MINERALES MANGANO-ARGENTIFEROS OXIDADOS, SU GENESIS Y BENEFICIO METALURGICO

POR RAFAEL ORTIZ MENA, M. S. G. M.

INTRODUCCION

Con frecuencia la plata y el manganeso se encuentran asociados en algunos minerales, los que con pocas excepciones son marcadamente refractarios a los métodos ordinarios de beneficio, exceptuando a los procesos pirometalúrgicos. Cuando dichos minerales son ricos en plata, no hay inconveniente en beneficiarlos por fundición, y de hecho es mucho el mineral de este tipo que se vende a diversas fundiciones, en las que es muy apreciado por sus cualidades como fundente; sin embargo, Johnson & Caldecott[1], Rose[2] y otros, han hecho notar la tendencia de los óxidos y silicatos de manganeso, para acarrear plata a la escoria.

En los casos en que el mineral mixto de plata y manganeso es pobre, y no paga sus gastos de fundición, se le ha venido beneficiando con muy baja eficiencia, o bien no se le beneficia, razón esta última a la que se debe que varias regiones mineras del país, abandonen grandes tonelajes de mineral de relativa alta ley, por no haber podido beneficiarlo.

A lo que parece, el problema de los minerales de plata manganesíferos, fué observado por primera vez por Goodale[3], desde fines del siglo pasado, cuando aplicó el proceso de pan-amalgamación en Tombstone, Arizona. El mismo tipo de minerales parece haber sido también, el que obligó a que se desarrollara el método especial de clorinación de Hauch[4] para los minerales de Nagyag y Offenbanya, en Hungria. No fué sino hasta 1908

cuando Linton[5] y después Hamilton[6] en 1909, se dieron cuenta de la verdadera naturaleza del problema, al estudiar la cianuración de minerales mangano-argentíferos, proponiendo tratamientos preliminares que habrían de permitir una recuperación mayor de los valores.

En general, todo mineral manganesífero con ley de plata, se puede suponer formado de dos partes: una dócil al beneficio y la otra refractaria a los diversos tratamientos. La experiencia ha demostrado que la parte rebelde del mineral, está constituída por los óxidos del manganeso, principalmente por el bióxido, en tanto que cuando el manganeso está combinado como silicato o carbonato, que es lo más general, la plata no presenta dificultades para su extracción.

El comportamiento anterior, indica desde luego, que la especie mineralógica en la cual la plata se presenta, es diferente en los silicatos y carbonatos de manganeso, así como para los óxidos, y puesto que los segundos derivan de los primeros, se puede deducir que la especie refractaria de la plata, no estuvo presente en el mineral cuando se depositó originalmente, viniendo solo a formarse cuando dicho mineral primario fué alterado, con el concurso de los agentes adecuados, dando origen a los óxidos.

Según lo anterior, la marcha lógica que se debe seguir para estudiar los minerales mangano-argentíferos, es: primero determinar la naturaleza del mineral de plata que se presenta con los óxidos del manganeso en los minerales rebeldes, y después, la secuela que los minerales originales siguieron, hasta ser convertidos en óxidos, conocido ésto, se puede estudiar el beneficio apropiado de dichos minerales.

PRIMERA PARTE

NATURALEZA DEL MINERAL REFRACTARIO

Es muy frecuente suponer que la plata se encuentra como cloruro y aun generalizando, como halogenuro, en minerales mangano-argentíferos oxidados. Esto está muy lejos de la realidad, pues los halogenuros de plata son de naturaleza dócil para el beneficio, dándose por otra parte, casos en que a pesar de reportarse a la plata como cloruro, hubo necesidad de recomendar para el beneficio del mineral, un tostado clorurante con el objeto de lograr aumento en las extracciones; esto demuestra que, si bien una parte de la plata puede estar como cloruro, no llega sin embargo, a constituir la parte predominante en el total.

En otros casos, se reporta a la plata como presente en una forma "irrecognocible"[7], y en realidad, debido a la asociación tan íntima del metal con una proporción muy grande de óxidos superiores del manganeso, la especie argentífera no puede ser aislada para su identificación, como lo son las demás variedades mineralógicas de ese metal, por lo que se necesita recurrir a métodos indirectos para fijar una composición a ese cuerpo.

De los métodos indirectos posibles, la solubilidad del componente refractario de minerales naturales, comparada con la solubilidad correspondiente a muestras preparadas artificialmente, es sencilla, y ya Coghill, Clevenger-Caron y otros, dan suficientes datos al respecto. Los datos obtenidos por Clevenger-Caron[8] para mineral de la mina Gedang Ilir, de Sumatra, se compendian en la tabla (1).

Para poder interpretar los datos de la tabla (1) en relación con la solubilidad de algunos compuestos de plata en los disolventes más comúnmente usados, puede consultarse la tabla

(2) en la que se exponen los valores relativos a dicha solubilidad.

La gran extracción de plata que puede obtenerse del mineral refractario, en soluciones de cloruro de sodio y de hiposulfito, sugiere que el compuesto podría ser AgCl, pero las mismas prácticas experimentales demuestran lo contrario, dado que según se expone en la tabla (1), la solubilidad del mineral en amoníaco es muy baja. Coghill[9] después de tratar el mineral con ácido sulfuroso para disolver al manganeso, encontró para una muestra de Guanaceví, que sólo 21% de la plata contenida en el residuo era soluble en amoníaco, y con mineral de Tetela de Ocampo, independientemente de que se eliminen los óxidos de manganeso con uno u otro reactivo, la plata prácticamente es insoluble en amoníaco. Todo esto indica, que el mineral argentífero no es el halogenuro supuesto, pues, como se sabe, el amoníaco es el disolvente ideal para el cloruro de plata.

De las pruebas efectuadas con hiposulfito, (véase la tabla 1) la primera se logró reduciendo el mineral con hidrógeno (zinc más ácido) y disolviendo después el manganeso en ácido sulfúrico y oxalato, en tanto que en la segunda, se procedió desde luego a la disolución del manganeso. La primera prueba dió 35.5% de plata soluble y la segunda 92.5% de extracción; indicando que la plata no se halla al estado metálico, sino más bien como óxido, ya que la reducción de dicho óxido por el hidrógeno, daría plata metálica no soluble en hiposulfito, lo que está de acuerdo con los resultados.

Sin embargo, se hace notar de manera muy especial que la existencia de plata como óxido, implicaría que el metal del residuo fuera soluble en soluciones ácidas, como lo son los óxidos de plata y el peróxido, no obstante, hay aquí una contradicción, que las experiencias efectuadas demuestran lo contrario, pues el compuesto argentífero es insoluble en los ácidos y por lo mismo no puede ser ninguno de esos óxidos.

TABLA 1

Solubilidad del mineral de Gedang Ilir, Sumatra según Clevenger - Caron

Finura mallas	MnO_2 %	Disolvente para MnO_2	Plata gm / t.	Disolvente usado para la plata	Ag dis. %	OBSERVACIONES
— 200	29.62	H_2SO_4 dil. y oxalato.	3 060	H_2SO_4 1.5 a la ebullición.	Huellas	
— 200	29.62	idem	3 060	HNO_3 1.10 ebull.	Nada	
— 200	29.62	idem	3 060	HNO_3 conc. ebull.	Nada	
— 200	29.62	idem	3 060	NH_4OH conc.	9.7	Sol. renovada 2 veces en tres días.
— 200	29.62	idem	3 060	NaCl, sol. conc.	95.5	En caliente.
— 200	29.62	idem	3 060	$Na_2S_2O_3$ conc.	35.5	A la ebull. Antes de eliminar manganeso, se redujo con H.
— 120	12.70	idem	2 810	$Na_2S_2O_3$ al 2.5%	92.5	Molido 1 hora en molino de porcelana.
— 48	18.00	Solución de SO_2	3 851	KCN al 0.235%	96.5	Molido 2 horas en molino de porcelana.

TABLA 2

Solubilidad de algunos compuestos de plata

AgCl	Insoluble en agua; fácilmente soluble en: hidróxido de amonio, solución de cloruro de sodio, hipolsulfito, cianuro y mecurio.
Ag	Fácilmente soluble en: ácido nítrico diluído y concentrado, ácido sulfúrico conc., mercurio, y en presencia de óxigeno, fácilmente soluble en cianuro y en hidróxido de amonio, insoluble en hiposulfitos alcalinos.
Ag_4O	Insoluble en agua y en hidróxido de amonio; con los ácidos se descompone en plata y Ag_2O.
Ag_2O	0.00215 gramos, se disuelven en 100 partes de agua a 20°C; fácilmente soluble en: ácidos, hidróxido de amonio, cianuro, hiposulfito, solución de cloruro de sodio, y cuando se le tritura en el seno de mercurio, se disuelve en éste.
Ag_2O_2	En agua, es insoluble en frío, descomponiéndose al calentar; fácilmente soluble en: ácidos sulfúrico y nítrico, y en hidróxido de amonio.
Ag_4O_3	Según Baeyer-Villiger, se forma sólo en solución alcalina.

La otra serie de experiencias efectuadas por los autores ya mencionados, consistieron en la preparación de muestras sintéticas. Los resultados de Coghill[10], logrados mezclando plata finamente dividida con mineral procedente de Hostotipaquillo, Jalisco, se ilustran en la tabla (3). El procedimiento experimental fué como sigue: se agregó al mineral plata finamente dividida, obtenida por reducción de una solución amoniacal de nitrato de plata, y se mezcló perfectamente por molienda de varias horas en un molino; después de ésto, se disolvió el manganeso en una solución de ácido sulfuroso, procediéndose al estudio de la solubilidad de la plata. Para comparación, en la misma tabla (3) se dan los valores de extracción para el mineral, sin que hubiera sufrido ningún tratamiento preliminar, excepto la molienda y disolución del manganeso en solución de ácido sulfuroso. El comportamiento de la plata precipitada y

adicionada al mineral, es en todo similar a la contenida en éste, y Coghill concluye creyendo que la plata en los minerales mangano-argentíferos oxidados rebeldes al tratamiento, está como plata precipitada o "cemento" de plata como también se le conoce. Sin embargo, conviene hacer notar a este respecto, que la plata precipitada es perfectamente soluble en ácido nítrico diluído en concentración 1:10, y el ataque del mineral con ácido nítrico al 10% y durante 45 minutos, sólo da 66.7% de plata soluble. Nuevamente, recordemos que la plata metálica es insoluble en soluciones de hiposulfitos alcalinos, siendo notable que en el mineral a que se alude, la extracción de plata con hiposulfitos, es bastante elevada.

TABLA 3

Solubilidad del mineral de Jalisco, según Coghill (disolución del manganeso en ácido sulfuroso)

Agregado mgm de Ag	DISOLVENTE EMPLEADO	Agitación horas	Extracción %
Testigo	Hiposulfito de sodio al 3%	16	40.7
25	" " " " 3%	16	45.0
Testigo	Sol. extra, hiposulf. 3% $CuSO_4$ 1%	16	97.8
25	" " " " " "	16	80.0
Testigo	$CuSO_4$ 3%, NaCl 3%, después NH_4OH	8	76.8
25	" " " " " "	8	89.0
Testigo	KCN al 1.5%	1	96.3
25	" " "	5	85.0
Testigo	Amalgamación	2	80.7
25	"	2	90.0
Testigo	$Fe_2(SO_4)_3$ 3%, H_2SO_4 .5%, en frío	10	11.1
25	" " " " " " "	10	46.3

La serie de síntesis realizadas por Clevenger-Caron[11], consistieron en la preparación de muestras artificiales, mezclando

plata finamente dividida, obtenida al reducir una solución amoniacal de nitrato de plata por el agua oxigenada con bióxido de manganeso, preparado por medio de ácido nítrico y clorato de potasio. El comportamiento de esta serie de muestras sintéticas, se resume en la tabla (4).

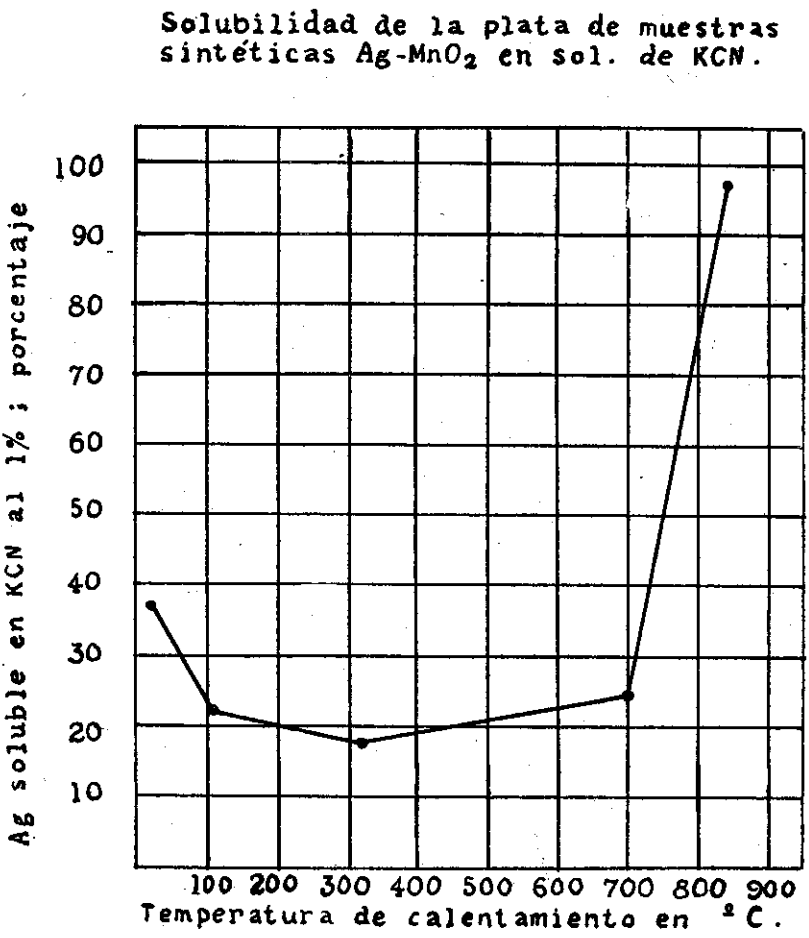


Fig. 1.

Según los datos obtenidos, por mezcla de plata finamente dividida con peróxido de manganeso húmedo, se obtiene una insolubilización de la plata en ácidos nítrico y sulfúrico diluidos, así como en solución de cianuro alcalino; calentando la mezcla hasta 320°, se consigue una insolubilización mayor en cianuro, en tanto que aumenta la disolución en los otros solventes. Por calentamiento a 850°, el 98.1% de la plata se hace soluble en cianuro, la solubilidad en los otros disolventes, también sufre un incremento positivo, aunque no en la proporción que corresponde al cianuro. La mezcla calentada hasta 890°C, y después reducida a 850, da una solubilidad completa en ácido nítrico, prácticamente completa en cianuro y nula en ácido sulfúrico diluído. Este comportamiento indica que, después del tratamiento, la plata se encuentra ya en forma metálica.

Para comodidad en la interpretación, los datos de solubilidad en cianuro alcalino, se han resumido en la gráfica de la figura (1). Nuevamente debe indicarse, que la plata precipitada es perfectamente soluble en ácido nítrico diluído, además de serlo en cianuro alcalino. Así, cuando la plata perfectamente soluble se mezcla con peróxido de manganeso, y por ese motivo se hace insoluble, no se puede interpretar el comportamiento tan particular de dicha mezcla, más que suponiendo una alteración muy profunda; la influencia del calentamiento sobre la solubilidad que se ha venido relatando, parece indicar, que la plata y el manganeso forman un compuesto entre sí, y el cambio tan brusco en solubilidad, que se observa para el cianuro a partir de 850°, indica simplemente que el compuesto insoluble que originalmente se tenía, ha sido descompuesto por influencia del calentamiento y transformado en un producto estable a baja temperatura, y soluble en cianuro.

Por lo que antecede, se puede concluir, que la plata y el manganeso pueden quizá formar compuestos entre sí, como indican Clevenger y Caron, y en los minerales mangano-argentíferos oxidados, la parte refractaria del mineral, es probablemente una combinación de plata y manganeso, tal vez un manganito de plata insoluble en cianuro. En opinión de Saito[12], el compuesto insoluble es un "mineral duro" de manganeso con composición fijada por la fórmula: xAg_2 y MnO_2.

TABLA 4

Influencia de la temperatura sobre muestras sintéticas $Ag-MnO_2$, según Clevenger-Caron.

Calentamiento al aire hasta la temp. °C	Inicial	CALCINADO			Ag sol. H_2SO_4	Ag sol: HNO_3	Ag sol. KCN
	% MnO_2	% MnO_2	% MnO	% Ag			
20° temp. ambiente	77.8			1.928	23.5	32.1	38.2
Desecado a 110	85.8			1.928	22.3	26.1	22.4
Desecado a 110	85.8	85.8		5.750	22.2	37.5	
3 horas a 320°	85.8	85.8		6.035			17.5
1 hora a 600°	85.8	59.0	41.0	6.375	15.9	34.4	24.5
1 hora a 850°	85.8	53.3	46.7	6.312	58.8	78.6	98.1
1 hora a 890°	85.8	51.14	48.86	6.33	61.6	79.3	
1 hora 890°, después reducido por 1 hora a 850 enfriado en gas,	85.8	nada	100.0	6.97	nada	100.00	99.86

La plata soluble en sulfúrico, se determinó para ácido diluído, calentando en la parrilla durante media hora, excepto la muestra que se calentó por 1 hora.

La plata soluble en nítrico, se determinó con ácido diluído y por calentamiento en la parrilla durante 1 hora.

La plata soluble en cianuro, lo fué en solución de KCN 1%; el tratamiento preliminar duró 15 horas y la agitación 72 horas. Hacen excepción las dos primeras muestras.

GEOLOGIA Y GENESIS DE LOS MINERALES MANGANO-ARGENTIFEROS

Los yacimientos manganesíferos de México, se presentan según el Ing. Flores[13], ya sea bajo la forma de vetas generalmente de psilomelán que atraviesan a las rocas paleozoicas de la costa del Pacífico, o bien bajo la forma de capas contenidas entre corrientes de rocas ígneas o en formaciones piroclásticas del Golfo de California. El manganeso se presenta también accidentalmente, bajo la forma de óxidos negros que se conocen con el nombre de "quemazones" en la zona de oxidación de ciertas vetas argentíferas, encontrándose los silicatos manga-

nesíferos o los carbonatos, como predominantes en la zona profunda. Las localidades en que se presenta así el manganeso, son las siguientes:

Baja California: Minerales de San Antonio y El Triunfo.

Chihuahua: Hidalgo del Parral, Minas Nuevas y Cusihuiriachic.

Durango: Minerales de Mapimí, Guanaceví y Pueblo Nuevo.

Hidalgo: Minerales de Pachuca y Real del Monte.

Jalisco: Minerales de Hostotipaquillo, Camargo y Tatalpa.

Puebla: San Juan de los Llanos, Acatlán y Tetela de Ocampo.

San Luis Potosí: Catorce, Guadalcazar y Villa de Sto. Domingo.

Zacatecas: Varios minerales que se benefician en la planta de Fresnillo[14].

La mayor parte del manganeso que forma los óxidos negros en la zona de oxidación, es de origen secundario y se formó por oxidación del mineral con el concurso de los agentes atmosféricos. Como la oxidación tiene lugar en un depósito, desde la superficie hacia la profundidad, los minerales más refractarios para la extracción de sus valores, son también los superficiales, y esta refractabilidad disminuye en los minerales profundos. El comportamiento de estos minerales en relación con la profundidad de que proceden, ha sido discutido por Hamilton[15] y por Neal[16], y también comprobado para varios Distritos mineros del país.

El estudio genético de los depósitos manganesíferos, ofrece bastantes dificultades y parte de estas pueden eliminarse, reconociendo dos tipos de depósitos: los primarios y los secundarios.

En los depósitos primarios se incluyen los minerales a base de sulfuros, carbonatos, silicatos y posiblemente fosfatos; los procesos y sitios de depósito se encuentran en zonas bajo la superficie de la tierra. Los minerales que constituyen estos depósitos, en orden aproximado de abundancia son: rodocrosita, siderita manganesífera y en general todo el grupo de carbonatos de fierro, calcio, magnesio y manganeso; rodonita, espesartita, tephroita, johansenita y otros silicatos; y el sulfuro ala-

bandita. Algunos óxidos inferiores del manganeso: la hausmanita y la manganosita, se presentan a veces como primarios, así como la franklinita (óxido poco común de fierro, manganeso y zinc).

Entre los depósitos secundarios se deben incluir a los minerales oxidados que se forman cerca de los depósitos primarios, cuando las soluciones que contienen manganeso se ponen en contacto con el oxigeno atmosférico. En condiciones locales peculiares, se pueden formar junto con los óxidos de manganeso, los carbonatos; pero estos como antes se dijo, pertenecen más bien a los minerales primarios, en tanto que los depósitios secundarios contienen comúnmente: psilomelán, manganita, pirolusita, braunita y wad.

Las experiencias de Vincent[17] son concluyentes en lo que se refiere a la formación de los depósitos manganesíferos secundarios. El manganeso en la mayor parte de los depósitos primarios se encuentra en forma de sal manganosa, derivada del óxido manganoso (MnO); sin embargo, hay varios minerales primarios que derivan del sesquióxido de manganeso (Mn_2O_3). Cuando el manganeso es disuelto por las aguas meteóricas, se le deposita posteriormente en un estado de oxidación superior, debido a que dichos óxidos superiores del manganeso, son relativamente insolubles en las soluciones que comúnmente actúan en la zona de intemperismo, y por eso tienden a acumularse en la superficie, a medida que la roca alterada se va eliminando. Según Vincent, a 12°C, un litro de agua saturada con anhidrido carbónico, disuelve del carbonato manganesífero, una cantidad hasta de 62.5 miligramos de manganeso, siendo la solubilidad de los óxidos, en esas mismas condiciones, las siguientes:

Oxido manganoso	29.1 miligramos.
Sesquióxido de manganeso.....	4.6 miligramos.
Peróxido de manganeso.....	1.5 miligramos.

Por lo tanto, el orden de solubilidad es el siguiente:

$MnCO_3$: MnO : Mn_2O_3 : MnO_2 : : 42 : 20 : 3 : 1

Se debe recordar por otra parte, que el carbonato de manganeso y el óxido manganoso, se disuelven en soluciones de ácí-

do húmico, en tanto que el sesquióxido y el peróxido, no son solubles en forma apreciable en esas soluciones.

Según lo anterior, es razonable suponer que si no hay ácidos fuertes o substancias que reduzcan al manganeso a un estado de menor oxidación, los óxidos superiores de este metal deberán persistir en la superficie, pues no pueden ser arrastrados a niveles más profundos que el superficial.

Robusteciendo aun más lo antes anotado, al estudiar el calor de formación de los compuestos manganesíferos, se deduce que el peróxido de manganeso es el más estable; según esto, es el que se forma con mayor facilidad y es también el principal mineral de manganeso. Clarke[18] por este motivo asegura que los datos termoquímicos y geológicos están en completa armonía en este caso.

Emmons[19] al discutir la relación del manganeso con el oro, dice que en muchos depósitos auríferos el peróxido de manganeso y el oro están íntimamente asociados, y sin duda fueron precipitados juntos. Explica que ambas especies minerales, mantenidas disueltas en una solución ácida, descienden a la profundidad a través del mineral y por reacción continua con materiales alcalinos, la solución pierde acidez, precipitando al oro y al peróxido de manganeso. Este comportamiento ha sido verificado experimentalmente.

En algunos procesos secundarios de mineralización, los óxidos del manganeso y más propiamente el peróxido, funcionan como precipitantes de las soluciones minerales, tal como ha acontecido en algunos casos para el cobre, cobalto, plomo y zinc. Los minerales así formados, se interpretan como manganitos[20], o sean sales del ácido manganoso. A continuación se describen los procesos genéticos que dan origen a estos compuestos minerales.

El manganeso y el oxígeno forman entre sí vários compuestos, pero para este caso sólo interesa el que alcanza el máximo de oxidación: el MnO_2 o peróxido de manganeso. Respecto, a las propiedades de éste, interesa conocer que se comporta como un oxidante enérgico y que sus hidratos poseen propiedades francamente ácidas, que corresponden al ácido manganoso.

El ácido manganoso tiene fórmula hipotética; (*) separa

cantidades importantes de bases de las soluciones de metales alcalinos y alcalinos-térreos, y también, al actuar sobre los carbonatos, pone en libertad al ácido carbónico. Por condensaciones sucesivas de agua, el ácido manganoso da origen a otros ácidos cada vez más complejos, y la hidrolisis de estos productos, explica la propiedad que tienen los óxidos superiores del manganeso para fijar oxígeno sobre algunos cuerpos.

También de estos ácidos complejos, derivan los numerosos manganitos, que en general tienen la fórmula: $(MnO_2)n.RO$, en la que R es un metal bivalente.

Por lo que antecede, se deduce que los manganitos se derivan de un ácido: el manganeso que por condensaciones sucesivas de agua, da origen a ácidos cada vez más complejos y que según el ácido, sufra más o menos condensaciones de agua los manganitos que resultan tener una composición variable.

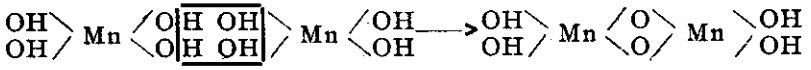
Los manganitos se obtienen siempre que se precipite óxido de manganeso de una solución ligeramente ácida o alcalina. Cuando las condiciones de la precipitación se verifiquen en una solución moderadamente ácida, se obtiene el ácido permangánico o sus sales: los permanganatos; y cuando la solución es muy ácida, se llega hasta el ácido mangánico o los manganatos.

Si en la solución alcalina en que se precipita el óxido de manganeso, no hay más metal que éste, el producto que se obtiene es un manganito de manganeso, el que tiene composición variable comprendida entre los límites representados por las fórmulas: $MnO_2.2MnO$ y $3MnO_2.2MnO$[21]. Esta variabilidad según Köszegi[22], es función de la concentración, correspondiendo mayor oxidación para las soluciones diluídas que para las concentradas, pero siempre superior al término $Mn20_3$, y que aun puede llegar hasta el Mn_4O_{13}.

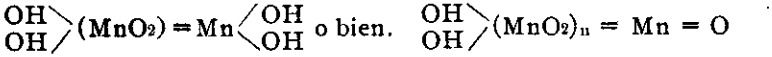
El ácido manganoso tiene la fórmula hipotética:

$$\begin{matrix} OH \diagdown \\ OH \diagup \end{matrix} Mn \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

por condensaciones sucesivas de agua, da origen a ácidos más complejos:



que de manera general corresponden a las fórmulas:



Cuando al precipitar el óxido de manganeso, existen además de éste, otras sales metálicas, se forman los manganitos de esos metales que son cuerpos de composición variable, y en los que la relación entre el oxígeno y el manganeso es vecina o igual a la que exige la fórmula MnO_2, por lo que han recibido también, la denominación de "pseudo-bióxidos". Los manganitos metálicos son muchos, y los casos en que se forman muy numerosos. A continuación se dan algunos ejemplos de los más típicos.

En el método analítico de Volhard-Wolff[23], se forman diversos manganitos manganosos. Volhard hizo notar que en la aplicación del método, y en presencia de calcio, bario y aun mejor zinc, se precipitaban manganitos de estos metales. El precipitado es de composición variable y los manganitos diferentes según las condiciones en que se haya efectuado el experimento.

En la obtención del óxido de manganeso por medio de otros oxidantes, como por ejemplo bromo, persulfatos, agua oxigenada, etc., también se logra manganito manganoso de composición variable[24]; y si en la solución existen sales de metales alcalino-térreos, de zinc, etc., la separación de manganeso resulta ilusoria, pues se forman manganitos de esos metales.

La obtención de manganito de calcio, al regenerar el peróxido de manganeso con hidróxido cálcico y oxígeno del aire, por el método Weldon en la preparación de cloro[25], es un hecho reconocido por la técnica desde hace muchos años.

En fin, según Sarker-Dhar[26], se forman manganitos metálicos, siempre que se agita peróxido de manganeso recién precipitado con diversos electrolitos; los manganitos caracterizados por estos autores corresponden a los metales siguientes: cobre,

plata, magnesio, calcio, estroncio, bario, cadmio, mercurio, estaño, plomo, vanadio, bismuto y níquel.

No hace falta que la reacción entre el peróxido de manganeso y el metal, se produzca en una solución, ya que Cocosinschi[27], ha obtenido manganitos alcalinos calentando a unos 600°, un cloruro alcalino con permanganato de potasio.

Concretándose al caso particular de la plata y el manganeso, son varias las combinaciones entre estos dos metales que se han estudiado. Revisando una extensa bibliografía se encontraron las siguientes:

$Ag_2O.7MnO_2$: $9H_2O$ Fué obtenido este cuerpo por primera vez por Sarker-Dhar[26], siguiendo el procedimiento de agitar bióxido de manganeso recién precipitado, en una solución de una sal de plata; dicha fórmula corresponde al manganito estable según esos investigadores.

$Ag_4O.Mn_2O_3$: Se obtiene este cuerpo[28], en forma de polvo café oscuro, al tratar el óxido de plata por una solución caliente de sulfato manganoso. Igual composición resulta para el precipitado negro que se obtiene al tratar por sulfato manganoso una solución amoniacal de nitrato de plata.

$Ag_4O.2Ag_2O$: Mn_2O_3 Se obtiene este cuerpo según Rose[29] y Wöhler[30], al tratar a la temperatura ordinaria, el óxido de plata por el sulfato manganoso; constituye un cuerpo negro.

$Ag_2Mn_2O_3$: Esta fórmula corresponde al polvo café oscuro que se obtiene en frío, por la acción del peróxido de manganeso sobre una solución de acetato de plata[31]; formándose también[32], por la descomposición mutua del agua oxigenada y el permanganato de plata.

$Ag_2O.10MnO_2$: $3H_2O$ Se obtiene este manganito según Salinger[33], por la acción del persulfato de amonio sobre una sal de manganeso en presencia de nitrato de plata.

$Ag_2O.5Mn_2O_3$: Salinger obtuvo este cuerpo, calentando el manganito anterior.

$Ag_2O.2MnO_2$: H_2O Georgeau[34], obtuvo este manganito por descomposición espontánea del permanganato de plata.

$AgMnO_4$: Esta fórmula corresponde al permanganato de plata, el cual se forma mezclando soluciones calientes de permanganato de potasio y nitrato de plata[35]; por enfriamiento cristaliza el permanganato argentífero, en cristales rómbicos. Estos cristales, son solubles en agua fría, descomponiéndose a la temperatura de ebullición del agua.

Se puede apreciar por los datos antes consignados, respecto a compuestos de plata y manganeso, que estos metales pueden formar varias combinaciones y que la manera de obtenerlas es en general, oxidando una sal de manganeso en presencia de una sal de plata; este método es general para la obtención de diversos manganitos metálicos.

Las condiciones de la reacción para el manganito de plata, son muy variadas, y sin duda a esto se debe la diversa composición de los cuerpos resultantes. La combinación se verifica, tanto en una solución, como entre una fase líquida y una sólida.

El estado de combinación en que se encuentre la plata antes de la reacción, parece no tener influencia para que ésta se verifique, ya que tiene lugar la formación de manganito, aun cuando la plata esté como óxido, nitrato, acetato o permanganato. Con la plata metálica la reacción también se verifica, ya que mezclando plata finamente dividida con peróxido de manganeso, aquella se insolubiliza en sus disolventes más comunes,

hecho debido sin duda a que la plata se encuentra ya combinada. También al precipitar con agua oxigenada una solución amoniacal conteniendo nitrato de plata y sulfato manganoso, se forma manganito, y como se sabe, en ausencia de manganeso, el agua oxigenada al reaccionar con las soluciones amoniacales de sales de plata, precipita al metal[36].

Respecto al oxidante empleado, éste puede ser cualquiera y aun el bióxido de manganeso mismo puede funcionar como tal; es interesante hacer notar en este caso, que tampoco necesita la plata estar en una combinación soluble en agua, para que la reacción se verifique. Mezclando o agitando manganito manganoso recién precipitado, con cloruro de plata reciente, también se produce combinación de la plata y se forma el manganito de este metal. La reacción es lenta a la temperatura ambiente, pero con elevación de temperatura se acelera notablemente. La reacción que se verifica, es indudablemente la contraria a la de descomposición del permanganato de plata por el cloro, misma que al ser estudiada por Krutwig[37], se formuló por el equilibrio:

$$AgMnO_4 + Cl \rightleftharpoons AgCl + O_2$$

En relación con la reacción anterior, ya Moissan[38], menciona que la suspensión de bióxido de manganeso en una solución alcalina, da permanganato por la acción del cloro, observándose que, procediendo a la temperatura ambiente y filtrando, pasa permanganato reconocible aun por el color, y se obtiene plata soluble en agua, además de desprendimiento de cloro. Sin duda, en estas condiciones, la plata está combinada al ácido permangánico, pues como se sabe el permanganato de plata es soluble en agua. Esta reacción es de una gran importancia para la génesis de los minerales mangano-argentíferos oxidados, y después se insistirá sobre ella, pasando entre tanto, a estudiar el mecanismo de la reacción que da origen a los manganitos.

Poco antes se dijo, que la relación entre el oxígeno de los manganitos metálicos y el manganeso de los mismos, se acerca o es igual al que corresponde por la fórmula MnO_2; por este

motivo, se ha llamado a estos cuerpos "pseudo-bióxidos" como también se indicó. Ahora bien, Geloso[39], Tillmans-Hirsch-Haffner[40] y Levy[41], han demostrado que el bióxido de manganeso obtenido por vía húmeda, es en realidad un pseudo-bióxido con fórmula; $MnO_2.MnO$, en el cual, el óxido manganoso se fija por un mecanismo de adsorción y puede ser parcial o totalmente reemplazado por la fracción hidrolizada de un electrólito extraño. Así pues, no es de extrañar que cualquier sal de un metal, cuya solución es conductora, reemplace a dicho óxido manganoso y forme con el bióxido de manganeso el manganito correspondiente, indicando esto mismo, que el anión al cual está unido el metal, es independiente, por lo que la reacción se verificará cualquiera que sea el ácido.

El mecanismo de formación de los manganitos que antes quedó expuesto, permite estudiar con toda comodidad, la reacción de formación del manganito de plata. Levy ha demostrado que por contacto prolongado entre una solución de una sal manganosa y el pseudo-bióxido precipitado, el equilibrio de adsorción se obtiene fácilmente; de esta manera, si en una solución que logró ya su equilibrio de adsorción, se introduce una sal de plata, sólo se necesita determinar el manganeso divalente desplazado del equilibrio por la plata para conocer la reacción; o en otras palabras: el manganeso bivalente es desplazado y en su lugar se fija proporcionalmente la plata, para dar el manganito. La gráfica de la figura (2) se construyó con datos obtenidos de acuerdo con el razonamiento anterior.

El procedimiento seguido, fué así: se preparó manganito manganoso, partiendo de sulfato manganoso y agua de bromo, por el método tan común en química analítica. Este pseudo-bióxido se lavó con agua destilada hasta que el agua del lavado dejó de dar reacción de sulfatos y de bromo. Obtenido el producto, se colocó en un vaso con agua destilada y se determinó la adsorción correspondiente a la sal manganosa; logrado ésto, se adicionó solución valorada de nitrato de plata, determinándose las cantidades de manganeso divalente y de plata en equilibrio, resultando las cantidades expresadas en la gráfica, en la inteligencia de que el pH inicial para esta curva, se ajustó a 9.0 por adición de potasa. Se trató de construir otra cur-

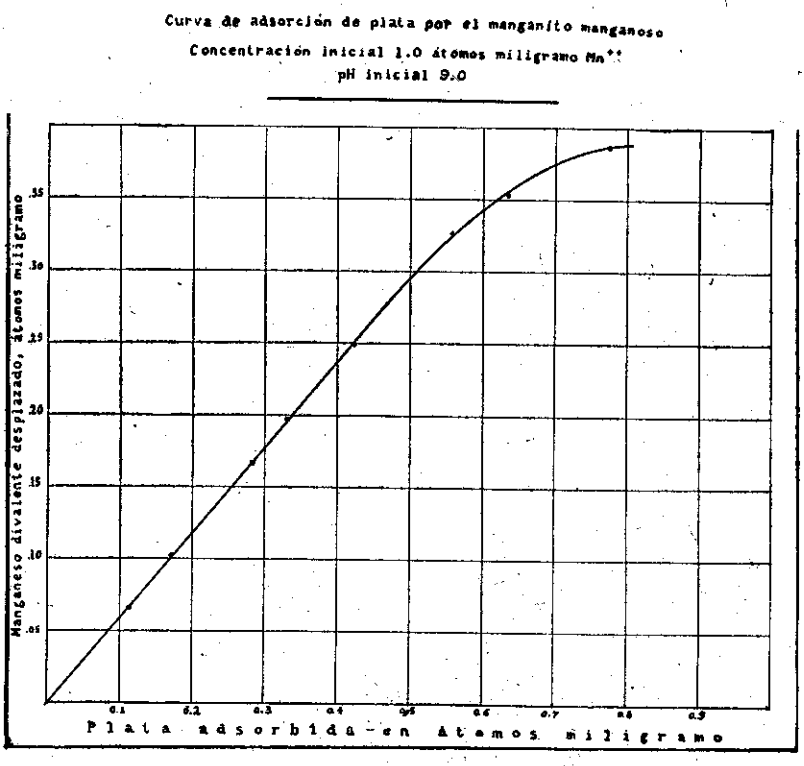


Fig. 2

va para pH de 5.0, pero no se continuó con ella por encontrarse dificultades, que no habían sido previstas, causadas por la falta de asentamiento del precipitado en ese pH. Con esta solución ácida, sólo se observó que la cantidad adsorbida inicialmente para el manganeso divalente es menor que la correspon-

diente a la solución alcalina. Sin embargo, la cantidad de manganeso desplazado por la plata, es ligeramente mayor para la solución ácida que para la alcalina, ya que en las pruebas efectuadas la cantidad de plata adsorbida se encontró ser de 0.61 átomos miligramo, y el manganeso divalente desplazado de 0.37 átomos miligramos. (Téngase presente que para la solución alcalina, según la gráfica corresponden 0.325 átomos miligramo de Mn. desplazado). Como se ve la diferencia no es muy grande y con eso se demuestra que la reacción se verifica por lo menos dentro del pH comprendido entre 5.0 y 9.0. Levy, al estudiar el equilibrio: cobre absorbido-manganeso desplazado, indica que para una misma concentración inicial de electrólito extraño, el desplazamiento de manganeso bivalente adsorbido, es sensiblemente independiente del pH, pareciendo que con la plata acontece lo mismo.

Con los datos antes anotados, ya se puede abordar el problema de la génesis de los depósitos mangano-argentíferos oxidados. Sólo falta considerar que el manganeso, según Savage[42], es transportado principalmente como bicarbonato, en aguas ácidas que deben su acidez al ácido carbónico. La diferente solubilidad de los principales minerales manganesíferos, ya la dimos con anterioridad para las aguas cargadas con ácido carbónico. Cuando estas aguas carbonatadas que llevan al manganeso, pierden ácido carbónico, se hacen neutras o alcalinas: el bicarbonato de manganeso, se desdobla en estas condiciones, dando el hidróxido manganoso inestable, que puede permanecer en disolución hasta que se encuentran las condiciones necesarias para su precipitación. Ahora bien, el factor principal en la precipitación de manganeso, a partir de soluciones que lo contengan como bicarbonato, es la acción catalítica del bióxido de manganeso. Zapffe[43], ha demostrado que una vez iniciada la precipitación, el peróxido de manganeso depositado ejerce una acción catalítica cumulativa, que es el factor predominante para la eliminación de manganeso de la solución. Según esto, una mínima cantidad de peróxido de manganeso, induce la precipitación de una gran masa, en tanto que la precipitación del bióxido requiere tan sólo una oxidación, para las soluciones ligeramente ácidas o alcalinas, y aun puede lograr-

se ésta con sólo introducir vapor de agua al seno de una solución neutra de sal manganosa. Lograda la precipitación de una pequeña cantidad de peróxido, el precipitado arrastrado por las aguas, hace el resto y puede precipitar más manganeso aun en aquellos casos en que no actúen agentes oxidantes.

Respecto a la precipitación de plata con el peróxido de manganeso, ya se vió que la reacción de adsorción de plata, se verifica por lo menos entre los pH 5.0 y 9.0; ahora bien, Savage, atacó polvo de sienita con agua carbonatada; después de un año de ataque, en botella cerrada, logró una solución de bicarbonato manganoso conteniendo 4.5 partes por millón de óxido manganoso, la solución dió un pH de 6.6, y por exposición a la atmósfera dicho pH pasó a 7.1. Es decir, por el ataque de rocas con ácido carbónico resultan soluciones neutras y dichas soluciones están dentro del margen de pH en el que se forma el manganito de plata. Así pues, recordando la gran diversidad de circunstancias bajo las cuales se forma dicho manganito, así como también el hecho de que la reacción se verifica tanto del lado ácido como del alcalino, se puede suponer que dicho manganito argentífero debe formarse en la mayor parte de los depósitos manganesíferos oxidados, que se hubieren puesto en contacto con minerales de plata o con soluciones que contengan a ese metal.

SEGUNDA PARTE

BENEFICIO METALURGICO DE LOS MINERALES MANGANO-ARGENTIFEROS

En todos los procesos metalúrgicos los minerales mangano-argentíferos oxidados se comportan de manera tan peculiar, que en la mayor parte de los casos los métodos ordinarios de beneficio son ineficaces para extraer los valores. Hacen excepción a esta regla, los procesos pirometalúrgicos, pero por desgracia la fundición no siempre es aplicable, ya que el proceso es costoso y los minerales pobres no pagan los gastos que ésta requiere. Hay necesidad según ésto, de proceder a una concentración preliminar del mineral, o bien beneficiarlo por algún método más económico que rinda los valores en forma comercial.

La parte no oxidada del mineral es dócil a los tratamientos ordinarios y es solo esta parte la que comúnmente se recupera al aplicar esos métodos. En la práctica, la extracción que se logra por lo general, es de 40% a 60% de la plata, aun cuando hay minerales que dan solo de 18 a 20% de extracción y pocos los que dan más de 60%. La extracción que se logra para el oro, es por lo común bastante aceptable, ya que en este tipo de minerales el oro es siempre menos rebelde que la plata.

Al presente hay cuatro métodos fundamentales para recuperar a los metales preciosos de sus minerales:

I.—Amalgamación.
II.—Concentración por gravedad.
III.—Flotación.
IV.—Cianuración.

La técnica metalúrgica de los metales preciosos, está circunscrita en la actualidad a estos cuatro métodos, bien sea a uno sólo de ellos, o bien a más de uno en combinación con otro u otros. La aplicación de estos procesos a los minerales mangano-argentíferos es objeto de los párrafos siguientes:

AMALGAMACION.—La amalgamación es, estrictamente, una recuperación de valores que se hallan en suspensión. El proceso consiste en tratar el mineral con metales nativos, en tal forma que se ponga en contacto con mercurio o con una amalgama de sodio y mercurio, dependiendo la extracción de los valores de la intensidad a que se lleve este contacto.

Para los minerales mangano-argentíferos, cuya plata no está libre, sino combinada con el manganeso se comprende que la oportunidad para que la plata se ponga en contacto con el mercurio es prácticamente nula. Además, los óxidos de manganeso interfieren con el procedimiento, aun tratándose de valores metálicos libres y así, no es de extrañar que la amalgamación sea ineficaz para extraer dichos valores argentíferos.

Los procedimientos de amalgamación intensiva, tales como molienda en agua de sal, uso de corriente eléctrica en los amalgamadores, centrifugación con mercurio, etc., son también ineficaces y como ejemplo el mineral de El Favor, Hostotipaquillo, Jal., da tan solo 25.% de su plata a la electro-amalgamación ([44]).

En algunos casos y en especial en aquellos en los que la amalgamación no puede aplicarse directamente al mineral, se recurre a una concentración preliminar y después se amalgama este concentrado. Se procede para ésto, moliendo el mineral en agua, y haciendo circular la pulpa sobre canales que tienen el fondo recubierto con una tela de tejido tosco, o sobre telas especiales de "Corduroy". En el concentrado se recuperan solo los metales nativos, pero ya sin combinaciones nocivas. Como ejemplo de este proceso pueden citarse los minerales de Tetela de Ocampo, Pue., donde se presenta parte del oro como metal, y las recuperaciones que pueden lograrse son las siguientes: minerales típicos de manganeso, de 18% a 20% del oro, plata prácticamente nada; minerales oxidados con matriz riolítica y

poco manganeso, del 20% hasta el 39% del oro, pero prácticamente nada de plata.

CONCENTRACION POR GRAVEDAD.—La ineficacia de los métodos ordinarios de concentración, ha sido establecida de manera muy clara en el trabajo práctico con minerales manganoargentíferos oxidados y al tratar de estos procesos solo se mencionarán los resultados obtenidos en su aplicación para un mineral determinado. Además, se citarán a algunos procesos basados en propiedades físicas diferentes a las de densidad y que se han tratado de aplicar en este caso.

Segregación por Molienda y Tamización.—Es un hecho observado desde hace años, que en los minerales de plata manganesíferos pulverizados, las porciones finas tienen ley un poco mayor en plata que las gruesas. Coghill([45]), hizo esta observación para un mineral de Durango, y en Tetela de Ocampo el suscrito pudo verificar que acontece lo mismo. Sin embargo, todas las fracciones de una tamización tienen ley en plata y en oro, por lo que no se presta este comportamiento para basar en él un posible método de beneficio.

Concentración por Gravedad.—Neal([44]), indica la ineficacia de este método para el mineral de Hostotipaquillo, Jal., ya sea en mesa concentradora o en Frue-Vanners; la extracción que se logra es solo de un 10% de la plata. En Tetela de Ocampo, Pue. no se logra ni aún el 10%, y como caso curioso debe mencionarse, que con mineral de Minas Prietas, Hamilton llegó a obtener colas de concentración por gravedad, más ricas que el concentrado mismo.

Concentración Magnética.—La concentración magnética para los minerales manganesíferos, ha sido estudiada tanto para el material en crudo como después de tostado. Para minerales que contengan plata ninguno de los dos sistemas resuelve el problema del beneficio. Por este método se puede lograr un concentrado que contenga manganeso y la mayor parte del manganeso. argentífero, pero la ley del concentrado es muy baja y la recuperación escasa. Clevenger-Caron([47]), con un mineral mexicano lograron solo un 14.4% de plata en el concentrado magnético. Bugbee([48]), aplicó el principio de la concentración magnética al mineral de El Favor, Hostotipaquillo, Jal.,

obteniendo un concentrado que contenía a la parte rebelde del mineral; sujetó este concentrado a tostación clorurante y después cianuró junto con el resto del mineral. La extracción lograda fué de 70% a 80% de la plata.

Separación Electrostática.—La separación electrostática ha sido aplicada a minerales de manganeso, pero para los minerales que contienen plata, la extracción de ésta es muy baja y el concentrado es de poca ley. Con mineral de El Favor, se ha logrado una recuperación de 45.5% da la plata, correspondiendo el peso del concentrado al 25% del mineral ([44]).

FLOTACION.—Desde hace años la flotación se ha venido aplicando con sigular éxito a muchos minerales sulfurados y en últimas fechas ha constituído también un éxito la flotación de metales preciosos, minerales oxidados y aun minerales de la categoría de los no-metálicos. La primera aplicación de la flotación a los minerales mangano-argentíferos, fué hecha por Neal, quien la experimentó persistentemente para el mineral de El Favor. Como resultado de sus experiencias reporta Neal([44]), que la plata refractaria a la cianuración lo es también a la flotación, e indica que éste sistema de beneficio no ofrece perspectivas comerciales por lo escaso de las extracciones. Clevenger y Caron([47]), indican también, que la flotación no ofrece un remedio al correcto aprovechamiento de los minerales manganoargentíferos oxidados. Sin embargo, la flotación en la actualidad se puede abordar con mucha mayor amplitud que en épocas pasadas y por este motivo se revisarán los resultados que se pueden obtener con este método, aplicado a la concentración de los sulfuros contenidos en los minerales manganesíferos y a la concentración de los óxidos del manganeso.

Con la flotación para sulfuros acontece lo contrario que para las concentraciones por gravedad, magnética y electrostática, es decir, mientras para éstas el concentrado representa a la parte rebelde, para la flotación el concentrado es dócil. A su vez, por flotación se puede obtener un concentrado de óxidos que represente a la parte rebelde del mineral. Este carácter de dualidad, entre todos los procesos de concentración, es único para la flotación.

Como ejemplo de flotación colectiva de sulfuros, aplicada a minerales mangano-argentíferos, basta el siguiente:

Mina Espejeras, Tetela de Ocampo, Pue.—El mineral consistió de johansenita y rodocrosita predominantes, con algo de óxidos de manganeso y una escasa cantidad de pirita y esfalerita; parte de la plata se encuentra como sulfo-antimoniuro y el resto asociada al manganeso. La ley del mineral, en gramos por tonelada fué: plata 398; oro 3; zinc, plomo y cobre huellas.

Los resultados obtenidos en máquina "Minerals Separation", de laboratorio, con 25% de sólidos en la pulpa se resumen con una extracción de 78.5% de oro y 54.7% de la plata. La molienda en este caso, se efectuó en molino de guijarros hasta -40 mallas, a -200 mallas pasó el 65.8% del mineral. Los reactivos usados y sus proporciones fueron:

Bicarbonato de sodio	100 gm./ton. en el molino.
Sulfato de cobre	100 gm./ton. en el molino.
Reactivo 208	20 gm./ton. en la celda.
Xantato Z-6	20 gm./ton. en la celda.
Acido cresílico	75 gm./ton. en la celda.

Tiempo de acondicionamiento:	3 minutos.
Tiempo de flotación:	10 minutos.

Los resultados totales de la experiencia se indican en la tabla siguiente:

Producto	Peso %	Au. Ag Rel conc.		Au. Ag Gramos/ton		Recuperación Au. Ag.	
Concentrado	4.2	15	10	45	4,000	64 5%	43.3%
Medios	4.2	3.3	2.7	10	1,098	14.0%	11.5%

La extensión de la flotación al campo de los minerales no-metálicos, ha hecho posible en últimas fechas la recuperación de muchos materiales de valor. La flotación de minerales manganesíferos, en los que se presenta el carbonato de manganeso, ha pasado ya la etapa experimental y actualmente el proceso tiene importancia económica, existiendo varias instalaciones industriales que consiguen este aprovechamiento ([49]). En algún

caso ([50]), el mineral manganesífero está asociado a sulfuros metálicos y entonces, se flotan primero esos sulfuros, usando xantato, sulfato de cobre y un espumante y después se procede a la flotación del carbonato de manganeso.

El carbonato de manganeso es flotable usando un espumante y ácido oleico u óleo de sodio como colector. Sus propiedades de flotación son similares a las de otros carbonatos y cuando la matriz es carbonatada la separación se dificulta mucho. Sin embargo, la separación del carbonato de manganeso de una matriz silizosa no ofrece dificultad alguna, pudiendo ser controlada por medio del pH de la pulpa o mediante silicato de sodio para hacer inflotable a la matriz.

Los óxidos de manganeso, respecto a flotabilidad, son similares al carbonato. El ácido oleico o el oleato de sodio constituyen un buen colector y la flotación se logra adicionando además un espumante. También a semejanza con el carbonato, los óxidos de manganeso tienen propiedades de flotación similares a las de otros óxidos metálicos y carbonatos, pero su separación de los materiales silizosos de una matriz no presenta dificultades insuperables. La plata que se presenta con los óxidos del manganeso, no altera sensiblemente las propiedades de flotación de los óxidos y sigue existiendo una diferencia bien marcada, entre las propiedades de flotación de los óxidos de manganeso que contienen plata y los materiales silizosos: cuarzo, rodonita, johansenita, etc., que comúnmente constituyen la matriz en los minerales mangano-argentíferos oxidados.

Las cifras que prácticamente pueden lograrse en la flotación de los óxidos de manganeso, se ilustran en el ejemplo siguiente, que se refiere a una pirolusita pulverizada a —100 +150 mallas, que se flotó en máquina mecánica con los resultados a saber ([51]):

Producto	Contenidos en %		Recuperaciones en %	
	Mn.	Insol.	Mn.	Insol.
Cabezas	25.3	54		
Concentrado	55.0	4	91	3
Medios	16.7	67	5	9
Colas	2.0		4	88

Como puede apreciarse, la recuperación de manganeso es muy buena, alcanzando también una cifra elevada la eliminación de insoluble. Los reactivos que se usaron para la flotación, asi como sus cantidades fueron los siguientes:

Aceite de pino	54 gm./ton.
Acido oleico	95 gm./ton.
Silicato de sodio	1,132 gm./ton.
Carbonato de sodio	1,132 gm./ton.

Aparte de los reactivos antes mencionados, a últimas fechas se han patentado otros diferentes para la flotación de los óxidos del manganeso. Estos últimos reactivos son los que se expresan a continuación:

Patente Americana 1,911,865, Weining. La flotación de manganeso se logra en presencia de tanino, empleando un reactivo formado de jabón de aceite de pescado e hidrocarburos. El tanino solo sirve para dispersar a la matriz.

Patente Americana 1,953,039, Weining y Cuthberton. Los minerales oxidados del manganeso se flotan mediante agitación y aereación, verificadas en presencia de jabón de aceite de pescado, aceite crudo y kerosina.

Patente Americana 1,951,326, DeVanney y Clemmer (1934). Los minerales oxidados de manganeso, se flotan con oleato de sodio crudo y un espumante que contenga constituyentes solubles en agua, sulfato de cobre, xantato y aceite de pino.

Patente Americana 2,014,407, F. Weed (1936). La pulpa de flotación del mineral de manganeso, se trata con ácido oleico y kerosina, coloidalmente dispersos en agua que contenga trietanolamina.

Algunos otros ácidos grasos, esteárico y palmítico por ejemplo, ofrecen buenas perspectivas, así como otros reactivos colectores y sales diversas que pueden actuar como activantes o bien favorecer la flotación de los óxidos del manganeso. Mediante una revisión de las propiedades químicas de los óxidos

del manganeso, es indudable que se obtendrán datos de mucho interés para la flotación de los minerales.

CIANURACION.—La cianuración utiliza las soluciones diluídas de los cianuros alcalinos, para disolver a la plata y el oro contenidos en los minerales naturales. Desde principios del presente siglo, este proceso de obtención de los metales nobles, ha eliminado casi totalmente a los demás procedimientos que logran su aprovechamiento. Se debe ésto, a que los cianuros alcalinos tienen un poder altamente selectivo para los metales nobles, obteniéndose además extracciones muy elevadas.

La cianuración directa de minerales mangano-argentíferos, ha sido aplicada a muchos casos, sin que el mineral reciba ningún tratamiento previo que no sea normal con la cianuración. El proceso no es así tan eficiente como fuera de desearse, porque queda sin disolverse la plata que se encuentra en la parte refractaria del mineral. Los resultados que pueden obtenerse por este sistema de cianuración directa, es decir, de cianuración normal, son los que a continuación se expresan para algunos minerales típicos de manganeso y plata:

El Favor, Hostotipaquillo, Jal., ([44]).—Por cianuración directa este mineral da solo de 40% a 45% de su plata. La cianuración con bromocianógeno es ineficaz para extraer más plata y por el método de electro-cianuración de Parks, se obtiene solo 40% de la plata, después de 7 horas de tratamiento y con un consumo de 5.28 libras de cianuro de potasio por tonelada de mineral.

San Juan Pachuca, Pachuca, Hgo., ([47]).—Un mineral procedente de esta mina y conteniendo 5.90% MnO_2, 450 gm./ton. de plata y 1.95 gm./ton. de oro, dió 60% de su plata y 99% de su oro al cianuro.

Purísima, Pachuca, Hgo., ([47]).—Este mineral es en realidad poco rebelde; una muestra con 2.77% de manganeso ya dió 85% de su plata y 93% de su oro a la cianuración directa.

Guanaceví, Dgo., ([47]).—La cianuración de minerales manganò-argentíferos de esta región minera, está indicada pòr una extracción de 40% a 60% de la plata. La cantidad de plata no extraída por cianuración, varía directamente con la cantidad de óxidos de manganeso contenidos por el mineral. Una

muestra con 12.99% MnO_2 y conteniendo por tonelada 811 gm. de plata y 1.3 gm. de oro, rindió a la cianuración directa el 65% de la plata y el 77% del oro. El consumo de cianuro en este caso, fué de más de 6 kilos por tonelada, debiéndose en gran parte, a la presencia en el mineral de 0.46% de zinc y de 0.04% de cobre.

Espejeras, Tetela de Ocampo, Pue.—Es este un mineral típico oxidado de manganeso, con el cual se logran extracciones de plata de 40% y de 60% para el oro. La extracción varía con el contenido de óxidos de manganeso y con algunos minerales muy cargados de óxidos manganesíferos la extracción es solo de 20% de la plata.

La Paz, Tetela de Ocampo, Pue.—Es este un mineral con poco manganeso: 0.95%; pero aun así es rebelde por tal causa. Por cianuración directa da 64% de su plata y 92% de su oro. El consumo de cianuro es de unos 500 gramos de cianuro de sodio por tonelada de mineral.

San Fernando, Tetela de Ocampo, Pue.—La muestra mineral de esta propiedad, contuvo 1% de manganeso; consume 900 gm./ton. de cianuro de sodio y da extracciones de 68% para la plata y 98% para el oro.

Los anteriores ejemplos bastan para ilustrar cómo la cianuración directa de minerales mangano-argentíferos se realizan o se pueden realizar en la práctica. La extracción en plata es uniformemente baja, no siendo esto una característica exclusiva de los minerales mexicanos que se citan, sino que es extensiva universalmente a muchos minerales manganesíferos que contienen ley de plata.

En la cianuración directa de minerales mangano-argentíferos, hay un límite para la cantidad de plata disuelta, sobre el cual ya no tienen influencia los factores relativos a finura del mineral o grado de molienda, concentración de la solución de cianuro y tiempo del tratamiento, que son los factores que ordinariamente controlan la operación. Lograda una extracción baja, determinada para cada mineral, un aumento en alguno o algunos de los factores antes dichos, ya no tiene influencia para aumentar la extracción en forma perceptible. Como ejemplo, un aumento en el tiempo de tratamiento, es ineficaz para elevar

la extracción con un mineral de la mina de Cinco Señores o La Libertad, de Tetela de Ocampo, Pue. En este caso, los datos relativos a la cianuración son los siguientes:

Molienda: 100% a menos de 100 mallas. Ensaye: plata 220 gm./ton., oro 6.5 gm./ton.. Concentración de la solución de cianuro: 0.2% KCN, con 0.05% CaO. Relación de sólidos a solución: 1:2. Consumo por tonelada: 1,380 gramos de cianuro de potasio.

Residuo no disuelto, después de agitación durante	GRAMOS POR TONELADA	
	ORO	PLATA
12 horas	0.33	80
24 horas	0 33	80
36 horas	0.33	75
48 horas	0,33	75

Como puede apreciarse, la extracción de oro que llega hasta el 95%, es la misma desde las 12 horas de tratamiento hasta las 48 horas de tratamiento por agitación. Para la plata el 66% de extracción es idéntico con 12 que con 24 horas de tratamiento y prácticamente el mismo con 48 de agitación.

METODOS ESPECIALES DE TRATAMIENTO.—Respecto a métodos especiales que se han propuesto para el beneficio de los minerales mangano-argentíferos, casi todos han sido protegidos con patentes. A continuación se dá una lista completa de estas:

Patente Americana Nº 1,232,216, julio 3 de 1917. M. H. Caron. "Process for Extracting Gold and Silver from Ore containing Gold, Silver and Manganese Dioxide". En síntesis se recomienda una tostación reductora, enfriando el mineral en atmósfera reductora o bruscamente en agua. La plata y el oro se recuperan por amalgamación o por cianuración.

Patente Americana Nº 1,234,426, julio 24 de 1917. S. H. Vermaes. "Treatmen of Refractory Manganese Ores containing Precious Metals or Silver Alone". El mineral se mezcda con un agente reductor y se le da un tostado clorurante a temperatura suficientemente baja,

para no volatilizar al cloruro de plata. La tostación se realiza fuera del contacto del aire y el producto se lexivia con una solución de cianuro.

Patente Americana Nº 1,236,236, agosto 17 de 1927. C. T. Vadner. "Recovering Manganese and Other Metals from Ores". El mineral se sujeta a un tratamiento preliminar con anhidrido sulfuroso y se continúa el beneficio lexiviando con solución de cloruro de sodio.

Patente Americana Nº 1,298,454, marzo 15 de 1919. M. H. Caron. "Process for Extracting Silver from Ore". Solo se cubren detalles no protegidos en la patente Caron de julio de 1917.

Patente Americana Nº 1,327,974, enero 13 de 1920. L. W. Austin. "Treating Manganese-Silver Ores". Se da un tratamiento preliminar con pirita y ácido sulfúrico, los valores se recuperan por los métodos usuales.

Patente Americana Nº 1,417,153, mayo 23 de 1922. M. F. Fairlie y J. J. Denny. "Process of Treating Manganiferous Ores of the Precious Metals". Recomienda tratamiento preliminar con fierro metálico y ácido sulfúrico, separación del mineral así tratado y cianuración final del residuo.

Patente Canadense Nº 219,183, mayo 30 de 1922. W. E. Trent. El mineral pulverizado se mezcla con un combustible carbonoso, libre de hidrocarburos y se calienta en atmósfera reductora. Las impurezas del mineral y la materia volátil del carbón se eliminan y el mineral se reduce.

Patente Americana Nº 1,562,942, noviembre 24 de 1926. Coolbaugh y Read. El mineral conteniendo plata, manganeso y sulfuros, se calienta a unos 600-1000°C. y por tiempo suficiente para tostar los sulfuros no argentíferos, dejando sin alterar a los sulfuros de plata. Los sólidos y los gases deben seguir una marcha concurrente en el horno y la temperatura en éste se disminuye gradualmente, hasta que sea inferior a la de descomposición del sulfato de manganeso. El sulfato de manganeso se lexivia del producto tostado.

Patente Americana Nº 1,864,222, junio 22 de 1932, American Cyanamid Cº. El mineral quebrado a unas 6 mallas, se mezcla con 1% de aceite combustible y se tuesta a 600°C. por un tiempo de 45 minutos, enfriándose en atmósfera reductora. El producto tostado se pasa a la molienda fina y se flota el carbón formado durante la tostación. Las colas de la flotación se filtran, lavan y cianuran.

Patente Inglesa Nº 380,653, septiembre 22 de 1932. F. H. Sharpe. Para extraer plata y manganeso de minerales refractarios, el mineral molido y en suspención en agua, se trata con anhídrido sulfuroso para disolver al manganeso como sulfato y ditionato. El residuo se trata con hiposulfito de sodio para extraer la plata (y el cobre si está presente). La plata (y el cobre) se recuperan de la solución, precipitando con sulfuro alcalino. La solución que contiene al manganeso, se evapora y calcina para formar el sulfato de manganeso.

Aparte de estos métodos protegidos con patentes, Hamilton en 1909 recomendó como preliminares para la cianuración, la tostación clorurante, tostación con azufre fuera del contacto con el aire, tratamiento preliminar con ácido clorhídrico, ácido sulfhídrico, sulfuros alcalinos y ácido sulfuroso.

CLORURACION.—La tostación clorurante ofrece muchas dificultades que tienen como origen una cloruración incompleta, además de las pérdidas de plata por volatilización. El que estas pérdidas pueden ser de consideración, se infiere por las experiencias efectuadas por la casa Wedge Mechanical Furnace Cº, que fué consultada para el tratamiento de los minerales de El Favor, Hostotipaquillo, Jal., en las que el mineral se trató por tostación clorurante, cianurándose después de esa operación. Las pruebas de tostación indicaron una volatilización de plata de 12.5% en esa operación. Es cierto que la plata volatilizada puede ser recuperada en instalaciones adaptadas para eso, pero esta circunstancia complica el procedimiento. La extracción total para el mineral de El Favor, que aseguró la casa ya mencionada, es de 76.7% de la plata. Las mejores extrac-

ciones logradas por igual procedimiento en los laboratorios de la compañía minera, llegaron hasta 82.3% de plata.

No obstante las dificultades que presenta la tostación clorurante se le ha aplicado como preliminar a la cianuración en algunos casos. En Tetela de Ocampo, Pue., existió hace años una instalación de este sistema para beneficiar minerales mangano-argentíferos de la mina "Espejeras". La instalación fué destruída por un incendio y el negocio se abandonó, no existiendo datos concretos sobre los resultados del beneficio. Parece ser que no fueron muy altas las recuperaciones de valores, a juzgar por las leyes de los terreros y por algunos informes verbales que se han tenido.

La cloruración por vía húmeda fué propuesta por Linton([5]), quien procedió mezclando mineral con cloruro de sodio mientras molía hasta unas 100 mallas; después trató el mineral con ácido sulfúrico al 5%, agitando por 24 horas, filtró, lavó el residuo y cianuró. Las extracciones que pueden lograrse por este procedimiento, oscilan entre 60% y 94% de la plata con algunos minerales mangano-argentíferos mexicanos.

En la reacción entre los óxidos superiores del manganeso, la sal y el ácido sulfúrico, se produce sulfato de manganeso y se desprende cloro; el sulfato de manganeso es un enérgico cianicida y se debe eliminar completamente del residuo antes de cianurar, para no tener consumos inmoderados de cianuro. El método parece atractivo para minerales con poco manganeso y matriz inatacable por el ácido, pero aun en este caso el método no es muy económico. Prácticamente se tienen iguales resultados atacando directamente con ácido clorhídrico, pero este segundo proceso es aún más caro que el del ácido sulfúrico y sal.

La cloruración sin ácido puede lograrse, empleando directamente cloro. Wartenweiler([52]) sugirió este procedimiento para el que empleaba una solución de sal conteniendo 18% NaCl y 0.2% de cloro libre. Con esta solución se pueden lexiviar los minerales y los metales preciosos se precipitan después con torneaduras de plomo. Los resultados son buenos, pero económicamente no se compite con otro proceso.

ACIDO SULFURICO Y REDUCTORES.—El ácido sulfúrico ha sido empleado en muchos métodos que se proponen el

beneficio de los minerales mangano-argentíferos. La acción del ácido diluído, sobre los minerales oxidados de manganeso, es nula en lo general, pero en presencia de reductores, el ácido sulfúrico diluído ataca bien a los óxidos del manganeso. Los reductores pueden ser: ácido oxálico y oxalatos, sulfato ferroso, hiposulfitos y sulfuros, fierro metálico, agua oxigenada, etc.

En el proceso patentado por Austin, el mineral oxidado de manganeso se disuelve por el ácido sulfúrico en presencia de pirita que actúa como reductor. En la patente Fairlie-Denny el reductor es el fierro metálico. Cualquiera otro reductor actúa de manera semejante y en todos estos procesos el manganeso queda como sulfato, el que se necesita eliminar completamente antes de cianurar, pues es cianicida. Necesitándose además, en todos los procesos que se describen, que la totalidad de los óxidos de manganeso queden disueltos, se comprende que el consumo de ácido será por lo general desproporcionado y antieconómico, aun cuando los resultados se indican en algunos casos por excelentes extracciones.

ACIDO O ANHIDRIDO SULFUROSO. — El empleo del ácido sulfuroso o su anhídrido, ha sido sugerido en muchas ocasiones para disolver al manganeso. El primero que empleó este disolvente de los óxidos de manganeso fué Hamilton, quien trató mineral de Minas Prietas, Son., por ese reactivo; después de disuelto el manganeso, lavó con agua, y el residuo lo cianuró, logrando una magnífica extracción de plata. Experiencias posteriores efectuadas sobre muy diversos minerales, han indicado todas una mejoría muy notable en el beneficio de minerales mangano-argentíferos, cuando el ácido sulfuroso o su anhídrido se emplean como disolventes del manganeso. De todos los reactivos usados para la disolución del manganeso, el ácido sulfuroso es el mas barato y aun se puede obtener como producto de la oxidación de minerales sulfurados, por lo que su empleo se puede justificar en algunos casos.

En la disolución de minerales oxidados de manganeso por medio del ácido sulfuroso, tres moléculas del ácido reaccionan con dos del bióxido de manganeso para dar, una molécula de sulfato de manganeso y una molécula de ditionato de manga-

neso. La acción del ácido sulfuroso sobre la plata es prácticamente nula, aun cuando unos experimentos efectuados en Pachuca indicaron que por tratamiento prolongado con ácido sulfuroso, se disuelve algo de plata. En este caso es posible que en la reacción intervengan sales de fierro.

Con los minerales oxidados más comunes del manganeso: pirolusita, psilomelán, wad y aun braunita, si se da suficiente contacto entre el mineral y el ácido sulfuroso, prácticamente todo el manganeso resulta disuelto. La reacción ha sido estudiada con todo detenimiento por Davis([53]), tanto para temperaturas elevadas y la fase gaseosa del ácido, es decir, para su anhídrido, como para soluciones de ácido sulfuroso a la temperatura ambiente. La eliminación del manganeso por disolución, en ambos casos es completa.

Después de eliminar al manganeso de los minerales mangano-argentíferos por medio del ácido sulfurso, los valores en plata y oro se pueden recuperar por los más diversos sistemas de beneficio. Como ejemplo, a continuación se dan los datos para dos Minerales típicos:

El Favor, Hostotipaquillo, Jal. ([45]).—Después de eliminar al manganeso por medio del ácido sulfuroso, se pueden lograr las extracciones que en seguida se indican:

Amalgamación, a las dos horas.....	80.7% de plata.
Lexiviación de 16 horas con solución al 3% de hiposulfito de sodio...	40.7% de plata.
Lexiviación de 16 horas con solución "extra" de hiposulfito ($Na_2S_2O_3$, 3%; $CuSO_4$ 1%).	97.8% de plata.
Agitación de 1 hora en solución al 1.5% de cianuro de potasio.....	96.3% de plata.

Guanaceví, Dgo. ([45]).—Las experiencias se efectuaron con mineral conteniendo 10% MnO_2. La molienda se efectuó hasta que el 88% pasó por la tela de 200 mallas. Después de disolver al manganeso con ácido sulfuroso se obtiene:

Amalgamación, a las 18 horas. ..... 51.0% de plata.
Hiposulfito de sodio al 1.5%. . ..... 56.0% de plata.
Solución "extra" de hiposulfito, durante 48 horas ($Na_2S_2O_3$ 1.5%; $CuSO_4$ 2.0%). . . . . 81.5% de plata.
Cianuración por 12 horas. . . . . 84.0% de plata.

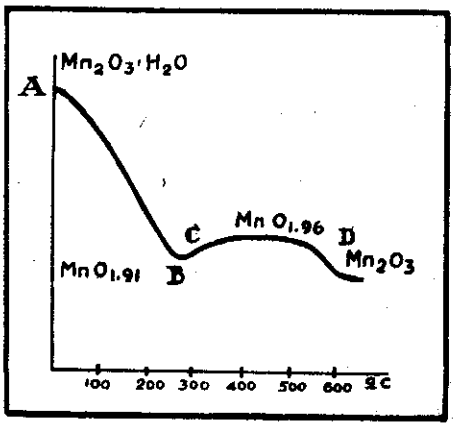


Fig. 3

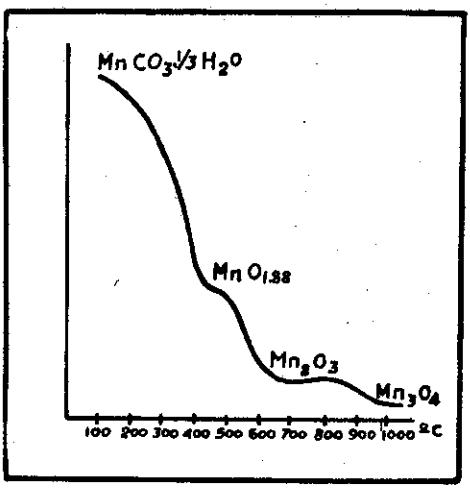


Fig. 4

Como puede apreciarse por los datos anteriores, la mejoría introducida a todos los métodos de beneficio, como resultado de la eliminación del manganeso con ácido sulfuroso, es muy notable; pero las mejores perspectivas se colocan del lado de la cianuración.

COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS OXIDOS DE MANGANESO.—El comportamiento térmico del pseudo-bióxido de manganeso o manganito manganoso, con el que la plata se une para dar el manganito correspondiente, se ilustra en la gráfica de la figura 3. En la porción de la curva que va de A a B, el manganito manganoso sufre una deshidratación que se acompaña de una oxidación si el calentamiento se efectúa con acceso de aire. En la porción de la curva que va de B a C, se obtienen diversos óxidos de manganeso intermedios entre $MnO_{1.91}$ y $MnO_{1.96}$. El primero corresponde al punto B y sus cercanías y el segundo se encuentra estable entre el punto C y el D. Estos óxidos intermedios no son compuestos definidos y sin duda corresponden a mezclas, en proporción variable, de bióxido y sesquióxido de manganeso, pero el diagrama de rayos X de las mezclas corresponde según Dubois([55]), solo al bióxido y sin que aparezcan las rayas características del sesquióxido. A partir del punto D; cesa la oxidación y se obtiene el sesquióxido con un diagrama de rayos X característico.

Ahora bien, el diagrama de rayos X del sesquióxido (manganito manganoso) inicial, es diferente del sesquióxido que se obtiene en caliente a partir de este inicial, por descomposición térmica de los óxidos intermedios. La variedad oxidable en caliente, se ha llamado alfa-sesquióxido y la variedad que se obtiene al partir del punto D, inoxidable al aire, se llama beta-sesquióxido. Se trata de dos variedades alotrópicas. El paso de la primera variedad a la segunda, se indica por el procedimiento técnico referido en la gráfica a unos 550°C.; el método dilatométrico sitúa la transformación en 600°C.

Existe la particularidad antes referida, de que la transformación es irreversible, es decir, se pasa de alfa-sesquióxido a beta-sesquióxido, pero la transformación contraria no tiene verificativo. Durante el enfriamiento el beta-sesquióxido sigue como tal hasta la temperatura ambiente. Durante el ca-

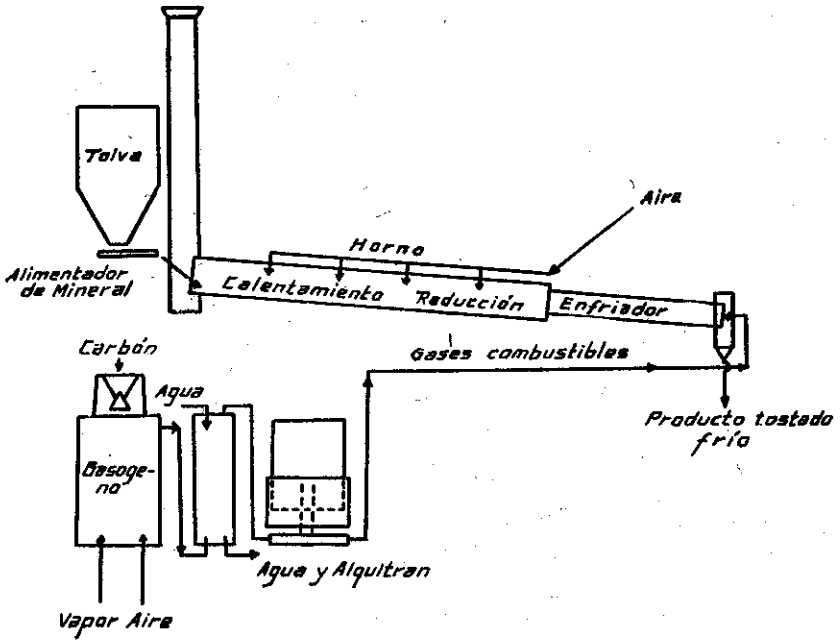


Fig. 5.

lentamiento el beta-sesquióxido se transforma a unos 900ºC, dando el óxido manganoso-mangánico. Esta última transformación térmica se ilustra en la gráfica de la figura 4, que se refiere al comportamiento térmico del carbonato manganoso.

La transformación alotrópica del manganito manganoso

que antes se relató, tiene gran importancia para el beneficio de minerales mangano-argentíferos que tienen parte de su plata combinada como manganito. En efecto, la transformación del manganito a unos 600°C., permite que por calentamiento a esa temperatura el compuesto se descomponga. Sin embargo, esta circunstancia no puede ser aprovechada integramente en la práctica, porque intervienen otros factores que complican este proceder sencillo.

El principal de estos factores es dilucidar si la plata y la sílice se combinan a alta temperatura. Clevenger y Caron encontraron que calentando sílice y plata, ambas en estado de fina división, se logra una reacción muy pronunciada a partir de 600°C.; Boulton, Riddell y Duschak([56]), están de acuerdo en que la plata, calentada con sílice a esa temperatura, se insolubiliza en soluciones de cianuro, pero no encuentran una evidencia satisfactoria que les permita suponer la formación de silicato de plata. Suponen que la insolubilización se produce por una adsorción superficial. Por otra parte, Leaver y Woolf([57]), han confirmado que calentando minerales naturales a 650°C., en presencia de sílice, parte de la plata se insolubiliza; la cantidad que se hace insoluble es de 40% a 50%.

Es posible que la insolubilización de la plata se deba a una combinación con sílice por efecto del calentamiento. Como se sabe, los silicatos son compuestos que se obtienen entre un óxido metálico y el óxido de silicio; si en vez del óxido se presenta el metal, la combinación no se efectúa. En el caso de la plata y la sílice, si el calentamiento se produce en atmósfera reductora, la plata no se insolubiliza, es decir, mientras la plata exista como metal, debido a las condiciones de reducción durante el calentamiento, la insolubilización no se produce. Además las mezclas de plata y sílice en las que la insolubilización de la plata se produce por calentamiento, se hacen solubles en su parte de plata si a su vez se calientan posteriormente en atmósfera reductora.

La breve reseña anterior que se refiere al comportamiento térmico del manganito manganoso por un lado, y por otro a las mezclas de la plata y sílice, permite conocer la razón por la que los métodos de descomposición térmica, calientan a los minerales mangano-argentíferos en atmósfera reductora para hacerlos

beneficiables con extracciones elevadas. Procediendo así, no solo se descompone al manganito de plata sino se evita y en casos se descomponen las combinaciones entre la plata y la sílice que pudieran formarse o se presenten en forma natural en los minerales.

Reseñados parcialmente los métodos especiales de beneficio para minerales mangano-argentíferos, falta indicar que los que ofrecen mejores perspectivas económico-metalúrgicas, son los que utilizan al ácido sulfuroso por un lado y los que descomponen térmicamente al manganito por el otro. Las particularidades de estos métodos y su aplicación en la práctica, serán objeto de los párrafos siguientes:

METODOS DE DISOLUCION DEL MANGANESO EN ACIDO SULFUROSO.—Como ya fué indicado, estos métodos verifican la descomposición del mineral de plata no soluble en cianuro, disolviendo al manganeso. En la parte de aplicación práctica, si se desean buenas extracciones de plata, se necesita disolver a todo el manganeso como indicó por primera vez Neal ([44]). El aumento en la extracción de plata difiere considerablemente para varios minerales, pero está en proporción directa con la cantidad de manganeso disuelto. Por ejemplo en Fresnillo, Zac., cada 0.1% de manganeso disuelto, representa un aumento en la extracción, de 7 gramos de plata por tonelada de mineral.

Los métodos al ácido sulfuroso tienen un costo mayor que la cianuración directa del mineral sin tratamiento previo; esto se comprende perfectamente al considerar que se hacen necesarias dos operaciones de disolución: la que corresponde al manganeso y que se verifica con el ácido sulfuroso, y la que se verifica con el cianuro alcalino para la plata. El principal factor en el costo adicional es el ácido sulfuroso. Naturalmente el costo de ácido será bajo cuando se cuente con gases sulfurosos de una operación de tostado de minerales sulfurados, pero no sucediendo ésto, se necesitará recurrir a la tostación de piritas o de azufre para obtener el ácido.

En los minerales naturales, el consumo de ácido sulfuroso no queda restringido al que necesita el manganeso para disolverse; lo consumen también los materiales básicos de la matriz

del mineral y por ese motivo el método debe aplicarse a minerales con matriz silizosa. La presencia muy generalizada de carbonatos alcalino-térreos en este tipo de minerales, hace que la aplicación del método sulfuroso sea muy restringida y solo se verifique en casos especiales.

Respecto a consumo de azufre para disolver al manganeso, teóricamente, cada unidad de manganeso como bióxido, requiere 5,517 gramos de azufre, pero prácticamente cada unidad de bióxido de manganeso consume cerca de 8 kilogramos de azufre. Naturalmente esta cifra es muy variable y la proporción es particular para cada mineral, aún sin tomar en cuenta el azufre consumido por los materiales atacables de la matriz.

En la aplicación práctica, el ataque del manganeso por medio del ácido sulfuroso, es la base del proceso Hamilton y del proceso McClusky. El segundo es una innovación al primero que se aplica en Fresnillo, Zac.

Método Hamilton.—Este procedimiento que también se conoce como método al ácido sulfuroso, se ha aplicado a unos minerales mangano-argentíferos en el Japón([12]). A grandes rasgos las operaciones son las siguientes:

1.—Molienda del mineral.
2.—Tratamiento con ácido sulfuroso en solución acuosa, hasta disolver a todo el manganeso que se presenta como óxido.
3.—Filtración y lavado de la pulpa con agua, hasta eliminar la última huella de manganeso.
4.—Cianuración de la pulpa exenta de manganeso, con o sin remolienda en solución de cianuro.

Cada una de las etapas del proceso Hamilton tiene su explicación y razón de ser. Respecto a la tercera etapa, que comprende una filtración y lavado muy minucioso, tiene como razón, el que se creía que el manganeso disuelto como sulfato y ditionato, necesita eliminarse completamente antes de cianurar, para evitar consumos inmoderados de cianuro. El método McClusky ha eliminado esta filtración tan minuciosa. Esta operación significa un gasto de 25 a 50 centavos por tonelada

de mineral y la innovación asegura un buen ahorro. Sin embargo, en algunos casos puede convenir la filtración ya que así se dispone del manganeso que puede pagar los gastos adicionales y rendir una ganancia.

Método McClusky.—Este proceso como se indicó poco antes, se aplica de manera exclusiva en Fresnillo, Zac.,([54]), para el beneficio de minerales mangano-argentíferos pobres en manganeso (menos de 1%) y que contienen además argentita y pirita. Los principios del método según Crawford y Binsacca son los siguientes:

a.—Parte de la plata se encuetra íntimamente asociada con los minerales de manganeso, los que impiden que el cianuro actúe sobre dicha plata.

b.—Cuando estos minerales se disuelven en anhídrido sulfuroso, la plata se hace accesible al cianuro. Si en estas condiciones el manganeso se precipita con emulsión de óxido de calcio y se precipita al estado mangánico por aereación, ya no afecta adversamente a la extracción aún cuando permanezca en la pulpa.

El método de beneficio consta de las siguientes etapas:

1.—El mineral se pulveriza en agua.
2.—La pulpa mineral en agua, se trata con SO_2 para disolver a los óxidos de manganeso rebeldes al tratamiento.
3.—El manganeso disuelto se precipita con lechada de cal.
4.—La pulpa se airea.
5.—Se procede a la cianuración en la forma usual.

El mineral se muele en molinos Marcy, utilizándose una solución de desecho de la planta de regeneración de cianuro. Esta solución normalmente contiene 0.008% KCN y viene ligeramente acidificada con ácido sulfuroso. Después de la molienda, la pulpa se diluye con más solución de desecho, hasta tener 1.5 de solución a 1 de sólidos. La finura de molienda es en promedio, de 30% a 35% a —200 mallas con solo 1% quedando en el tamiz de 10 mallas.

Después de la molienda la pulpa se bombea a las torres de tratamiento con ácido sulfuroso. Estas torres son de madera,

con sección de 3×3 pies y 17 pies de altura; son en número de tres y en su interior llevan obstrucciones, recubiertas de fundición blanca, para dispersar la pulpa conforme cae de la parte alta de la columna, de tal modo que se logre un contacto íntimo con los gases sulfurosos que ascienden desde la base del aparato.

Como un enriquecimiento progresivo de la pulpa en ácido sulfuroso, significa un mejor aprovechamiento de los gases; la pulpa no se alimenta directamente a las tres torres ya mencionadas, pasa solo a dos de ellas. De aquí, sigue a una cámara atomizadora que lleva dos cilindros que giran a una velocidad de 1,000 r.p.m., y de la cámara se descarga a un tanque condicionador. Ya de este tanque se toma la pulpa y se envía a la tercera de las torres, en la que se pone en contacto con gases ricos en anhídrido sulfuroso; los gases que escapan de este aparato, son los que se envían a todos los demás del sistema de tratamiento con ácido sulfuroso. Al final del tratamiento, los gases escapan a la atmósfera con solo 1% de SO_2, lográndose que se absorba el 85% del anhídrido sulfuroso que contiene disponible la mezcla gaseosa. Los gases se obtienen tostando en un horno Herreshoff de siete pisos, un concentrado de pirita que se obtiene por flotación.

La pulpa mineral ya tratada con el ácido sulfuroso, pasa a tanques acondicionadores, de tipo Devereaux y cuatro en número que trabajan en serie. El tiempo de agitación en cada tanque y a toda capacidad de la planta, 660 ton./día, es de 1.2 horas, pero es más común que se trabaje a media capacidad y que el período de agitación en cada tanque sea de 2.4 horas. El primer tanque sirve prácticamente como almacén o tanque de recibo, en el segundo se introduce aire para eliminar el exceso de anhídrido sulfuroso, en el tercero se introduce lechada de cal, que como antes se indicó, tiene por objeto alcalinizar la pulpa y precipitar los hidratos ferroso y manganoso; al último tanque acondicionador se admite un gran exceso de aire para oxidar los compuestos a hidróxidos férrico y mangánico. De este último tanque se alimenta un clasificador Dorr-bowl en circuito cerrado con un molino tipo Traylor. El derrame del clasificador lleva 60% —200 mallas y pasa a la planta de cia-

nuración normal de lamas, en donde se beneficia con minerales dóciles al beneficio.

Diariamente se lleva un control del tratamiento en una planta piloto de laboratorio, indicándose en ocasiones extracciones adicionales de 35 gramos de plata por tonelada de mineral. La recuperación práctica es difícil de conocer, por la mezcla que se hace de mineral rebelde con mineral dócil. El mineral rebelde, después del tratamiento con el ácido sulfuroso, llega al molino final Traylor, completamente desprovista de oxígeno y necesita muchas horas de agitación para que lo absorba, bajo estas condiciones no es difícil que la extracción con minerales dóciles se vea un tanto disminuída al rebajar la capacidad de aireación y sería muy conveniente aumentar la capacidad de oxidación de la pulpa de minerales rebeldes y mejor aún instalar una planta de cianuración independiente, que logre mejores resultados tomando en cuenta las necesidades especiales del beneficio.

El método McClusky como puede apreciarse por los datos anteriores es sencillo, pero para su aplicación económica requiere un manantial barato de azufre y que el contenido de manganeso sea bajo, además de que la matriz sea silizosa; aun con estas circunstancias favorables como en Fresnillo, Zac., no se tolera un exceso muy superior al 1% en manganeso.

Método Caron.—Los lineamientos generales del método, ya han quedado indicados en párrafos anteriores, para comprenderlo mejor, se reseña a continuación la marcha de las operaciones en la planta Tambang Sawah([58]), que beneficia minerales mangano-argentíferos por este sistema. La operación de esta planta a grandes rasgos es la siguiente:

El mineral se quiebra hasta 1 pulgada en seco y se reduce térmicamente, durante 4 horas en horno tipo "Clevenger", utilizándose gas pobre de bajo poder calorífico. El mineral reducido, se enfría bajo gas reductor en la sección de enfriamiento del horno, empleándose para ello 1.5 horas; después, se pasa a molienda en molino de bolas, pulverizándose en solución de cianuro, hasta que el 97% de mineral pasa por el tamiz de 200 mallas.

Después de la molienda el mineral se cianura por el sistema de "decantación-contínua-contracorriente" o C.C.D., empleando cuatro tanques agitadores y seis tanques espesadores; al final de los últimos, la pulpa pasa a filtro Oliver.

La solución pregnante del molino, se clarifica y precipita con polvo de zinc. El pricipitado se recoge en prensas Merrill.

La alcalinidad de la solución se lleva hasta un 20% a 30% de una solución saturada de óxido de calcio, adicionándose este óxido en los tres últimos agitadores.

La pérdida mecánica de cianuro es de 100 gramos de cianuro de sodio por toneladas de colas. La extracción de plata llega al 87.7% y la de oro alcanza 97% de los valores que son: plata 1,100 gramos por tonelada y oro 12 gramos por tonelada. El mineral en crudo solo da 25% de su plata, por cianuración.

Los consumos de reactivos expresados por kilo de plata extraída son los siguientes: cianuro de sodio 1,000 gramos; zinc 600 gramos. El consumo de cal es de 2.5 kilogramos por tonelada de mineral.

Reseñada en párrafos anteriores la aplicación práctica del método Caron, conviene ahora hacer algunas aclaraciones pertinentes, sobre todo en lo relativo a la reducción térmica, para lo que el proceso emplea gases reductores.

La temperatura de reducción de los óxidos superiores del manganeso, depende del carácter del material y de su pureza, pero la menor temperatura de reducción corresponde al monóxido de carbono, le sigue el hidrógeno y después el carbón. Para los minerales mangano-argentíferos, hay un margen de temperatura dentro de cuyos límites se obtienen los mejores resultados. Una temperatura alta, acelera la reacción de reducción y da un óxido manganoso muy estable; una temperatura baja alarga el tiempo necesario para la reducción completa y da un óxido manganoso poco estable. En general la mejor temperatura para la reducción, está comprendida entre 500°C. y 700°C. Para evitar reoxidaciones, el óxido manganoso se debe enfriar brúscamente en agua, o bien enfriarlo lentamente en atmósfera reductora. Es mejor el enfriamiento bajo atmósfera reductora, ya que da un óxido más estable.

Un aspecto muy interesante de la reducción de los óxidos

del manganeso a estados de oxidación inferior, por medio de gases que contengan carbono en la molécula, es la relativa a la descomposición del gas, evitando que se forme un depósito carbonoso sobre las superficies minerales, ya que como se sabe el carbón es un precipitante de los metales nobles y sobre del oro, contenidos en las soluciones de cianuro. Bell[59], efectuó muchas experiencias de reducción de óxidos del manganeso por medio del monóxido de carbono, asegurando que en ninguna de ellas obtuvo depósito de carbón. No obstante, con los minerales naturales sí se puede verificar el depósito si intervienen algunas impurezas del mineral. En la práctica, el depósito carbonoso se verifica cuando la relación de monóxido a otros gases, sobrepasa cierto límite; con gases pobres, tales como se obtienen comúnmente en los gasógenos, no se alcanza ese límite y la formación de carbón no se verifica.

Respecto al horno en el que se verifica la reducción, el "Cleveiger" ha sido diseñado especialmente para ese trabajo. Este horno está protegido por las patentes americana Nº 1,379,083 de 1921 y mexicana Nº 20,984 de 1922, en las que se especifica como "Aparato para tratar minerales o lo similar". En la figura 5 se ilustra un diseño de este horno el que comprende a tres zonas: una de precalentamiento, una de reducción y una de enfriamiento. El horno trabaja bajo el principio de la combustión progresiva del gas, primero en la zona de reducción en forma parcial y finalmente combustión completa en la zona de precalentamiento. Bajo estas bases, se pueden obtener condiciones fuertemente reductoras y calor suficiente para que las reacciones se verifiquen. Por lo demás el horno es del tipo tubular rotatorio, muy económico en su funcionamiento, requiriendo para moverlo, así como para la acción de los ventiladores y conducción del gas, solo 7.24 kilowatts para horno de 50 toneladas de capacidad diaria.

Respecto a otras particularidades del método Caron, la alcalinidad de la solución debe ser la suficiente para proteger al cianuro, debiéndose evitar una alcalinidad muy alta, ya que con ella se acelera la oxidación del óxido manganoso con formación subsiguiente de manganitos. En algunos casos la alta alcalinidad puede aumentar el consumo de cianuro.

La aereación debe ser lo más enérgica posible y empezar desde la molienda; el óxido manganoso actúa como reductor enérgico y debe neutralizarse su efecto para que la extracción de plata sea alta. El ajuste correcto entre el aire y la alcalinidad, es el principal control que se efectúa en la práctica.

Cuando además de la plata los minerales contienen zinc y cobre, estos últimos se presentan también parcialmente como manganitos, los que no son solubles en cianuro, si se les trata en su estado natural, pero una vez calcinados se decomponen a semejanza con el manganito de plata y dan origen a consumos muy elevados de cianuro. Está circunstancia complica el sistema de beneficio, pero el alto consumo de cianuro puede remediarse regenerando las soluciones.

La presencia de antimonio da lugar a muchas dificultades y aun puede hacer inservible al método. Parece que el antimonio se combina con la plata dando un compuesto que es rebelde al tratamiento y no descomponible térmicamente.

Para la aplicación del método Carón a minerales manganoargentíferos mexicanos, solo se indicarán los resultados obtenidos con el mineral siguiente:

Guanaceví, Dgo.—Puede decirse que este mineral pertenece a un tipo argentífero silizoso, conteniendo calcita, magnesita y minerales manganesíferos. El manganeso se presenta como rodonita y en menor cantidad como rodocrosita y pirolusita; en pequeñas cantidades se encuentra pirita, galena y esfalerita. La cianuración directa con mineral de este tipo, ya se indicó en 65% de la plata y 77% del oro. El mineral contuvo 811 gm/ton. de plata y 1.3 gm./ton. de oro. El análisis químico se indica a continuación:

Humedad	6.70%
Insoluble	73.30%
Zinc	1.60%
Bióxido de manganeso	12.99%
Oxido de calcio	3.28%
Fierro	3.55%

Beneficiando por el método Caron([00]), se obtuvo en el laboratorio 92.8% de la plata y 99% del oro; en el trabajo en escala semicomercial (en plata de 50 toneladas), se logró 90.5% de la plata y la extracción de oro fué la indicada en laboratorio de 99%. El consumo práctico de cianuro fué de 6.31 kilos de cianuro de potasio por tonelada de mineral, consumo muy alto pero debido en gran parte al zinc existe la posibilidad de reducirlo. El consumo de cal fué de 4.9 kilos por tonelada y el aceite combustible necesario para la operación de tostación es de 60.8 kilos de chapopote por tonelada de mineral.

Método American Cyanamid.—Este procedimiento es muy reciente y aún no existen plantas que lo utilicen en la escala comercial. Por los datos de laboratorio se sabe que, todos los minerales mangano-argentíferos con los que se ha experimentado, se adaptan al método dando extracciones de plata comprendidas entre 85% y 93%. A grandes rasgos el método consiste en lo siguiente:

El mineral se pulveriza en seco hasta 6 mallas, se mezcla en 1% en peso de aceite combustible y se sujeta a tostación reductora (en vez de aceite combustible puede usarse carbón, pero se necesitará una cantidad como cuatro veces mayor de aceite). La carga durante la tostación se mantiene a unos 600°C. durante 45 minutos, dejándose después enfriar hasta la temperatura ambiente, bajo atmósfera reductora.

El producto reducido y frío se remuele en agua hasta el límite necesario y se sujeta a flotación. Durante esta operación, se usa kerosina y aceites espumantes: Barrett Nº 4 y aceite de pino. El objeto de esta operación es eliminar el exceso de materia carbonosa e hidrocarburos que no se quemaron durante la tostación. Incidentalmente en el concentrado se recupera parte de los valores.

Las colas de la flotación se espesan y después se sujetan a cianuración según el procedimiento usual para esta operación. Sin embargo, no es esta la sola marcha a seguir y la flotación puede ser posterior a la cianuración, obteniéndose resultados semejantes si se flota el carbón que ya sirvió como precipitante de la plata y el oro.

Respecto a la aplicación práctica, como antes se dijo, aún no hay instalaciones que trabajen el método y la parte principal debe ser la reducción del mineral, y el tipo de horno en el que esta operación debe efectuarse. El horno de tipo Wedge, puede ser usado con posibilidades de éxito, además del horno tubular rotatorio que tiene la ventaja de mayor capacidad.

En relación a los resultados por obtener con el método que se describe, a continuación se indican las pruebas obtenidas con con minerales procedentes de Tetela de Ocampo, Pue.([61]).

PRUEBA No.	1 y 2	4 y 5
Mineral de:	La Paz	San Fernando
Tratamiento térmico:		
Mineral a —10 mallas, gramos	1200	1200
Aceite combustible, gramos	6	6
Temperatura media °C.	601	608
Tiempo de tostación, minutos	45	45
Pérdida de peso en la tostación	4.6%	3.4%
Tiempo de enfriamiento, horas	18	18

Después de tostado el mineral, se mezcló y cada muestra se dividió en dos lotes; los productos se remolieron en molino de rodillos, empleando para una de las muestras 5 minutos de molienda y para la otra 10 minutos. La descarga del molino se flotó, en la forma que se indica a continuación:

Flotación del mineral calcinado

PRUEBA No.	1 y 2		4	5
Minutos de molienda	5	10	5	10
Ensaye de cabezas:				
Plata gm./ton.	321.3	320.2	125.5	123.4
Oro gm./ton.	5.00	5.28	20.23	24.34
Concentrado:				
Peso en %	9.83	10.27	5.30	5.35
Plata gm./ton	909.2	1038.9	829.1	860.5
Recuperación de plata.	27.80%	33.35%	35.10%	37.30%
Oro gm./ton.	9.94	12.34	54.17	50.74
Recuperación de oro	19.50%	24.00%	14.20%	11.95%
Colas:				
Peso en %	90.17%	89.73%	94.70%	94.65%
Ensaye de colas:				
Plata, gm./ton.	257.1	237.9	86.1	81.6
Oro, gm./ton.	4.46	4.46	18.34	21.08
Contenidos:				
Plata.	72.20%	66.65%	64.90%	62.70%
Oro.	80.50%	76.00%	85.80%	88.05%

En todas las pruebas de flotación el período fué de 12 minutos, los reactivos que se usaron fueron los siguientes:

PRUEBA No.	1	2	4	5
Reactivos en gm./ton. de calcinado:				
Kerosina	404	404	522	522
Barrett Nº 4	172	127	268	322
Aceite de pino	27	172	27	27

Después de efectuada la flotación, las colas se filtraron y se muestreó el coke formado en el filtro, cianurándose en botellas por agitación durante 48 horas. Los resultados de esta operación se indican a continuación:

PRUEBA No.	1 y 2		4	5
Dilución	2.60	2.54	3.32	3.34
Sol. entrada, % KCN	.139	.139	.150	.150
Sol. entrada, % CaO	.115	.115	.123	.123
NaCN: kg./ton.de calcinado	.562	.504	2.046	2.014
CaO: kg./ton. de calcinado	10.614	11.793	11.158	11.067
Residuo, ensaye:				
Plata, gm./ton.	33.60	33.94	19.54	17.14
Oro, gm./ton.	.94	.68	.17	.34
Extracción por cianuración:				
Plata	62.80%	57.15%	50.18%	49.60%
Oro	63.50%	64.38%	85.00%	86.61%
Extracción total por flotación y cianuración:				
Plata	90.60%	90.50%	85.28%	86.90%
Oro	83.00%	88.38%	99.20%	98.56%

SITUACION ECONOMICA DE LOS METODOS ESPECIALES.—Si se hace un resumen de todo lo que se ha venido diciendo sobre métodos de beneficio para los minerales mangano-argentíferos oxidados, se encontrará que los métodos especiales se significan por una buena eficiencia metalúrgica, que los coloca en el mismo plano que los beneficios ordinarios aplicados a minerales dóciles. Pero en la práctica, todo negocio metalúrgico significa de preferencia una eficiencia económica más que metalúrgica, conviniendo estudiar este aspecto

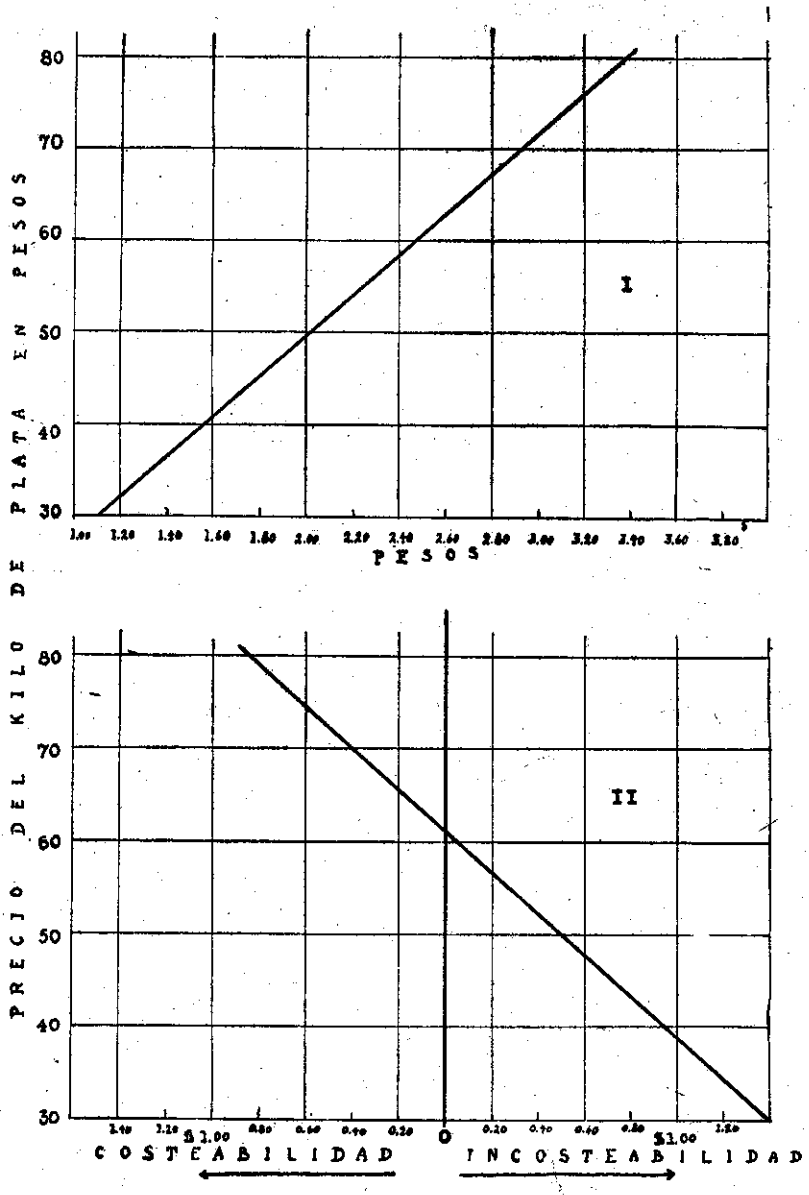

PRECIO DE PLATA EN PESOS
80
70
60
50
40
30
I
PESOS
PRECIO DEL KILO DE
80
70
60
50
40
30
II
$1.00
0
$1.00
COSTEABILIDAD
INCOSTEABILIDAD

Fig. 6.

de la cuestión pues un aumento en la eficiencia metalúrgica puede en ocasiones ser antieconómico. No obstante que para la mayor parte de los minerales mangano-argentíferos mexicanos, los métodos especiales se hacen costeables, hay sus excepciones y una de esta la constituye un mineral del Estado de Puebla.

La cianuración directa de este mineral en crudo, pulverizado hasta que el 90% pase por la malla del 200, se verifica de acuerdo con los datos siguientes:

Dilución de la pulpa.	2.5
Tiempo de agitación, horas.	48
Consumo NaCN por ton., kgm.	0.692
Consumo CaO por ton., kgm.	10.250
Concentración de la solución.	0.15% KCN
Extracción de plata.	66.1 %
Extracción de oro.	95.0 %

La ley media del mineral que se trata, es de 200 gm./ton. de plata y 4 gm./ton. de oro. Dadas estas leyes, se calculó como más económica una planta de cianuración según el sistema C.C.D. o de decantación-continua-contracorriente, que ya con cuatro espesadores para el lavado, da una eficiencia de 99.3% en la disolución y una pérdida mecánica de cianuro de 195 gramos por tonelada de sólidos.

La aplicación de un método especial a este mineral, dió una extracción total de plata de 88.7% y de 93.5% para el oro. El consumo de cianuro llegó hasta 1,259 gm./ton. de cianuro de sodio y 11,432 gm./ton. de óxido de calcio.

Bajo las condiciones ya indicadas, la situación se puede resumir en una extracción superior en 1.5% del oro, a favor de la cianuración directa, contra 22.6% de extracción en plata a favor del método especial. Beneficiando los minerales ya dichos, con 200 gm./ton. de plata y 4 gm./ton. de oro, si se toma a este último como constante y el precio de la plata se hace variable, se tendrá a favor del método especial los valores que se indican en la gráfica I de la figura 6. Tomando en cuenta los diferentes consumos de cianuro, el costo del combustible adicional para el mé-

todo especial y otros reactivos necesarios, se obtiene la gráfica II de la figura 6, que indica que la aplicación del método especial no tolera una variación en el precio de la plata que sea inferior a $61.00 el kilogramo. En este caso como fácilmente se comprende, no es de aconsejarse la introducción del método especial al beneficio del mineral, ya que a pesar del aumento en las extracciones del método resulta antieconómico, con precios normales de la plata.

El ejemplo anterior, se refiere a un mineral con poco contenido de manganeso, menos de 1% y con matriz constituída por pórfido riolítico alterado y caliza; no se puede recurrir así al sistema de beneficio con ácido sulfuroso que sería el más indicado, dado el bajo contenido de manganeso y el mejor sistema de beneficio es la cianuración directa aún a costa de la pérdida de plata por las bajas extracciones.

Otros minerales con fuertes contenidos de manganeso y leyes relativamente altas de plata y oro, sí dan utilidades superiores a las que se obtienen por otros sistemas, si se les aplica alguno de los métodos especiales de beneficio que se han relatado. Como tipo de estos minerales, se indica uno de Guanaceví, Dgo., que se comporta en la forma que a continuación se indica:

Análisis del mineral:

Humedad	6.70 %
Insoluble	73.30 %
Zinc	1.60 %
Bióxido de manganeso	12.99 %
Oxido de calcio	3.28 %
Fierro	3.55 %
Cobre	huellas

Los contenidos de metales preciosos del mineral fueron: plata 811 gm./ton. oro 1.3 gm./ton. Tomando la plata a $40.00 kilogramo y el oro a $3.50 el gramo, el valor del mineral es:

Plata	$ 32.44
Oro	$ 4.55
Total	$ 36.99

El valor de los metales preciosos extraídos por la cianuración directa del mineral en crudo, es el siguiente:

Plata, 65%	$ 21.09
Oro, 77%	$ 3.50
Total	$ 24.59

El valor de extracción para el método especial es:

Plata, 90.5%	$ 29.36
Oro, 99%	$ 4.50
Total	$ 33.86

De acuerdo con los datos anteriores, a favor del método especial se tienen las cantidades:

Plata	$ 8.27
Oro	$ 1.00
Total	$ 9.27

Haciendo un cómputo de los consumos adicionales que exige el método especial, sobre los requeridos por la cianuración directa del mineral en crudo, se puede formar la siguiente tabla de comparación:

DETALLE	CIANURACION		METODO ESPECIAL	
KCN. gm/ton (a $ 1.60 kgs.)	6 310	$ 10.096	6 310	$ 10.096
Cal, gm/ton (a $ 15 00 ton)	7.160	.107	4.900	.073
Combustible, (combustóleo) kgm/ton (a $ 50.00 ton)			60.8	3.040
Fuerza, H, P. St. (tomado a $ 500 el H. P. St. año)			0.195	.273
Personal adicional				.420
Amortización, intereses, etc				1.000
Totales		$10.203		$ 14.902

En resumen los resultados del método especial se pueden expresar en la forma siguiente:

Extracción adicional.	$ 9.27	por tonelada
Costo adicional.	$ 4.70	„ „
Utilidad adicional.	$ 4.57	„ „

POSIBLES MEJORAS A LOS METODOS ESPECIALES.—Al dar poco antes los costos del beneficio para mineral de Guanaceví, Dgo., quedó demostrada la conveniencia de introducir como sistema de beneficio un método especial. Los costos que se indicaron son susceptibles de disminuir notablemente, máxime que los costos para el método especial se computaron tomando como base una planta de 50 toneladas diarias y es ésta una capacidad muy baja. La capacidad mínima, para una planta que trabaje por un sistema de descomposición térmica del manganeso, debe colocarse en la cercanía de 200 toneladas diarias. La disminución en costos puede lograrse así, aumentando simplemente la capacidad de la planta, pero la disminución de costos que presenta mayor interés, se obtiene mediante importantes mejoras que pueden introducirse al sistema de beneficio. Desde luego se hace notable que los métodos de descomposición térmica no toman en cuenta lo siguiente:

a.—Los minerales mangano-argentíferos oxidados, están constituídos en la generalidad de los casos, por una parte rebelde y por otra dócil a los beneficios ordinarios. No obstante, los métodos especiales tratan a todo el mineral como si el total fuera rebelde.

b.—Como regla general, los minerales mangano-argentíferos oxidados contienen zinc, cobre y sales ácidas solubles que consumen una gran cantidad de cianuro y se necesita contrarrestar ese consumo.

c.—Los métodos especiales solo recuperan a la plata y el oro y no toman en cuenta a otros productos de valor que pudieran aprovecharse.

El carácter de dualidad de los minerales mangano-argentíferos con relación a los sistemas de beneficio, estableciendo una

parte dócil y otra rebelde, ya se ha indicado en repetidas ocasiones. También al tratar de la flotación, se dijo que por este sistema se puede lograr un concentrado de sulfuros que representa a la parte dócil del mineral, además de un concentrado de óxidos en el que se recupera la parte rebelde.

Al tratar térmicamente a todo el mineral, se hace necesario calcinar una gran masa de material inerte, ya que fuera del manganito que es el único que necesita ser descompuesto, el resto del mineral, o bien rinde sus valores sin tratamiento preliminar como la parte dócil, o bien no tiene valores como la matriz.

La cantidad de óxidos de manganeso contenido por los minerales mangano-argentíferos es muy variable, pero puede aceptarse como poco común, un mineral con más de 20%, habiendo regiones como Guanaceví, una de las más manganesíferas, en la que el límite máximo de manganeso parece colocarse en 15%, y aún existen minas de diversas regiones manganesíferas del país, cuyos minerales son rebeldes a causa del manganeso y sin embargo no contienen ni siquiera 3% de óxidos de este metal. Se comprende que en estas condiciones, el desperdicio que se hace de combustible para el calentamiento de la masa inerte, es de consideración. Aun en los casos en que el contenido de manganeso llega hasta el 15%, si se trata térmicamente un concentrado de manganeso, tal como el que puede obtenerse por flotación, el ahorro de combustible es de significación ya que se requiere solo de 50% a 70% del combustible que se necesita para calcinar todo el mineral. En esta forma si se atiende al consumo de combustible, es de recomendarse operar sobre un concentrado de manganeso y no sobre el total del mineral.

No solo el ahorro de combustible empleado en la reducción de los óxidos, a que antes se alude, también los menores gastos que origina la flotación comparada con la cianuración, indican que se debe introducir a la flotación en el beneficio.

Otro factor de importancia capital que interviene en una comparación entre la flotación y la cianuración, es el relativo a la molienda del mineral. Para la flotación del mineral, atendiendo a la generalidad de los mangano-argentíferos, no se necesita llevar la molienda más allá del 100% a través de 60 a 80 mallas, para lograr buenas extracciones; en cambio por cianuración, pa-

ra lograr extracciones elevadas, se necesita pulverizar más finamente, en tal forma, que pase por tamiz de 200 mallas un porcentaje de consideración. Fácilmente se comprende el ahorro que significa, remoler solo la parte del mineral que tiene leyes recuperables y no extender el costo de la molienda a una gran masa de material inerte.

En relación con la molienda, conviene señalar un hecho interesante: Coghill indicó para un mineral mexicano, la aparente segregación del mineral refractario de plata, en la línea de contacto entre el cuarzo y los óxidos de manganeso; pero no solo el manganito de plata, también algunas otras especies minerales que son bastante comunes en minerales mangano-argentíferos oxidados, tienen tendencia a presentarse de manera preferente entre las líneas de contacto de los diversos materiales de la matriz. Resulta por esto, que parte de los minerales pueden ser liberados con relativa facilidad, aún cuando la molienda sea gruesa. Las especies minerales que con más frecuencia se presentan en la forma que se relata, es la molibdenita en Guanaceví, Dgo., y el oro en Tetela de Ocampo, Pue., sin que esta aseveración excluya a otros minerales mangano-argentíferos respecto a esta particularidad.

La importancia de la liberación de valores a que antes se alude, puede comprenderse por el ejemplo que sigue y que se refiere a la recuperación de oro, con un minral de la mina Espejeras, Tetela de Ocampo, Pue.

La experiencia se efectuó en máquina "Minerals Separation", de laboratorio con pulpa a 33% de sólidos. El mineral se pulverizó en seco en máquina de discos, con los resultados siguientes:

MALLAS	% EN PESO	% ACUMULATIVO
− 10 + 20	13.73	
− 20 + 40	21.93	35 66
− 40 + 60	17.14	52.80
− 60 + 80	6.42	59 22
− 80 + 100	7.20	66.42
− 100 + 150	6.35	72.77
− 150 + 200	7.85	80.62
− 200	19.38	100.00

El mineral ensayó 345 gm./ton. de plata y 2 gm./ton. de oro; los resultados de la flotación fueron:

PRODUCTO	PESO %	RELACION DE CONC.		GRAMOS TON.		RECUPERACIONES	
		Au.	Ag.	Au.	Ag.	Au %	Ag %
Concentrado	0,55	56.5	11.4	113	3927	31.2	6 3

Como reactivos se usaron: Xantato etil-potásico, en cantidad que correspondió a 35 gm./ton., el cual se agregó a la celda y se le dió un período de acondicionamiento de 5 minutos con pulpa á 50% de sólidos; después de esto, se diluyó a 33% de sólidos y se agregó "Aerofloat" Nº 25 en cantidad de 60 gm./ton.; el concentrado a que se refiere la tabla anterior, se colectó solo durante 5 minutos, pero al final de este período, la espuma aún contenía valores. La extracción total que se logró durante 15 minutos de flotación fué de 47.25% del oro.

Como puede comprenderse por lo expuesto, la liberación de valores aún con molienda muy gruesa, puede ser de importancia en algunos casos, ofreciendo buenas perspectivas el intentar una recuperación de valores, utilizando esta circunstancia. En aquellos casos en los que los minerales contengan algo de molibdenita, ésta puede recuperarse sin dificultad, preferentemente instalando una celda de flotación en la boca de descarga del molino, o bien flotando diferencialmente el concentrado de sulfuros. En el primer caso, con solo utilizar un espumante adecuado, se puede recoger un concentrado de molibdeno. La operación puede resultar tan económica, que basta aproximadamente dos centésimos de porciento de molibdenita, para pagar los costos adicionales en una planta que beneficie unas 50 toneladas diarias de mineral.

Resumiendo los datos que anteceden, se aprecia que todos los factores que intervienen en disminuir el costo del beneficio, quedan favorecidos con la introducción de la flotación.

La introducción correcta de la flotación, debe significarse por la obtención de dos concentrados: uno de sulfuros y otro de óxidos. El concentrado de sulfuros, puede contener a la casi to-

talidad de éstos, teniendo valor no solo por su plata y oro, sino además por su contenido de metales industriales: plomo, cobre y zinc, que frecuentemente se presentan en los minerales. Como extracción práctica que puede lograrse para este concentrado, se puede suponer salvo casos excepcionales, de 40% a 60% de la plata y de 60% a 80% del oro, amén de las extracciones de plomo, cobre y zinc que obtengan. No está de más indicar aquí, que frecuentemente una buena proporción de los valores asociados con sulfuros, se presentan con la esfalerita y se debe procurar que ésta flote para lograr una buena extracción; también en la galena tiene valores, pero se cita preferentemente a la esfalerita por dos razones: los valores contenidos en esfalerita son superiores a los contenidos en galena, y la esfalerita con frecuencia se procura no flotarla para evitar castigos del concentrado por el zinc que contiene.

El concentrado de sulfuros de que antes se habla, es un producto que sin mayor elaboración puede realizarse a las fundiciones, ya que para los minerales mangano-argentíferos pueden lograrse relaciones de concentración muy altas en este tipo de flotación. De realizarse los concentrados a una fundición, adquieren valor los metales industriales que contiene y es ésta otra circunstancia favorable para su venta sin mayor elaboración.

El concentrado de óxidos puede contener al resto de valores no recuperados en la flotación de sulfuros, prácticamente a todo el manganeso y algunas impurezas. La cantidad de concentrado obtenido, será proporcional a la cantidad de materiales no-silizosos contenidos en el mineral; como límite máximo de peso de este concentrado, se puede tomar un 30% del peso del mineral. Como se comprende, el valor de este concentrado, enviado a una fundición, es muy bajo y no soportaría los fletes necesarios para el transporte en la mayoría de los casos, por lo general se necesitaría proceder a su reducción en la planta misma, para lo que se debe aplicar el sistema de beneficio por cianuración, previa descomposición térmica del manganito de plata.

Ahora bien, la plata contenida en el manganeso, no es recuperable por los métodos ordinarios, sobre ésto ya se ha insistido mucho, si se recurre a la flotación, el manganito se puede recuperar en un concentrado, siempre que el beneficio se orien-

te hacia la recuperación del manganeso con el que la plata está combinada. Es decir, es este punto, prácticamente debe hacerse abstracción de la plata y se debe elaborar un producto de manganeso. Después de eliminada la plata, el concentrado de óxidos de manganeso se puede realizar como tal, bajo condiciones favorables de transporte.

Con mucha frecuencia los minerales mangano-argentíferos oxidados, hacen un gran consumo de cianuro; este consumo no se debe al manganeso ni tampoco a una oxidación hasta cianato, las causas son: sales ácidas solubles zinc y cobre. En cada caso particular, el consumo puede deberse a alguna o algunas de las tres causas antes mencionadas pero lo frecuente es que se deba solo a dos de ellas, sales ácidas solubles y presencia de zinc. También por lo general, solo actúa una sola de las causas como principal y el efecto de las otras es de mucho menor cuantía..

Las sales ácidas que consumen cianuro, se pueden eliminar dando un lavado al mineral que sea previo a la cianuración; en otros casos, relativamente frecuentes, el efecto de las sales se elimina al calcinar el mineral ya que así se descomponen estas sales. Esta última razón se verifica al aplicar los métodos de descomposición térmica del manganito, en los que es frecuente encontrar que, el consumo del mineral reducido por tostación es menor que el consumo de cianuro que corresponde al mineral en crudo. En todo caso, si se descompone térmicamente un concentrado de flotación de óxidos, el consumo de cianuro por sales solubles queda eliminado, ya que dichas sales quedan eliminadas en el tratamiento previo a la reducción térmica.

El zinc y el cobre se presentan en los minerales mangano-argentíferos, casi exclusivamente en dos formas: como sulfuros, esfalerita y chalcopirita, y como óxidos combinados al manganeso. De estas variedades, los sulfuros se obtienen en el concentrado de sulfuros de la flotación, pasando al concentrado de óxidos la parte de los metales que se encuentran asociados íntimamente al manganeso.

Bajo condiciones normales de cianuración, todos los minerales de cobre, excepto la crisocola y chalcopirita, son suficientemente solubles en la solución de cianuro para hacer un elevado consumo de éste, a no ser que el cianuro combinado

con el cobre se regenere. El cobre contenido en los óxidos de manganeso y posiblemente como manganito, es insoluble en cianuro cuando crudo, pero cianurado después de que ha sufrido un calentamiento bajo condiciones reductoras, es tan soluble o más que la plata contenida en el mineral y por esta razón, no se puede esperar una acción selectiva de las soluciones diluidas de cianuro, a fin de disolver solo a la plata sin atacar al cobre. Así, para beneficiar por cianuración minerales de manganeso y plata que contengan cobre, y que se hubieren reducido térmicamente, debe haber en la solución, mayor proporción de cianuro que el necesario para disolver a la suma de cobre y plata.

El cianuro consumido por el cobre, oscila para varios minerales, entre 2.0 y 2.9 kilos de cianuro de sodio por kilo de cobre; para el manganito de cobre calcinado, el consumo es muy próximo a 2 kilogramos de cianuro de sodio por kilogramo de cobre contenido.

De los minerales de zinc, se disuelven con relativa facilidad, la smithsonita, hidrozincita, zincita y calamina, siendo poco solubles la willemita, esfalerita y franklinita. El manganito de zinc, insoluble en crudo, calentando bajo condiciones reductoras, se comporta en su disolución en cianuro, como si fuera zinc metálico, es decir, se disuelve fácilmente.

El cianuro consumido por el zinc, oscila para varios minerales, entre 1.5 y 4.0 kilogramos de cianuro de sodio por kilogramo de zinc; para el manganito, se tiene aproximadamente igual proporción que con el cobre, 2 kilogramos de cianuro de sodio por kilogramo de zinc contenido cuando se cianura después de calcinar.

La acción del cobre y del zinc, no se detiene en la cianuración a su simple disolución en el cianuro, siguen causando muchos trastornos. La solución de cianuro doble de cobre-sodio, es un disolvente muy débil de la plata y el oro; sin embargo, la cantidad de cobre puede llegar hasta 5 kilogramos por tonelada de solución, sin que se disminuya el poder disolvente de ésta en forma apreciable, si hay presente además, la cantidad necesaria de cianuro de sodio libre. La cantidad de cianuro de sodio libre, no es superior en este caso a la que necesita una solución pura.

El zinc y el cianuro forman varias combinaciones que son disolventes muy débiles de la plata y el oro. Al cianurar minerales que contienen zinc soluble, si se parte inicialmente de una solución pura de cianuro alcalino, la extracción de plata decrece conforme la solución se usa, a no ser que, conforme el zinc se va acumulando en la solución de trabajo, el cianuro libre se vaya aumentando para mantener una extracción máxima de plata. Tan pronto como entra zinc a una solución de cianuro, se le necesita agregar más cianuro libre en relación con una solución pura, es decir, una parte del cianuro libre queda inactivo como consecuencia del zinc contenido por la solución. La adición continuada de cianuro, para lograr en cada ciclo de la disolución la cifra cada vez en aumento de cianuro libre, pronto resulta en una acumulación inmoderada de cianuro que permanece inactivo, aumentándose las pérdidas mecánicas. En la práctica, cuando una solución contiene ya bastante zinc, éste se elimina y la solución se regenera. El efecto nocivo es tan marcado, que si no se cuenta con instalaciones para la regeneración de las soluciones, es preferible, llegado ese límite, tirar las soluciones y perder el cianuro que contienen a seguir usándolas.

En vista de lo anterior, cuando el concentrado de óxidos de manganeso contenga zinc y cobre solubles, en cantidad que entorpezca a la cianuración normal, se les necesitará eliminarlos de la solución y regenerar éstas para evitarse trastornos posteriores en el beneficio y consumos inmoderados de cianuro El método de precipitación y regeneración del sulfuro de sodio y ácido sulfúrico, estudiado por Leaver y Woolf([62]), puede ser de aplicación ventajosa en algunos casos, en otros se puede substituir el ácido sulfúrico por ácido sulfuroso y aun la regeneración con ácido sulfuroso según Mills y Crowe([63]), modificada para recuperar cobre, tal como se practica en algunas instalaciones nacionales puede utilizarse con ventaja. Estos aspectos de la cuestión son particulares para cada mineral y no solo influyen las características de éste, sino además intervienen otros factores de carácter local, que hacen no se puede decir nada en general

Como puede apreciarse por todo lo que antes queda dicho, no obstante que los minerales mangano-argentíferos oxidados,

son rebeldes a los tratamientos metalúrgicos, hay sistemas especiales que se les pueden aplicar con éxito. Además, son muchas las innovaciones que se pueden introducir a dichos sistemas para hacer el beneficio más económico y completo. De manera general, una planta para el beneficio completo de estos minerales, cuando la proporción de manganeso sea elevada, necesita constar de una sección de flotación de sulfuros, flotación de óxidos, reducción térmica de los óxidos y cianuración de los mismos. En esquema general se ilustra en la figura 7, una planta de este tipo.

CONCLUSIONES

1.—La plata y el manganeso se combinan entre si, formando un manganito de plata, con fórmula general $xAg_2O:yMnO_2$, el que tiene composición variable.

2.—A consecuencia de la combinación, la plata contenida en el manganito no se recupera por los métodos generales de concentración, ni por los de disolución aplicados al mineral en crudo, porque el manganito de plata es insoluble

3.—El manganito de plata se descompone por vía química o termo-química y hay necesidad de recurrir a estos procesos para lograr una extracción aceptable de los valores.

4.—Los métodos especiales para el beneficio de estos minerales, son eficientes tanto metalúrgica como económicamente y con mayor razón si se aplican sólo a la parte rebelde del mineral.

5.—Aplicar los métodos especiales en la farma indicada, se hacen recuperables además de la plata y el oro otros metales, tales como manganeso, cobre, plomo, zinc y molibdeno.

6.—Siendo factible metalúrgica y económicamente, el beneficio completo de los minerales mangano-argentíferos oxidados, debe procurarse el aprovechamiento íntegro de los valores contenidos en dichos minerales, terminándose con los malos aprovechamientos de los recursos naturales.

BIBLIOGRAFIA

1.—JOHNSON-CALDECOTT: Proc. Chem. Met. Soc. of South Africa, Vol. 3 p. 52: 1902-03.
2.—ROSE, T. K.: Proc. Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol. 3, p. 60. 1902-03.
3.—GOODALE, C. W.: Trans. AIME, Vol. 17, pp. 767-778; 1888-89. Trans. AIME, Vol. 18, pp. 910-913; 1889-90.
4.—EISSLER: The Metallurgy of Gold. Grosby Lockwood & Sons, London, 1907, p. 416.
5.—LINTON, R.: Jour. Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol. 9, pp. 51-52, 307-308, 1908-09.
6.—HAMILTON, E. M.: Jour Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol. 10, pp. 65-67, 1909-10.
7.—KNOPF, A.: U. S. Geol. Survey Bull. 735-A, 2 pp., 1922.
8.—CLEVENGER-CARON: U. S. Bureau of Mines Bull. 226, p. 11, 1925.
9.—COGHILL, W. H.: Min. & Sci. Press. Vol. 104, p. 754, 1912.
10.—COGHILL, W. H.: Min. & Sci. Press. Vol. 104, p. 794, 1912.
11.—CLEVENGER-CARON: U. S. Bureau of Mines, Bull. 226, p. 14, 1925.
12.—SAITO, H.: Japan J. Mining, Vol. 44, pp. 753-84, 1928.
13.—FLORES, T.: Instituto Geológico de México, Folleto de Divulgación No. 38, pp. 35-37, 1932.
14.—FLORES, T.: Eng. Ming. Jour., Vol. 137, p. 187, 1936.
15.—HAMILTON, E. M.: Jour. Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol. 10, pp. 65-67, 1909-10.
16.—NEAL, W.: Jour. Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol 17, pp. 9-18, 1916.
17.—VINCENT, C. R.: Vol. 162, pp. 159-61; París, 1916.
18.—CLARKE, F. W: The Data of Geochemistry, U. S. Geol. Survey Bull. 770, p. 542, 1924.
19.—EMMONS, W. H.: Geol. Survey Bull. 625, 1917.
20.—CLARKE, F. W.: cita 18, p. 540.
LINDGREN-HILLEBRAND: Am. J. Sci., 4th Series, Vol. 18, p. 448, 1904.
FERMOR: Rec. Geol. Survey of India, Vol. 36, p. 295, 1908.
21.—MOISAN, H.: Traité de Chimie, T. IV, p. 506, 1907.
22.—KOSZEGI, Z.: Anal. Chem. 86, p. 346, 1931, y C. A. 26, p. 664.
23.—VOLHAR-WOLFF: citado por Treadwell: Tratado de Química Analítica, T. II. Análisis Cuantitativa, de 1921, p. 554.
24.—WALLER: The School of Mines Quarterly, Columbia College Vol. XII. p. 301, 1890-91.
25.—MARTIN, G.: Chlorine & Chlorine Products, ed Appleton, p. 6, 1915.
26.—SARKER-DHAR: Z. Anorg. Allgem. Chem., Vol. 121, pp. 135-155. 1922, y, C. A. Vol. 16, p. 2818.

27.—COCOSINSCHI: Z. Anorg. Allgem. Chem. Vol. 186, pp. 176-80, 1930. y C. A. Vol. 24, p. 2959.
28.—cita 21 p. 592.
29.—ROSE: An. Ph. Chem. Pogg., 101, p. 229, 1857.
30.—WOHLER: An. Ph. Chem. Pogg. 41, p. 344, 1837.
31.—GORGEAU: B. Soc. Ch. (3) 4, p. 16, 1890.
32.—GORGEAU: C. R., Vol. 110, p. 950, 1890.
33.—SALINGER: Z. Anorg. Chem., 33, p. 322, 1903.
34.—GORGEAU: B. Soc. Ch. (3) 1, p. 16, 1890.
35.—MITSCHERLICH: An. Ph. Chem. Pogg. 25, p. 301, 1832.
36.—BERTHELOT: An. Chim. Phys. (5) 21, pp. 164-172; 1880.
37.—KRUTWIG: Ber. Chem. Gesell., 14, p. 304, 1881.
38.—MOISAN, H.: cita 21, p. 592.
39.—GELOSO: Ann. Chim. (10) 6, p. 352, 1926.
40.—TILLMAN, Hirsch, Haffner: Gas und Wasserfach, 2, enero 2 y 15; 1927.
41.—LEVY: C. R., Vol. 192, p. 1376, 1931.
42.—SAVAGE: Econ. Geol., Vol. XXXI, No. 3, p. 287, 1936.
43.—ZAPFFE: Econ. Geol., Vol. XXVI, pp. 817-824, 1931.
44.—NEAL, W.: Min. Sci. Press, Vol. 109, p. 158, febr. 1917.
45.—COGHILL, W. H.: cita 9.
46.—HAMILTON, E. M.: Jour. Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol. 10, p. 66, 1916.
47.—CLEVENGER-CARON: U. S. Bureau of Mines, Bull. 226, p. 24; 1925.
48.—BUGBEE, E. E.: Jour. Chem. Met. Min. Soc. of South Africa, Vol. 17, p. 11, 1916; y, Min. Sci. Press, Vol. 109, p. 156, 1917.
49.—BUGBEE, E. E.: Min. Congress Jour. march. 1930, p. 271.
50.—GAUDIN, A. M.: Flotation McGraw Hill. Publ. Co. 1932, p. 365.
51.—DEVANNEY-CLEMMER: Eng. Min. Jour. 128, p. 506, 1929.
52.—WARTENWEILER: Min. Sci. Press. Vol. 109, p. 160, 1917.
53.—DAVIS: U. S. Bureau of Mines, Rep. of Investigation 3,033 y 3014; 1930.
54.—CRAWFORD-BINSAACA: Trans. AIME. Vol. 112, p. 745, 1934.
55.—DUBOIS, P.: C. R., Vol. 198. p. 1502; C. R., Vol. 199, p. 1416.
56.—BOULTON, RIDDELL, DUSCHANK: U S. Bureau of Mines, Tech Paper No. 317 p. 42, 1924.
57.—LEAVER, WOOLF: U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper 423, p. 12, 1928.
58.—CARON, M. H.: Jaarbock Mijnwezen 53, pp. 218-235, 1924.
59.—BELL, I. L.: Chem. News, Vol. 23, pp. 258-260, 1871.
60.—cita 47 p. 94.
61.—AMERICAN CYANAMID Co.: Tech. Investigation 30-244, 1934.
62.—LEAVER-WOOLF: U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper 494, 1931, 63 pp.
63.—MILLS-CROWE: Pat. Americana 1.701,818, Febrero 12, 1929.