ESTUDIO μRAMAN DE LA OXIDACIÓN SUPERFICIAL DE LA PIRITA (FeS_2), CALCOPIRITA ($CuFeS_2$) POR *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Marco Antonio Márquez Godoy*, Juan David Ospina Correa, Erica Mejía Restrepo***, Álvaro Luis Morales Aramburo******

RESUMEN

Márquez Godoy, M. A., J. D. Ospina Correa, E. Mejía Restrepo, A. L. Morales Aramburo: Estudio μRaman de la oxidación superficial de la pirita (FeS_2), calcopirita ($CuFeS_2$) por *acidithiobacillus ferrooxidans* Rev. Acad. Colomb. Cienc. **36** (141): 545-551, 2012. ISSN 0370-3908.

En este trabajo, fueron oxidadas secciones pulidas de muestras relativamente puras de pirita y calcopirita, tomadas de las minas de oro San Antonio (Marmato, Caldas) y La Chorrera (Cisneros, Antioquia). Las muestras fueron tratadas usando la cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270 y fueron analizadas usando un espectrómetro Raman. Se pudieron detectar diversos recubrimientos minerales sobre los sulfuros tratados. Estos resultados muestran que la generación de recubrimientos es bastante dinámica y cambiante en el tiempo y es más compleja que los reportes que se encuentran en la literatura.

Palabras clave: calcopirita, pirita, biooxidación, caracterización superficial, microRaman

ABSTRACT

Polished sections of relatively pure samples of pyrite and chalcopyrite taken from San Antonio (Marmato, Caldas) and La Chorrera (Cisneros, Antioquia) gold mines, were bio-oxidized. The samples were treated using the *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain ATCC 23270 and analyzed using Raman spectroscopy. Mineral coatings were detected on the bio treated sulphides. The results show that the generation of coatings on the different sulphide minerals is quite dynamic and changing in time and more complex than reported results.

Key words: chalcopyrite, pyrite, biooxidation, surface characterization, microRaman

* Grupo de Mineralogía Aplicada y Bioprocesos (GMAB), Universidad Nacional de Colombia, Medellín AA 1027. mmarquez@unal.edu.co

** Grupo de Mineralogía Aplicada y Bioprocesos (GMAB), Universidad Nacional de Colombia, Medellín AA 1027. judospinaco@unal.edu.co

*** Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, Centro de Tecnología de la Manufactura Avanzada. AA 1188. emejiar@sena.edu.co

**** Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, AA 1226, Medellín, Colombia. amoral@fisica.udea.edu.co

Introducción

La pirita es el sulfuro más común en la naturaleza. Éste es un sulfuro de hierro, que puede coexistir con diferentes sulfuros fuente de metales base y adicionalmente se encuentra asociada a oro. Por otra parte, la presencia de pirita en un concentrado puede promover la lixiviación de cobre de la calcopirita (**Ahonnen** *et al.,* 1986). Adicionalmente, la biooxidación de pirita ha sido fuertemente estudiada por a la presencia de oro ocluido en este mineral en forma de oro invisible o refractario. Sin embargo, se ha encontrado que la formación de una capa de jarosita sobre la superficie de la pirita inhibe la lixiviación del mineral y por ende la extracción de oro (**Dutrizac**, 2008; **Blight y Ralph**, 2000; **Rodríguez** *et al.,* 2003). Pese a lo anterior, la naturaleza y el mecanismo de formación de la película pasivante no son aun claros por lo que se hace necesario desarrollar investigaciones que permitan elucidar el mecanismo de formación de la película sobre la superficie.

La calcopirita ($CuFeS_2$) es la fuente de cobre más importante, con cerca del 70% de las reservas en el mundo (**Dutrizac**, 1981, **Rivadeneira**, 2006). En aplicaciones metalúrgicas, la pirometalurgia es el principal método de recuperación de cobre, luego de la concentración de calcopirita por procesos de flotación (**Córdoba** *et al.,* 2008). El interés de la biohidrometalurgia, alternativo a la pirometalurgia, se ha incrementado con el objetivo de minimizar las emisiones de dióxido de azufre y disminuir el consumo energético durante el proceso de recuperación de cobre (**Al-Harahssheh** *et al.,* 2006). Sin embargo, la velocidad de lixiviación del cobre en la calcopirita es muy baja comparada con otros sulfuros metálicos como la calcocita (Cu_2S) o la bornita (Cu_5FeS_4) (**Hiroyoshi** *et al.,* 2000). Además, esta velocidad tiende a declinar, aún más, durante el tiempo de lixiviación, permitiendo sólo una extracción baja del cobre total lixiviable (**Parker** *et al.,* 2008). Debido a esto, se han postulado mecanismos de pasivación superficial durante la lixiviación de la calcopirita (**Yin** *et al.,* 1995, **Hackl** *et al.,* 1995). Un gran número de investigaciones sobre el mecanismo de disolución de la calcopirita, en medios líquidos ricos en Fe^{3+}, han observado la formación de películas sobre la superficie del mineral, pero no han encontrado consenso en la naturaleza de esta película (**Dutrizac** 1981, **Parker** *et al.,* 2008, **Yin** *et al.,* 1995, **Hackl** *et al.,* 1995, **Mikhlin** *et al.,* 2004, **Harmer** *et al.,* 2006, **Bevilaqua** *et al.,* 2002, **Córdoba** *et al.,* 2008).

El propósito de este trabajo fue definir cambios de fase en la superficie de la pirita y la calcopirita asociados a la actividad oxidativa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270; empleando para esto superficies pulidas de los minerales y espectroscopía μRaman.

Materiales y métodos

Toma y preparación de muestras

Las muestras fueron obtenidas de diferentes minas a lo largo del país, donde la pirita fue tomada de la mina San Antonio (Marmato, Caldas) y la calcopirita de la mina La Chorrera (Cisneros, Antioquia).

Para su estudio y análisis se hicieron montajes de granos en resina epóxica y luego fueron desbastadas y pulidas para obtener secciones pulidas. Éstas fueron analizadas, para su caracterización inicial, mediante el uso de un microscopio óptico de luz plana polarizada, modo luz reflejada, marca Olympus BX 41, con objetivos de aumento de 10X en aire y 20, 40 y 100X en aceite.

Bioensayos

Posteriormente, se hicieron los ensayos de biooxidación, a nivel de laboratorio, durante un periodo de 30 días, empleando para ello la cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270. Todos los experimentos se hicieron en erlenmeyers de 100 ml, conteniendo 80 ml de medio T&K [20–22], con 10% v/v de inóculo bacteriano con una concentración celular entre 10^7-10^8 células/ml, a una temperatura de 30ºC y 180 r.p.m. Las células fueron contadas en cámara de Neubaüer. Luego de iniciado el proceso, se retiraron muestras después de 2, 4, 8, 20, 32, 120, 360 y 720 horas de proceso.

Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de las muestras iniciales y del proceso se hizo usando un espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labram HR, de alta resolución, con distancia focal de 800mm, detector CCD con resolución de 1024x256 pixeles, rango espectral optimizado de 100–500cm^{-1}, rejilla de difracción de 1800, resolución espectral de 680nm. Además, se usó un microscopio confocal Nikon modelo BX41, con objetivos de plano acromático de 10X, 50X y 100X, cámara de video a color para visión de la muestra, acoplado al Raman, con láser He/Ne de 633nm y 17mW. Para operación del equipo, adquisición y tratamiento de datos se empleó el Software Labspec bajo Windows. Para la interpretación de los resultados fue usado el software Cristal Sleuth Application, versión mayo 19, 2008 © 2006 (**Laetsch y Downs**, 2006), el cual usa una base de datos compilada del proyecto RUFF (**Downs**, 2006).

Resultados y discusión

Caracterización inicial de las muestras

La muestra de pirita, mostró cristales euedrales a subedrales, presentando eventualmente pequeñas inclusiones de esfale-

rita. La muestra de calcopirita se pudo observar con una clara predominancia de ésta, mostrando cristales masivos, con algunas fracturas e inclusiones de ganga. También se pudo observar, raramente, cristales de calcopirita con fracturas e inclusiones de esfalerita y coronas de covelina.

De forma general fue posible observar, a pesar de la ocurrencia de otros minerales como fases accesorias, muestras de cada sulfuro con predominancia (> 95%) del mineral de estudio.

Análisis por microRaman

En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados del comportamiento de la superficie de los sulfuros estudiados, durante diferentes tiempos de biooxidación, desde algunas horas, hasta varios días de acción.

En la figura 1 se pueden ver los resultados obtenidos para la pirita, donde se observa que durante las primeras 32h, a excepción de pequeños corrimientos en las bandas de la pirita, posiblemente debidos a pequeños cambios en la cristalinidad de la superficie, no se observó la formación de fases adicionales o cambios significativos. Por otro lado, para los ensayos a 5, 15 y 30, días fue evidente la formación de películas de jarosita, las cuales presentaron espectros con bandas anchas, que indican la formación de una fase de baja cristalinidad y escaso espesor o baja homogeneidad (evidente por la aparición de pequeñas bandas de pirita sobrepuestas a las de jarosita, hasta el final del proceso).

La ocurrencia de películas micrométricas de jarosita sobre los granos de pirita en procesos de oxidación bacteriana ya ha sido reportada en trabajos anteriores mediante análisis de SEM/EDX (**Márquez**, 1999). La evidencia de películas de jarosita fue observada por Ospina (2010), para las muestras de este trabajo en procesos de biooxidación paralelos, usando SEM/EDX. Éste indicó que las películas de jarosita en la superficie de los granos de pirita casi siempre estuvieron por debajo de una micra y en ocasiones se mostraron casi imperceptibles y no homogéneas, de incipiente formación y baja estabilidad, debido escaso espesor y a su baja cristalinidad. Sin embargo, se ha encontrado que la formación de capas de jarosita sobre la superficie de la misma inhibe la lixiviación del mineral y por ende la extracción de oro (**Dutrizac**, 2008; **Blight y Ralph**, 2000; **Rodríguez** *et al.*, 2003).

La formación de jarosita sobre la pirita podría ser explicada en virtud de lo encontrado por **Liu** *et al.* (2011), quien, en sus trabajos con XPS y espectroscopia de impedancia electroquímica, propone la existencia de un proceso de disolución heterogénea en la pirita, con la salida de Fe y permanencia del S en el sólido. Aunque la principal hipótesis de **Liu** *et al.* (2011) es que a expensas de este mecanismo se puede formar una película de S^0, no encontrada en este trabajo, es evidente, en sus resultados de XPS, la formación de una película de sulfato en la superficie de la pirita al final del experimento con bacterias, lo que está en concordancia con lo encontrado en este trabajo. Un mecanismo similar ha sido reportado para la biooxidación de arsenopirita, mediante la formación de seudomorfos de jarosita como arsenopirita (**Ossa y Már-**

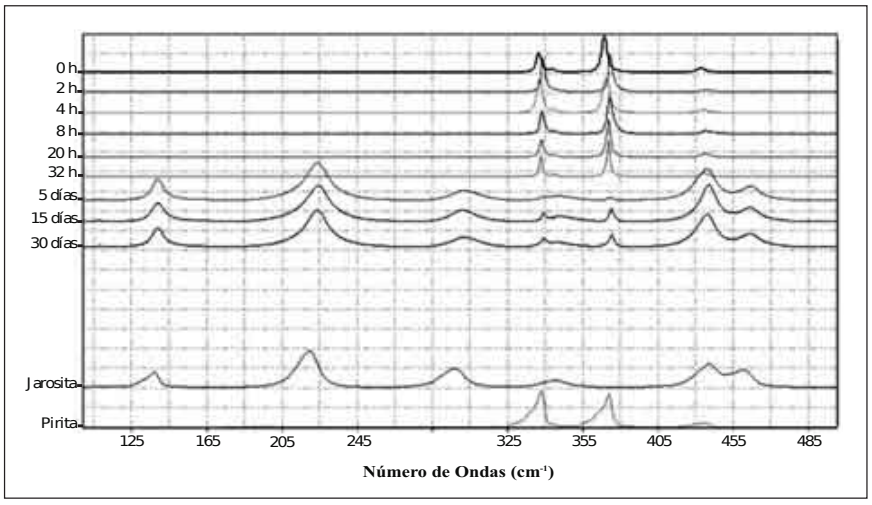


Figura 1. Espectroscopia de microRaman de la mineralogía de la superficie de la pirita para diferentes tiempos de biooxidación.

quez, 2010). Por otro lado, un mecanismo alterno para la formación de las películas de jarosita, sería como producto de la precipitación del sulfato férrico en solución, después de vencer su límite de solubilidad, debido al aumento en la concentración de Fe en la solución a expensas del proceso de biolixiviación, como fue reportado por **Márquez** (1999).

Los resultados aquí presentados no muestran claramente la ocurrencia de azufre elemental durante todo el experimento, lo que se encuentra en contradicción con los trabajos en la literatura (**Sasaki** *et al.*, 1998, 1995, 1993; **Zhu** *et al.*, 1993; **Tonniazo** *et al.*, 1999; **Lázaro y Nicol**, 2003). Sin embargo, a pesar de no ser evidente la formación de bandas propias de este compuesto, se pudo observar que las bandas localizadas en 138,9 cm^{-1}, 224,5 cm^{-1} y 454,6, cm^{-1}, caracterizadas como propias de la jarosita, mostraron un ensanchamiento en su base, que se sale de un ajuste propio con una única curva Lorentziana, indicando la posibilidad de la presencia de azufre elemental en las muestras. Es importante resaltar que, en el caso de que exista S^0 en la muestras, este debe ocurrir en proporciones muy bajas y definitivamente no se observa en las muestras de la primera fase de la biooxidación (0-32h). La no existencia de películas de azufre o su baja proporción en los ensayos, podría ser producto de una mejor adaptación del microorganismo al mineral, como ha sido evidente en trabajos anteriores para esfalerita (**Zapata** *et al.*, 2007). Adicionalmente, buena parte de los trabajos reportados fueron llevados a cabo a pH alrededor de 2, siendo que en este estudio los pH alcanzados estuvieron siempre por debajo de 1.6, lo que podría favorecer una rápida disolución del azufre presente o inhibir su formación.

Por último, la generación de estas películas podría explicar, al menos en parte, la resistencia a la oxidación bacteriana que presenta la pirita, siendo éste el segundo sulfuro más refractario, después de la calcopirita (**Marsden y House**, 1992). Esta película, aunque incipiente e inestable, generaría una barrera de difusividad, la cual limitaría la cinética de disolución de la pirita. Sin embargo, es evidente que la disolución continua de la pirita es posible a expensas de la remoción continua de la capa de jarosita incipiente, en virtud de su baja cristalinidad y aparentes escaso espesor y/o poca homogeneidad, facilitando su solubilidad a las condiciones de pH prevalecientes en el experimento (**Welch** *et al.*, 2008; **Smith** *et al.* 2006). Adicionalmente, la presencia de eventual alta porosidad, evidente para películas micrométricas de jarosita observadas en trabajos anteriores (**Márquez** *et al.*, 2006), limitaría el efecto pasivante de éstas sobre la biooxidación de la pirita.

A partir de los resultados observados para la calcopirita (figura 2), fue posible identificar, además de la formación de una incipiente película de jarosita de baja cristalinidad a partir de 32h de biooxidación, la formación inicial de una fina película de covelita, entre las 8 y 20h iniciales, la cual aparentemente desaparece a partir de las 32h, dando paso a la

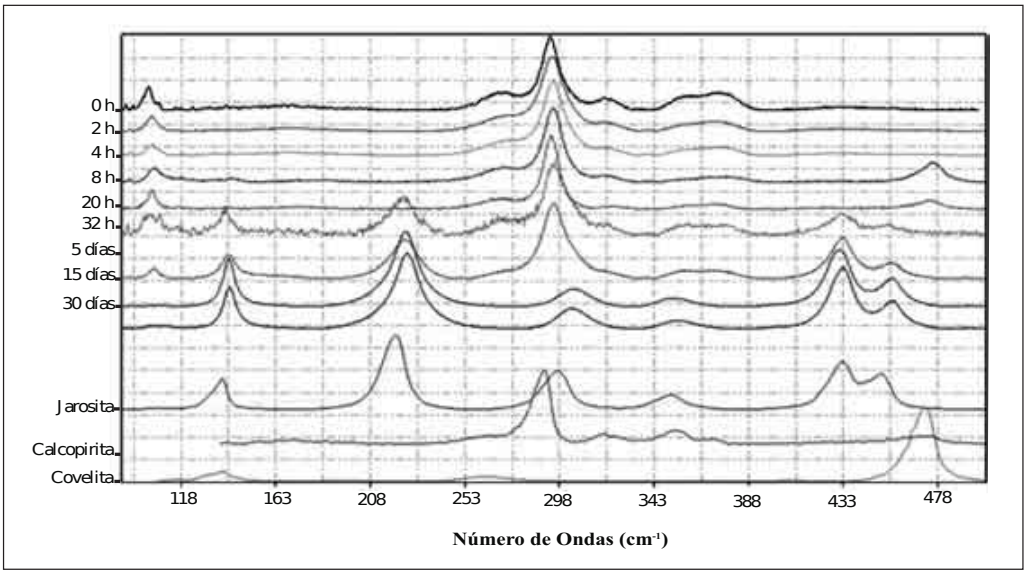


Figura 2. Espectroscopia de microRaman de la mineralogía de la superficie de la calcopirita para diferentes tiempos de biooxidación.

formación de jarosita. Adicionalmente, la aparición de bandas propias de la calcopirita (293 cm^{-1} y 102 cm^{-1}) y jarosita (140,9 cm^{-1}, 225,2 cm^{-1}, 432,7 cm^{-1} y 456,2 cm^{-1}), para los ensayos a 32h y 5 días, indican que el recubrimiento de jarosita sobre la calcopirita es muy fino o es parcial. Las bandas propias de la calcopirita desaparecen hacia el final del tiempo (15 y 30 días) indicando la formación de una película continua o relativamente espesa sobre la superficie. Con relación a las películas de jarosita, se pudo constatar un aumento en la cristalinidad entre las 32h y los 5 días, evidenciado por la presencia de bandas menos definidas y anchas en el espectro a 32h.

Los resultados aquí encontrados presentan muchas similitudes con los reportados por otros autores, siendo las más relevantes la formación de películas de jarosita al final de los experimentos (**Sasaki** *et al.*, 2009; **He** *et al.*, 2012) y la formación de covelita como fase secundaria de la oxidación de la calcopirita (**Sasaki** *et al.*, 2009). En nuestros resultados no fue evidente la ocurrencia de S^0, reportada por **Sasaki** (2009), sin embargo puede deberse al hecho de que en su trabajo el azufre sólo aparece de manera evidente (como un hombro de la banda de covelita) después de 58 días de oxidación. La no aparición de azufre elemental en este trabajo puede explicarse en virtud del tiempo de exposición o debido a una mejor adaptación de la cepa al mineral, como ya ha sido reportado por otros autores para otros sulfuros como la esfalerita (**Zapata** *et al.*, 2007).

Por otro lado, en este trabajo fue clara la generación temprana de covelita (8h), así como su disolución paulatina subsiguiente, desapareciendo totalmente para los análisis en el mineral después de 32h. Esta es la diferencia más sobresaliente con relación a los resultados reportados por **Sasaki** *et al.* (2009), donde la película de covelita perdura y aumenta en el tiempo hasta el final del experimento (81 días). **He** *et al.* (2012), reportan la formación calcocita como compuesto intermediario antes de la formación final de jarosita, pero no detectan la aparición de covelita. Sin embargo, su trabajo contempló el seguimiento cada 4 días y de acuerdo a los resultados obtenidos aquí los autores no pudieron detectarla, ya que la formación de covelita se observó en las primeras horas de los ensayos. La permanencia o no de las películas de covelita se podría explicar, de manera similar a la no ocurrencia de S^0 en nuestros resultados, en virtud de una mejor adaptación de la cepa al trabajo con el mineral o en virtud de diferencias en el mineral específico tratado.

Conclusiones

Generales

Los granos de calcopirita mostraron un recubrimiento de covelita en la fase temprana de oxidación (primeras horas), la cual mostró baja estabilidad en el tiempo, desapareciendo después de 20h de biotratamiento, como producto en principio de su baja cristalinidad y probablemente su escaso espesor (de unos nm). Posteriormente, hacia las 32h del proceso, se observó la aparición de una película de jarosita de baja cristalinidad, la cual, después de varios días de acción bacteriana, se observó como una fase dominante, más cristalina y aparentemente más homogénea, especialmente hacia el final del proceso.

Por su lado, los granos de pirita no mostraron la ocurrencia de recubrimientos durante las primeras horas de los ensayos (0-32h), pero mostraron la formación de finas películas de jarosita, evidenciadas por la mezcla de bandas de jarosita y pirita observadas en los espectros, hasta el final del proceso. No se descarta la presencia de azufre elemental en pequeñas cantidades.

Se observaron algunas diferencias con relación a la permanencia de los recubrimientos tempranos de covelita en el tiempo, como por ejemplo los resultados de **Sasaki** *et al.* (2009), la no ocurrencia de ciertos minerales, como el azufre elemental, y las características específicas de los recubrimientos de jarosita hacia el final de los procesos.

Películas como barreras de difusión

Como se pudo observar, se detectaron minerales en la superficie los dos sulfuros analizados, especialmente claras después de 5 días de oxidación bacteriana. Sin embargo, no es claro el papel de todas ellas como barrera de difusión que impida o limite la oxidación subsiguiente de los sulfuros en el tiempo.

La observación de bandas de covelita generada tempranamente sobre la calcopirita y su rápida disminución y desaparición (8 y 20h), puede explicarse de dos formas: (i) los recubrimientos aparentemente son removidos rápidamente, debido seguramente a su inestabilidad, escaso espesor y/o falta de homogeneidad a lo largo de los granos de mineral y (ii) su recubrimiento, para dar paso a la generación de películas de jarosita, inicialmente incipientes (32h), pero mostrando una creciente homogeneidad física en el tiempo, especialmente después de 15 días de proceso, donde los espectros se muestran conformados únicamente por bandas de jarosita. En el primer caso, los recubrimientos de covelita difícilmente tendrían un papel importante como barreras de difusión en la oxidación de la calcopirita. Por otro lado, para el segundo caso, las películas de jarosita tendrían un papel importante como barreras de difusión impidiendo o limitando la oxidación de la calcopirita.

En cuanto a la pirita, es evidente que los recubrimientos de jarosita observados, delgados y/o poco homogéneos hasta

el final del proceso, no se conforman, en principio, como barreras que impidan la oxidación de la superficie de la pirita. Sin embargo, aspectos como su estabilidad, porosidad, espesor y recurrencia en la formación de las películas, deben ser tenidos en cuenta para definir la importancia en cuanto a su efecto limitante (retrasante) y su papel como barreras de difusión.

De esta forma, es importante tener en cuenta que películas heterogéneas, porosas o inestables en el tiempo, pueden solo conformarse como barreras de difusión parcial, retrasando la oxidación del mineral. Por otro lado, las películas homogéneas, podrían constituirse en un limitante para la oxidación posterior del mineral, impidiendo, o al menos retrasando, la oxidación subsiguiente de los minerales. Sin embargo, es importante tener en cuenta que factores como su porosidad y su homogeneidad física son de gran importancia a la hora de considerar la relevancia de éstas como barreras de difusión.

En la literatura existe gran controversia acerca de las implicaciones genéticas de la distribución de películas sobre la cinética de disolución de los diferentes sulfuros. Varios estudios han asegurado que la ocurrencia de películas sobre los sulfuros pasiva la superficie, evitando el paso de agentes oxidantes (**Bevilaqua** *et al.*, 2002; **Curutchet** *et al.*, 1996; **Dopson y Lindstrom**, 1999; **Garcia** *et al.*, 1995a, 1995b). En contraste, otros autores aseveran que películas de azufre elemental, no producen cambios medibles en la velocidad de difusión y consecuente tasa de disolución a bajas concentraciones de hierro ferroso (**McGuire** *et al.*, 2001; **Fowler** y **Crundwell**, 1999). Nuestros resultados dan cuenta de una amplia variedad de películas (homogéneas, heterogéneas, químicamente y mineralógicamente variables), que podrían, al menos en principio, explicar la controversia sobre el tema en virtud de la gran variabilidad en cuanto a las posibilidades de acuerdo a: condiciones fisicoquímicas reinantes durante el experimento, características específicas de cada mineral, inclusive dentro de la misma especie, etc.

Por otro lado, la generación de películas formadas tempranamente, nos brinda información "de primera mano" sobre la forma y los mecanismos de importancia que actúan en la lixiviación homogénea o heterogénea de los diferentes iones implicados en el proceso de biooxidación global de los sulfuros aquí estudiados. Los resultados mostrados en este estudio dan cuenta de que las propuestas actuales sobre los diferentes procesos de oxidación de los minerales, aunque acertadas de forma global, se quedan cortas, mostrando que los mecanismos implicados de lixiviación, reprecipitación de compuestos cristalinos, de baja cristalinidad y/o amorfos, etc., son mucho más complejos y en principio estarían, al menos en parte, controlados por las características específicas intrínsecas de cada mineral, su historia genética, etc.

Implicaciones ambientales

El entendimiento de los mecanismos y reacciones que controlan la biooxidación/biolixiviación de sulfuros, es de vital importancia para el entendimiento de la generación de drenajes ácidos de minería (AMD), su mitigación y las implicaciones de sus productos minerales.

La formación de películas, que genera problemas en aplicaciones de tecnología mineral, puede tornarse en una de las respuestas para la mitigación de problemas generados por la formación de AMD a partir de residuos minerales y explotaciones de minas activas e inactivas. El entendimiento acerca de las condiciones a las cuales se generan y su estabilidad, es de vital importancia con el objeto de favorecer su formación como barreras de difusión que impidan o al menos disminuyan la generación de AMD. En este trabajo fue evidente que ambos minerales generan películas, donde el mineral más frecuente y abundante fue la jarosita. Sin embargo, como ya fue mencionado anteriormente, existe gran controversia sobre la importancia real de las películas como agentes pasivadores de la superficie de los diversos sulfuros. En ese sentido es de vital importancia considerar aspectos: (a) químicos, como la estabilidad de cada mineral formado, con base en sus características específicas como composición química, estructura cristalina y sus variaciones (i.e. polimorfismo, grado de cristalinidad, elementos en solución sólida, etc.), etc., y (b) físicos como homogeneidad/heterogeneidad de las películas sobre el mineral, grado de contacto, formación de sistemas multicapa, espesor, mezcla de minerales, etc.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Subdirección de Biotecnología de Colciencias y a la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, por el apoyo económico a este proyecto. Al laboratorio de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, por la facilidad y ayuda con los análisis de espectroscopia Raman. A los laboratorios de Biomineralogía y Biohidrometalurgia, CIMEX, preparación de rocas y carbones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín y al INGEOMINAS, Medellín. ALM agradece el apoyo recibido de el programa de Sostenibilidad 2011-2012, Grupo de estado Sólido, del CODI, Universidad de Antioquia.

Referencias bibliográficas

Ahonnen, L., Hiltunen, P., Tuovinen, O.H. 1986. The role of pyrrhotite and pyrite in the bacterial leaching of chalcopyrite. Ebner, H.G. (Eds.), Fundamental and Applied Biohydrometallurgy. Elsevier, Amsterdam, 13–22.

Al-Harahsheh, M., Kingman, S., Rutten, F., Briggs, D. 2006. ToF-SIMS and SEM study on the preferential oxidation of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing **80**: 2-4.

Bevilaqua, D., Leite, A.L.L.C., Garcia, Jr. O., Tuovinen, O.H. 2002. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. Process Biochemistry **38**: 587-592.

Blight, K., Ralph, D.E., Thurgate, S. 2000. Pyrite surfaces after bio-leaching: a mechanism for bio-oxidation. Hydrometallurgy **58**: 227–237.

Curutchet, G., Tedesco, P., Donati, E. 1996. Combined degradation of covellite by *Thiobacillus thiooxidans* and *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology Letters **18**: 1471-1476

Dopson, M., Lindström, E.B. 1999. Potential role of *Thiobacillus caldus* in arsenopyrite bioleaching. Appl. Environ. Microbiol. **65**: 36-40.

Downs, R.T. 2006. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13.

Dutrizac, J.E. 2008. Factors affecting the precipitation of potassium jarosite in sulfate and chloride media. Metallurgical and Materials Transactions B. **39**: 771–783.

Fowler, T.A., Crundwell, F.K. 1999. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans:* bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of zinc sulfide dissolution at high concentrations of ferrous ions. Appl Environ Microbiol. **65**(12): 5285-92.

Garcia, O., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H. 1995. Oxidation galena by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. Canadian Journal Microbiology **41**: 508-514.

Garcia, O., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H. 1995. Sphalerite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. Canadian Journal Microbiology **41**: 578-584.

He, H., Xia, J.L., Hong, F.F., Tao, X.X., Leng, Y.W., Zhao, Y.D. 2012. Analysis of sulfur speciation on chalcopyrite surface bioleached with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Minerals Engineering, **27–28**: 60–64

Laetsch, T., Downs, R.T. 2006. Software for identification and refinement of cell parameters from powder diffraction data of minerals using the RUFF Project and American Mineralogist Crystal Structure databases. Abstracts from the 19th General Meeting from the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 23-28 July 2006.

Liu, H., Gu, G., Xu, Y. 2011. Surface properties of pyrite in the course of bioleaching by pure culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a mixed culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. Hydrometallurgy, **108**: 143-148

Márquez, M., Gaspar, J., Bessler, K.E., Magela, G. 2006. Process mineralogy of bacterial oxidized gold ore in São Bento Mine (Brasil). Hydrometallurgy, **83**: 114-123.

Márquez, M.A. 1999. Mineralogia dos produtos de oxidação sob pressão e bacteriana do minério de ouro da mina São Bento - MG. Tesis de doctorado, Universidade de Brasília. 271 p.

Marsden, J., House, I. 1992. The chemistry of gold extraction. Ed. Ellis Horwood Limited, England.

McGuire, M.M., Banfield, J.F., Hamers, R.J. 2001. Quantitative determination of elemental sulfur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron: mechanistic implications. Geochem. Trans. 2001a. **2**: 25.

Ossa, D.M., Márquez, M.A. 2010. Jarosite pseudomorph formation from arsenopyrite oxidation using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy, **104**: 162-168

Parker, G.K., Woods, R., Hope, A.G. 2008. Raman investigation of chalcopyrite oxidation. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. **318**: 60–16.

Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M.L., González, F., Muñoz, J.A. 2003. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. Hydrometallurgy **71**: 37–46.

Sasaki, K., Nakamuta, Y., Hirajima, T. 2009. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy **95**: 153–158.

Sasaki, K., Tsunekawa, M., Ohtsuka, T., Konno, H. 1998. The role of sulfur-oxidizing bacteria *Thiobacillus thiooxidans* in pyrite weathering. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **133**: 269-278

Smith, A.M.L., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E., Wright, K. 2006. Dissolution of jarosite $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling. Geochimica et Cosmochimica Acta **70**: 608–621.

Welch, S.A., Kirste, D., Christy, A.G., Beavis, F.R., Beavis, S.G. 2008. Jarosite dissolution II—Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. Chemical Geology **254**: 73-86.

Zapata, D.M., Márquez, M.A., Ossa, D.M. 2007. Sulphur product layer in sphalerite biooxidation: Evidences for a mechanism of formation. Advanced Materials Research. **20-21**: 134–138.

Zhu, X.M., Li, J., Bodily, D.M., Wadsworth, M.E. 1993. Transpassive oxidation of pyrite. J. Electrochem. Soc. **140**: 1927–1935.

Recibido: 20 de febrero de 2012
Aceptado para publicación: 5 de diciembre de 2012