprubi i Cano, A. (2006). *Yacimientos Minerales: los tesoros de la tierra*. (1st ed., Vol. 1). Fondo de Cultura Económica de España.
- Capewell, S. G., Hefter, G. T., & May, P. M. (1999). Association constants for the NaSO₄ – ion pair in concentrated cesium chloride solutions. In *Talanta* (Vol. 49).
- Celep, O., Alp, I., & Deveci, H. (2011). Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach. *Hydrometallurgy*, *105*(3–4), 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.005>
- Celep, O., Alp, I., Paktunç, D., & Thibault, Y. (2011). Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, *108*(1–2), 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.005>
- Chacón Chumacero, K. O., Pinedo Álvarez, C., & Rentería Villalobos, M. (2016). Evaluación de elementos traza en agua de río y manantial del área minera de ocampo, Chihuahua, México. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, *32*(4), 375–384. <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.04.01>
- Chryssoulis, S. L., & McMullen, J. (2016). Mineralogical Investigation of Gold Ores. In *Gold Ore Processing: Project Development and Operations* (pp. 57–93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00005-0>

- Cicconi, F., & Lazic, V. (2025). Surface and in-depth characterization of commercial papers by LIBS technique: Parameters and features for their classification, and complementary information from Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 224, 107112. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107112>
- Corkhill, C. L., & Vaughan, D. J. (2009). Arsenopyrite oxidation – A review. In *Applied Geochemistry* (Vol. 24, Issue 12, pp. 2342–2361). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.008>
- Craig, R. J., Vaughan, D. J., & Skinner, B. J. (1996). *Resources of the Earth. Origin, Use, and Environmental Impact* (3rd ed., Vol. 1). Pearson.
- David R. Lide. (2008). *Handbook of Chemistry and Physics* (89th ed., Vol. 1). CRC Press.
- Del Aguila Juárez, P., Lugo de la Fuente, J., & Vaca Paulín, R. (2005). Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencia Ergo Sum*, 12(2), 155–161.
- Delfini, M., Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P., & Piga, L. (2003). *Arsenic leaching by Na₂S to decontaminate tailings coming from colemanite processing q.* www.elsevier.com/locate/mineng
- Distanov, V. E., & Kirdyashkin, A. G. (2002). Effect of Silicon Impurity on the Optical Quality of Proustite Single Crystals Prepared by Stockbarger Growth Using the Accelerated Crucible Rotation Technique. *Inorganic Materials*, 38(9), 865–869. <https://doi.org/10.1023/A:1020036420173>
- Distanov, V. E., Nenashev, B. G., Kirdyashkin, A. G., Serboulenco, M. G., & Benz, K. W. (2002). Proustite single-crystal growth by the Bridgman–Stockbarger method using ACRT. In *Journal of Crystal Growth* (Vol. 235).
- Dittrich, H., Bieniok, A., Brendel, U., Grodzicki, M., & Topa, D. (2007). Sulfosalts – A new class of compound semiconductors for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 515(15 SPEC. ISS.), 5745–5750. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.071>

- Du, T., Vijayakumar, A., & Desai, V. (2004). Effect of hydrogen peroxide on oxidation of copper in CMP slurries containing glycine and Cu ions. *Electrochimica Acta*, *49*(25), 4505–4512. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.008>
- Dunn, J. G., Chamberlain, A. C., & Parker, A. J. (1997). THE RECOVERY OF GOLD FROM REFRACTORY ARSENOPYRITE CONCENTRATES BY PYROLYSIS–OXIDATION. In *Minerals Engineering* (Vol. 10, Issue 9).
- Espiell, F., Roca, A., Cruells, M., & Núñez, C. (1986). Gold and silver recovery by cyanidation of arsenopyrite ore. *Hydrometallurgy*, *16*(2), 141–151. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(86\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90039-3)
- Evans, A. M. (1993). *Ore Geology and Industrial Minerals. An Introduction*. (1st ed., Vol. 1). Wiley–Blackwell Sci. Publ.
- Filippov, L. O., Filippova, I. V., Crumiere, G., Sousa, R., Machado Leite, M., Botelho De Sousa, A., Korbelt, C., & Tripathy, S. (2022). *Separation of lepidolite from hard-rock pegmatite ore via dry processing and flotation*.
- Flett, D. S. (1992). Solution purification. *Hydrometallurgy*, *30*(1–3), 327–344. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90092-E](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90092-E)
- Flores, M. U., Reyes, I. A., Palacios, E. G., Patiño, F., Juárez, J. C., Reyes, M., Teja, A. M., Islas, H., & Gutiérrez, E. J. (2019). Kinetic analysis of the thermal decomposition of a synthetic mercury jarosite. *Minerals*, *9*(4). <https://doi.org/10.3390/min9040200>
- Fu, P., Li, Z., Feng, J., & Bian, Z. (2018). Recovery of gold and iron from cyanide tailings with a combined direct reduction roasting and leaching process. *Metals*, *8*(7). <https://doi.org/10.3390/met8070561>
- Gągor, A., Pawłowski, A., & Pietraszko, A. (2009). Silver transfer in proustite Ag₃AsS₃ at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies. *Journal of Solid State Chemistry*, *182*(3), 451–456. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.005>
- Gavrila, M., Millet, J. P., Mazille, H., Marchandise, D., & Cuntz, J. M. (2000). Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. In *Surface and Coatings Technology* (Vol. 123). www.elsevier.nl/locate/surfcoat

- Ge, X., Sumboja, A., Wu, D., An, T., Li, B., Goh, F. W. T., Hor, T. S. A., Zong, Y., & Liu, Z. (2015). Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catalysis*, *5*(8), 4643–4667. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>
- Gebel, T. (1997). Short review Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. In *Chemico-Biological Interactions* (Vol. 107).
- Grigoriev, V. A., Cheng, D., Hill, C. L., & Weinstock, I. A. (2001). Role of alkali metal cation size in the energy and rate of electron transfer to solvent-separated 1:1 [(M⁺) (acceptor)] (M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺) ion pairs. *Journal of the American Chemical Society*, *123*(22), 5292–5307. <https://doi.org/10.1021/ja010074q>
- Guo, X. Y., Yi, Y., Shi, J., & Tian, Q. H. (2016). Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH–Na₂S alkaline leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, *26*(2), 575–580. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64118-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64118-3)
- Habashi, F. (2006). *Textbook of Hydrometallurgy: Metallurgie Extractive* (2nd ed., Vol. 1). Saint-foy.
- Han, Z., Zheng, J., Kong, F., Tao, S., & Qian, B. (2021). One dimensional SbO₂/Sb₂O₃@NC microrod as anode for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Nano Select*, *2*(2), 425–432. <https://doi.org/10.1002/nano.202000092>
- Hausmann, J. N., Traynor, B., Myers, R. J., Driess, M., & Menezes, P. W. (2021). The pH of Aqueous NaOH/KOH Solutions: A Critical and Non-trivial Parameter for Electrocatalysis. *ACS Energy Letters*, *6*(10), 3567–3571. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.1c01693>
- He, N., Meng, X., Hu, L., Shen, L., Davaasambuu, S., & Zhao, H. (2025). Comparative mineralogical characterization of REEs ore samples from the Mushgai Khudag and Lugiin Gol deposits, Mongolia. *Geochemistry*, *85*(1), 126223. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2024.126223>

- Hongxin, Q., Xiaohao, S., Bozeng, W., Xinquian, S., Mingzhen, H., & Youming, Y. (2024). Study on the influence of active oxygen on the natural oxidation of arsenopyrite under different temperature conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *487*(135420).
- Hughes, M. N. (1985). Biochemistry of the essential trace elements. *Trends in Biotechnology*, *3*(5), 131. [https://doi.org/10.1016/0167-7799\(85\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0167-7799(85)90131-3)
- Jia, X., Cai, J., Su, C., Xu, X., Ma, Y., Shen, P., & Liu, D. (2023). Effect of oxygen and sodium sulfide on flotation of cuprite and its modification mechanism. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *33*(4), 1233-1243.
- Jin, W., Du, H., Zheng, S., Xu, H., & Zhang, Y. (2010). Comparison of the oxygen reduction reaction between NaOH and KOH solutions on a Pt electrode: The electrolyte-dependent effect. *Journal of Physical Chemistry B*, *114*(19), 6542-6548. <https://doi.org/10.1021/jp102367u>
- Joan Carles Melgarejo, Joaquín A. Proenza, Salvador Galí, & Xavier Llovet. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, *62*, 1-23.
- Juárez Tapia, J. C., Cardona, F. P., Vallmajor, A. R., Teja Ruiz, A. M., Reyes Domínguez, I. A., Pérez, M. R., Labra, M. P., & Flores Guerrero, M. U. (2018a). Determination of dissolution rates of Ag contained in metallurgical²-and mining residues in the S₂O₃-O₂-Cu²⁺ system: Kinetic analysis. *Minerals*, *8*(7). <https://doi.org/10.3390/min8070309>
- Juárez Tapia, J. C., Cardona, F. P., Vallmajor, A. R., Teja Ruiz, A. M., Reyes Domínguez, I. A., Pérez, M. R., Labra, M. P., & Flores Guerrero, M. U. (2018b). Determination of dissolution rates of Ag contained in metallurgical²-and mining residues in the S₂O₃-O₂-Cu²⁺ system: Kinetic analysis. *Minerals*, *8*(7). <https://doi.org/10.3390/min8070309>
- Karunadasa, K. S. P., Manoratne, C. H., Pitawala, H. M. T. G. A., & Rajapakse, R. M. G. (2019). Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-

- situ high-temperature X-ray powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 134, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023>
- KHALID, M., & LARACHI, F. (2018). Impact of silver sulphides on gold cyanidation with polymetal sulphides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 28(3), 542–555. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64687-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64687-4)
- Kharbish, S. (2017). Spectral-structural characteristics of the extremely scarce silver arsenic sulfosalts, proustite, smithite, trechmannite and xanthoconite: μ -Raman spectroscopy evidence. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 177, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.038>
- Klein, C., & Cornelius Jr, S. (2018). *Manual de mineralogía*. (1st ed., Vol. 2). Reverté.
- Kolb, D. (1978). Acids and Bases. *Journal of Chemical Education*, 55(7), 459–468 DOI: 10.1021/ed055p459
- Lan, B., Wang, Y., Wang, X., Zhou, X., Kang, Y., & Li, L. (2016). Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate. *Chemical Engineering Journal*, 292, 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.019>
- Lehmann, M. N., Dunn, J. G., & Parker, A. J. (2000). *AN EVALUATION OF PRETREATMENTS TO INCREASE GOLD RECOVERY FROM A REFRACTORY ORE CONTAINING ARSENOPYRITE AND PYRRHOTITE* (Vol. 13, Issue 1).
- Li, M., Behrens, H., Meyer, M., Holtz, F., Benne, D., Nowak, M., & Francè, F. (2001). The effect of alkali ionic radius, temperature, and pressure on the χ / solubility of water in MAISi O melts. In *Chemical Geology* (Vol. 174). www.elsevier.com/locate/chemgeo
- Lin, X., Yang, J., Lin, J., Dai, P., Huang, Y., & Che, C. (2025). A study of multi-dimensional defect size estimation of metal materials using LIBS spectral characterization. *Optics and Lasers in Engineering*, 189, 108951. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2025.108951>
- Lindsay, M. B. J., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157–177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>

- Liu, Y., Liu, A., Liu, S., & Kang, Y. (2022). Nano-scale mechanical properties of constituent minerals in shales investigated by combined nanoindentation statistical analyses and SEM-EDS-XRD techniques. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 159, 105187. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2022.105187>
- López Aburto, V. M. (2024, October 7). *Facultad de Ingeniería, UNAM*. Manual Para La Selección de Métodos de Explotación de Minas.
- Maeaba, W., Singh, P., & Prasad, S. (2025). Determination of microelements profile in fruits from the Solomon Islands. *Journal of Food Composition and Analysis*, 141, 107284. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.107284>
- María Luisa Rojas Cervantes, E. O. C. M. J. del P. Á. Rey. (2024). *Elementos metálicos y sus principales compuestos* (1st ed., Vol. 1). UNED UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION A DISTANCIA.
- Martín, R. P., Miguel, P. L., Julio, C. J. T., Aislinn, M. T. R., Francisco, P. C., Mizraim, U. F. G., & Iván, A. R. D. (2016). Characterization of a Mineral of the District of Zimapan, Mina Concordia, Hidalgo, for the Viability of the Recovery of Tungsten. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016* (pp. 547-554). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48210-1_68
- Mesa Espitia, S. L., & Lapidus, G. T. (2015). Pretreatment of a refractory arsenopyritic gold ore using hydroxyl ion. *Hydrometallurgy*, 153, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.02.013>
- Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 164, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003>
- MORENO TOVAR, R., TÉLLEZ HERNÁNDEZ, J., & MONROY FERNÁNDEZ, M. G. (2012). Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(3).

- Nolasco, M. C., Rodríguez, I., Vilasó, J. E., Flores, M. U., Pandiyan, T., Gutiérrez, E. J., Aguilar, J., Reyes, M., & Reyes, I. A. (2025). Selective extraction of silver from jarosite residues produced in the zinc hydrometallurgical process using thiourea under acidic conditions: Kinetic analysis and leaching optimization. *Hydrometallurgy*, *231*, 106396. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106396>
- Ntumba Malenga, E., Mulaba-Bafubiandi, A. F., & Nheta, W. (2015). Alkaline leaching of nickel bearing ammonium jarosite precipitate using KOH, NaOH and NH₄OH in the presence of EDTA and Na₂S. *Hydrometallurgy*, *155*, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.004>
- Ofori-Sarpong, G., Osseo-Asare, K., & Tien, M. (2011). Fungal pretreatment of sulfides in refractory gold ores. *Minerals Engineering*, *24*(6), 499–504. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.020>
- Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon. *Hydrometallurgy*, *152*, 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.015>
- Ostrooumov, M. (2009). *Mineralogía Analítica Avanzada* (1st ed., Vol. 1). Sociedad Mexicana de Mineralogía.
- Ou, Y., Yang, Y., Wang, L., Gao, W., Li, K., Zhang, Y., Li, Q., & Jiang, T. (2023). Process Mechanism for Production of Green Lixiviant Thiosulfate at Atmospheric Pressure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *11*(28), 10471–10481. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01970>
- Owusu, C., Agorhom, E. A., Fosu, S., & Budu-Arthur, E. (2020). Adsorption studies of sulphidic refractory gold ore. *Powder Technology*, *375*, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.07.063>
- Padilla, R., & Ruiz, M. C. (2015a). BEHAVIOR OF ARSENIC, ANTIMONY AND BISMUTH AT ROASTING TEMPERATURES. In *The Minerals, Metals and Materials Society* (Vol. 1, pp. 43–50). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48245-3_6.

- Padilla, R., & Ruiz, M. C. (2015b). *BEHAVIOR OF ARSENIC, ANTIMONY AND BISMUTH AT ROASTING TEMPERATURES*.
- Palma-Lara, I., Martínez-Castillo, M., Quintana-Pérez, J. C., Arellano-Mendoza, M. G., Tamay-Cach, F., Valenzuela-Limón, O. L., García-Montalvo, E. A., & Hernández-Zavala, A. (2020). Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers. In *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Vol. 110). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.104539>
- Patiño, F., Viñals, J., Roca, A., & Núñez, C. (1994). Alkaline decomposition-cyanidation kinetics of argentinian plumbojarosite. *Hydrometallurgy*, *34*(3), 279-291. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90066-3)
- Pereira, M. J., Lima, M. M. F., & Lima, R. M. F. (2014). Calcination and characterisation studies of a Brazilian manganese ore tailing. *International Journal of Mineral Processing*, *131*, 26-30. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.08.003>
- Ramírez, G., & Portilla, U. (2003). *LOS DELIRIOS: UN YACIMIENTO HIDROTERMAL DE ORO Y PLATA EN LA REGIÓN DE VETAS, SANTANDER (COLOMBIA)* (Vol. 25, Issue 40).
- Reyes, I. A., Flores, M., Palacios, E. G., Islas, H., Juárez, J. C., Reyes, M., Teja, A. M., & Pérez, C. A. (2020). Kinetics of the thermal decomposition of rhodochrosite. *Minerals*, *11*(1), 1-13. <https://doi.org/10.3390/min11010034>
- Sbs, A., Su, H., Xie, Y., Wan, S., Li, B., & Qian, Y. (1999). A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline CuSbS and 2. In *Solid State Ionics* (Vol. 123).
- Serajuddin, A. T. M., Sheen, P.-C., & Augustine, M. A. (1987). Common ion effect on solubility and dissolution rate of the sodium salt of an organic acid. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *39*(8), 587-591. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1987.tb03434.x>
- Servicio Geológico Mexicano. (2017, March 22). *Yacimientos Minerales en México*. https://www.sgm.gob.mx/web/museoVirtual/aplicaciones_geologicas/yacimientos-minerales-en-mexico.html.

- Servicio Geológico Mexicano. (2023). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2023*. Chrome-
Extension://Efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/Https://Www.Sgm.Gob.Mx/Productos/Pdf/Anuario_2022_Edicion_2023.Pdf.
- Shu, L., Ng, J. C., Tang, W., Zhao, Y., Sun, L., & Zhang, H. (2021). Assessment methodology applied to arsenic pollution in lake sediments combining static and dynamic processes. *Chemosphere*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130260>
- Silva, E. M., Vriesde, E., Druiventak, A., Veiga, M., & De Tomi, G. (2025). Production of cement-tailings bricks with artisanal gold mining waste. *Cleaner Waste Systems*, 11, 100269. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2025.100269>
- Smith-Schmitz, S. E., & Appold, M. S. (2021). Determination of fluorine concentrations in mineralizing fluids of the Hansonburg, New Mexico Ba-F-Pb district via SEM-EDS analysis of fluid inclusion decrepitates. *Journal of Geochemical Exploration*, 230, 106861. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106861>
- Soto-Vázquez, R. (2025). Life-cycle assessment in mining and mineral processing: A bibliometric overview. *Green and Smart Mining Engineering*, 2(1), 73-83. <https://doi.org/10.1016/j.gsme.2025.02.001>
- Sugiura, Y., Saito, Y., Endo, T., & Makita, Y. (2019). Effect of the Ionic Radius of Alkali Metal Ions on Octacalcium Phosphate Formation via Different Substitution Modes. *Crystal Growth and Design*, 19(7), 4162-4171. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00656>
- Sundar, S., & Chakravarty, J. (2010). Antimony toxicity. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 7, Issue 12, pp. 4267-4277). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijerph7124267>
- Tamayo, J. A., Ramírez-Sánchez, C., & Calderón, J. A. (2024). Effect of ammoniacal thiosulfate solution composition on the gold dissolution rate: An electrochemical study. *Electrochimica Acta*, 145359. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145359>

- Tambal, A., Suliman, A., Ibrahim, A., Mohamed, E., & Kabashi, M. (2023). Study of the effects of roasting and sodium thiosulfate on the extraction of silver from Volcanic Massive Sulfide ore. . *Results in Chemistry*, 5(100829).
- TAN, C., LI, L., ZHONG, D. peng, WANG, H., & LI, K. zhai. (2018). Separation of arsenic and antimony from dust with high content of arsenic by a selective sulfidation roasting process using sulfur. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 28(5), 1027–1035. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64740-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64740-5)
- Teja Ruiz, A. M., Juárez Tapia, J. C., Reyes Domínguez, I. A., Hernández Cruz, L. E., Pérez, M. R., Cardona, F. P., & Flores Guerrero, M. U. (2017). Kinetic study of Ag leaching from arsenic sulfosalts in the $S_2O_3^{2-}-O_2-NaOH$ system. *Metals*, 7(10). <https://doi.org/10.3390/met7100411>
- Teja-Ruiz, A. M., Juárez-Tapia, J. C., Hernández-Cruz, L. E., Reyes-Pérez, M., Patiño-Cardona, F., Reyes-Dominguez, I. A., Flores-Guerrero, M. U., & Palacios-Beas, E. G. (2017). Influence of temperature on the formation of ag complexed in a $S_2O_3^{2-}-O_2$ system. *Minerals*, 7(2). <https://doi.org/10.3390/min7020016>
- Teja-Ruiz, A. M., Juárez-Tapia, J. C., Hernández-Ortiz, O. J., Reyes-Domínguez, I. A., Cisneros-Flores, G., Martínez-Soto, J., Flores-Guerrero, U. M., & Palacios Beas, E. G. (2025). Alkaline-reductive pretreatment proposal for the removal of economically burdened semimetals from silver sulfosalts. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 361). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131243>
- Teja-Ruiz, A. M., Reyes-Domínguez, I. A., Acevedo-Sandoval, O. A., Palacios-Beas, E. G., Flores-Guerrero, M. U., Pérez-Labra, M., & Juárez-Tapia, J. C. (2020a). Silver leaching from miargyrite ($AgSbS_2$) sulfosalt in the system $S_2O_3^{2-}-Ca(OH)_2$: Kinetic analysis and experimental design approach. *Hydrometallurgy*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105456>
- Teja-Ruiz, A. M., Reyes-Domínguez, I. A., Acevedo-Sandoval, O. A., Palacios-Beas, E. G., Flores-Guerrero, M. U., Pérez-Labra, M., & Juárez-Tapia, J. C. (2020b). Silver leaching from miargyrite ($AgSbS_2$) sulfosalt in the system $S_2O_3^{2-}-Ca(OH)_2$: Kinetic analysis and

- experimental design approach. *Hydrometallurgy*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105456>
- Tian, Q., Chen, B., Chen, Y., Ma, L., & Shi, X. (2011). Roasting and leaching behaviour of spodumene in sulphuric acid Process. *Chinese Journal of Rare Metals*, 35, 118–123.
- Tongamp, W., Takasaki, Y., & Shibayama, A. (2010). Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS–NaOH media. *Hydrometallurgy*, 101(1–2), 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.020>
- Valeeva, A. A., Sadovnikov, S. I., & Gusev, A. I. (2022). Polymorphic Phase Transformations in Nanocrystalline Ag₂S Silver Sulfide in a Wide Temperature Interval and Influence of Nanostructured Ag₂S on the Interface Formation in Ag₂S/ZnS Heteronanostructure. *Nanomaterials*, 12(10), 1668. <https://doi.org/10.3390/nano12101668>
- White, W. M. (2020). *Geochemistry* (2nd ed., Vol. 1). Wiley. Geochemical Society/European Association of Geochemistry.
- World Health Organization. (2024, September 13). *Arsenic*. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.
- Wu, G., Jiang, T., Wang, Y., Du, C., Ju, N., Wang, Z., Wang, L., Chen, S., Zhang, X., & Sun H. (2025). High capacity adsorption of antimony by hollow Co–MnO₂ and its consequential utilization in SbO₂--based aqueous batteries. *Separation and Purification Technology*, 352(128077).
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution. In *Metals* (Vol. 7, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/met7060222>
- Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Jiang, T., Liu, S., & Li, G. (2016). The development of an environmentally friendly leaching process of a high C, As and Sb bearing sulfide gold concentrate. *Minerals Engineering*, 89, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.011>

- Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Li, G., & Jiang, T. (2014). Fluidized roasting–stage leaching of a silver and gold bearing polymetallic sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*, *147–148*, 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.017>
- Yang, R., Hu, X., Zi, F., Li, X., Chen, S., Zhao, L., Li, W., & Zeng, Y. (2024). Effects of arsenopyrite oxidation on gold dissolution in a copper(II)–ethylenediamine–thiosulfate solution. *Journal of Water Process Engineering*, *63*(105461).
- Yang, W., Wang, Q., Wang, Y., Long, T., & Deng, S. (2024a). Effects of pyrite, quartz and sodium sulfite on roasting of a refractory sulfide concentrate and gold, silver, copper leaching during cyanidation. *Hydrometallurgy*, *226*(106306).
- Yang, W., Wang, Q., Wang, Y., Long, T., & Deng, S. (2024b). Effects of pyrite, quartz and sodium sulfite on roasting of a refractory sulfide concentrate and gold, silver, copper leaching during cyanidation. *Hydrometallurgy*, *226*, 106306. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106306>
- Yıldız, T. D. (2024). Considering the development levels of countries, contributions of mineral recovery from mining tailings and urban mining wastes to sustainability criteria – A review. *Resources Policy*, *99*, 105399. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2024.105399>
- Yu, H., Liu, W., Wang, X., & Wang, F. (2018). Promoting the interfacial H₂–evolution reaction of metallic Ag by Ag₂S cocatalyst: A case study of TiO₂/Ag–Ag₂S photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *225*, 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.026>
- Zailan, S. N., Mahmed, N., Bouaissi, A., Mubarakah, Z. R., Norizan, M. N., Mohamad, I. S., Yudasari, N., & Shirajuddin, S. S. M. (2025). Adsorption efficiency and photocatalytic activity of silver sulphide–activated carbon (Ag₂S–AC) composites. *Inorganic Chemistry Communications*, *171*, 113633. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113633>
- Zhang, L., Guo, X. yi, Tian, Q. hua, & Qin, H. (2021). Selective removal of arsenic from high arsenic dust in the NaOH–S system and leaching behavior of lead, antimony, zinc and tin. *Hydrometallurgy*, *202*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105607>

- Zhang, L., Jiang, T., Guo, X., Tian, Q., Zhong, S., Dong, L., Qin, H., Liu, Z., & Makuza, B. (2023). Sustainable processing of gold cyanide tailings: Reduction roasting, mechanical activation, non-cyanide leaching, and magnetic separation. *Hydrometallurgy*, *217*, 106028. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106028>
- Zhang, M., Xiong, Y., Sun, H., Xiao, T., Xiao, E., Sun, X., Li, B., & Sun, W. (2024). Selective pressure of arsenic and antimony co-contamination on microbial community in alkaline sediments. *Journal of Hazardous Materials*, *464*(132948).
- Zhao, R., Zhou, J., Liu, X., Li, R., & Tang, Q. (2014). A new solvothermal route to crystalline proustite Ag_3AsS_3 with photocatalytic properties. *Inorganic Chemistry Communications*, *46*, 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.04.031>
- Zhao, Y., Zhu, G., & Cheng, Z. (2010). Thermal analysis and kinetic modeling of manganese oxide ore reduction using biomass straw as reductant. *Hydrometallurgy*, *105*(1–2), 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.004>
- Zhou, H., Sun, X., Wu, Z., Yang, T., Li, D., Ren, Y., Liu, Q., Zhu, K., & Yu, H. (2018). Mineralogy of Bi-sulfosalts and tellurides from the Yaoan gold deposit, southwest China: Metallogenic implications. *Ore Geology Reviews*, *98*, 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.05.004>
- Zhu, J., Wang, G., Xiang, H., Wang, C., Zeng, X., Lu, P., Zhang, J., Chen, J., & Wang, R. (2024). Eliminating arsenic impurities from high-purity antimony trioxide through potassium sulfide co-precipitation. *Separation and Purification Technology*, 333–125920.