

Estudio encaminado a comprender la problemática de recuperación de plata en minerales manganoargentíferos.

Francisco Galindo¹, Izanami López¹, Rosa Lina Tovar¹, Antonio Aragón¹

¹Instituto de Metalurgia UASLP. Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, 78210 San Luis, S.L.P.

*frangam@uaslp.mx

RESUMEN

Entre los yacimientos minerales con valores económicos se pueden encontrar aquellos conformados por altos contenidos de manganeso (2-12% en peso) y plata (150-1000 g/ton), formando asociaciones que resultan ser refractarias para procesos convencionales de beneficio (Munive, et al., 2011). A estos minerales de manganeso con contenidos importantes de plata se les conoce como manganoargentíferos. En algunos estados de México existen yacimientos minerales con valores considerables de oro y plata que no han sido explotados por su problemática de recuperación asociada a la presencia de óxidos de manganeso. El objetivo primordial de este trabajo es contribuir al entendimiento de la problemática de recuperación metalúrgica de plata y facilitar la compleja caracterización de estos minerales a través del estudio de sus similares sintéticos. La metodología de trabajo consistió primeramente en la síntesis de tres especies de óxidos de manganeso con distintas estructuras cristalinas y que comúnmente se encuentran presentes en yacimientos naturales. Los minerales sintéticos fueron: birnesita, criptomelano y pirolusita, en los cuales se evaluó el grado de interacción con iones plata en solución y se determinó la respuesta a la extracción de plata mediante cianuración convencional. Los estudios mostraron que la capacidad de retención de plata y su refractariedad a la extracción depende grandemente del tipo de estructura molecular. Una ventaja del estudio comparativo radica en que se podrán determinar y asociar algunas características estructurales y superficiales que difícilmente pudieran ser obtenidas a partir de especímenes naturales.

PALABRAS CLAVE: *manganoargentíferos; óxidos de manganeso; plata.*

ANTECEDENTES

Los minerales de manganeso-plata existen en muchas partes del mundo y han atraído grandemente la atención como un recurso mineral de manganeso y plata (Calderón et al. 2017).

Las especies minerales que conforman estos yacimientos, generalmente conformados por mezclas de óxidos de manganeso de grano fino y pobremente cristalinos, también se les conoce como minerales *manganoargentíferos*. Alrededor del mundo se han identificado más de 15 tipos de óxidos de manganeso con importantes contenidos de plata (Fan et al. 2015). Las especies: criptomelano, todorokita y calcofanita registran los mayores contenidos de plata y comúnmente se presentan en dichos depósitos (Radtke et al. 1967). En algunos distritos mineros del mundo se ha reportado criptomelano argentífero conteniendo hasta 3% en peso de plata y calcofanita argentífera con hasta 7.2%, formando un nuevo mineral llamado aurorita (Anderson et al. 1973).

En México, los estados de Jalisco, Coahuila, Zacatecas, Puebla y Sonora cuentan con grandes yacimientos minerales con valores importantes de oro y plata que no han sido explotados totalmente por su problemática de recuperación asociada a la presencia de minerales de manganeso. En el área minera de San Miguel Tenango, Puebla, se han reportado depósitos con contenidos de 2.6 hasta 4.6% de plata, y todorokita argentífera conteniendo hasta 0.6% (Gómez et al. 2010).

Estos materiales registran bajas recuperaciones de plata en procesos metalúrgicos convencionales o alternos. Uno de los procesos está basado en la lixiviación total del mineral de manganeso (*Pirolusita*, MnO_2) a una temperatura constante de 25°C, con las condiciones óxido-reducción necesarias para acelerar la lixiviación del manganeso, empleando el gas SO_2 y así poder disolver la plata que no se lixivia en presencia de MnO_2 con los agentes disolventes cianuro de sodio y tiosulfato de sodio (Gallegos, 2004; Velázquez, 2007); sin embargo, aún no se ha alcanzado una factibilidad *técnico-económica* que sea atractiva.

La considerable abundancia de óxidos de manganeso y óxidos de hierro en suelos, y su gran capacidad de recolección de metales como plomo, zinc, cobalto, etc., han despertado el interés de algunos investigadores para desarrollar estudios encaminados a evaluar sus mecanismos y eficiencias de adsorción en sitios terrestres contaminados y marinos. En dichos estudios se han estado utilizando minerales tanto naturales como sintéticos (McKenzie, 1980; Nicholson & Eley, 1997). Sin embargo, la mayor parte de los estudios no incluyen a la plata y al enfoque del beneficio de estas menas.

El objetivo primordial de este trabajo es contribuir al entendimiento de la formación y comportamiento de los manganoargentíferos mediante el estudio comparativo entre especies minerales sintéticas. Una ventaja

del estudio comparativo radica en que se podrán determinar y asociar algunas características estructurales y superficiales que difícilmente pudieran ser obtenidas a partir de especímenes naturales.

Los arreglos estructurales de los óxidos de manganeso están conformados por ensamblajes de unidades octaédricas de MnO_6 . La unión de octaedros en bordes y esquinas da lugar a una gran variedad de formaciones tipo túnel y laminar. Los túneles y espacios interlaminares pueden albergar diversos iones metálicos y moléculas de agua. La mayor parte del manganeso en los óxidos es tetravalente, pero debido a que puede presentar otros estados de oxidación (+2, +3) ocurre la inserción de diversos iones metálicos para compensar cargas eléctricas.

Klein & Hurlbut en el 2006, denominaron a esta inserción de iones o moléculas en los huecos o espacios estructurales como: *soluciones sólidas intersticiales* o *sustituciones intersticiales*.

Especies como el criptomelano, son capaces de albergar iones con radios iónicos de hasta 1.4 Å en sus túneles de 4.6 Å de longitud. Los radios iónicos de algunos cationes que suelen albergarse son: K^+ 1.33 Å, Pb^{2+} 1.20 Å, Mn^{2+} 0.80 Å, Na^+ 0.95 Å, Ba^{2+} 1.35 Å, Al^{3+} 0.50 Å, Fe^{3+} 0.60 Å, Ag^+ 1.28 Å y agua 1.38 Å (Byström & Byström, 1950). Las cargas en los túneles están balanceadas por la sustitución de cationes de más bajas valencias (por ejemplo, Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.) por algunos Mn^{4+} (Post, 1999).

En 1973, Anderson *et al.*, reportaron que los óxidos de manganeso de baja cristalinidad tipo liminar como la birnesita, mostraban un alto grado de adsorción de plata. Los investigadores atribuyeron la gran recepción de plata al intercambio iónico superficial y estructural de manganeso, potasio y sodio.

A continuación (Figura 1) se muestran esquemas de estructuras tipo túnel y laminar. Los óxidos de manganeso: pirolusita, ramsdellita, holandita y todorokita tienen estructuras tipo túnel de: (1x1), (1x2), (2x2) y (3x3) unidades octaédricas respectivamente. Por otra parte, los óxidos de manganeso como la birnesita y buserita tienen estructuras tipo laminar con espaciamentos basales de alrededor de 0.7 y 1.0 nanómetros respectivamente.

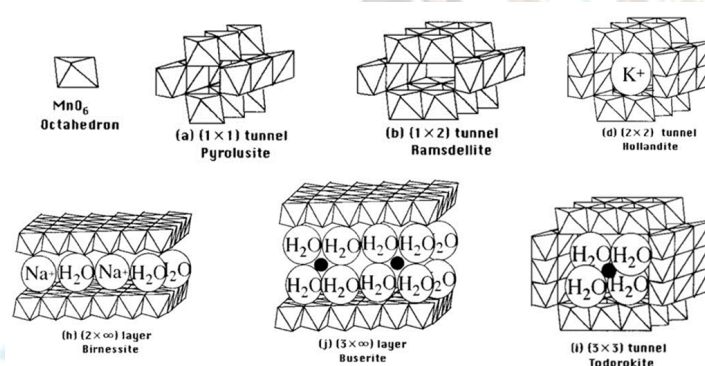


Figura 1.- Estructuras esquemáticas de túnel unidimensional y óxidos de manganeso en capas.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para cumplir con el objetivo del estudio, se desarrolló la siguiente metodología:

1. Síntesis de óxidos de manganeso (birnesita, pirolusita y criptomelano).
2. Pruebas de adsorción de iones plata en óxidos sintéticos.
3. Extracción de iones plata con cianuro.

Síntesis de óxidos de manganeso

Las diferentes estructuras de óxidos de manganeso pueden ser preparadas por una variedad de procesos. Estos procesos pueden ser en seco (fundición de sales), húmedos (precipitación, procesos hidrotermales), y mediante geles. En la elección de los métodos de síntesis empleados, se siguieron los mencionados por McKenzie (1971) y se optó por aquellos que involucraran reacciones químicas *redox* que pudieran equipararse a las condiciones que ocurren naturalmente durante la formación de los yacimientos de óxidos de manganeso, sin el propósito de obtener productos con determinadas especificaciones fisicoquímicas. Los minerales sintéticos fueron caracterizados por las técnicas analíticas de: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía de Electrones por Barrido (MEB), así como también se estimó el área superficial y la distribución de poro mediante la técnica BET de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. A continuación, se mencionan los procedimientos que se siguieron para la obtención de cada óxido:

Síntesis de birnesita: Se adicionaron 2 moles de HCl concentrado a una solución hirviente en agitación vigorosa de 1 mol de permanganato de potasio contenido en 2.5 litros de agua. La mezcla se hirvió por más de diez minutos y se obtuvo un precipitado que se filtró, lavó y secó.

Síntesis de pirolusita: Una solución de nitrato manganoso se evaporó hasta casi sequedad y se calentó en mufla a 180°C durante 48 horas. El producto obtenido se lavó con agua y se calentó al menos por 24 horas. Finalmente, el residuo final se pulverizó en mortero.

Síntesis de criptomelano: Una solución de 0.35 moles de $KMnO_4$ en 800 ml de agua a 60°C se vertió en otra solución de 0.5 moles de $MnSO_4$ contenidos en 1 litro de ácido acético 2N. La mezcla se calentó a 80°C y se agitó durante 5 minutos. El precipitado obtenido se filtró, lavó y se secó.

Pruebas de adsorción de iones plata en óxidos sintéticos.

Para desarrollar el estudio de adsorción primeramente se determinaron las cinéticas de adsorción. Una vez establecido el tiempo donde se alcanza el equilibrio de adsorción, se procedió a obtener las isothermas (26°C) y los puntos máximos de saturación bajo condiciones variables de pH.

En la construcción de isotermas se realizaron pruebas con 0.1 g de sólidos y 0.1 L de solución de nitrato de plata a cierto rango de concentraciones. La proporción sólido: líquido está basada en el estudio que desarrollaron Ravikumar y Fuerstenau en 1997.

La realización de las pruebas de adsorción se llevó a cabo en un espacio con poca luz y todos los recipientes con soluciones de nitrato de plata se cubrieron completamente para evitar la foto-reducción de plata en solución.

Material y reactivos utilizados: nitrato de plata (AgNO_3), nitrato de potasio (KNO_3), hidróxido de sodio (NaOH), ácido nítrico (HNO_3), agua desionizada, óxidos de manganeso sintéticos, material de cristalería (matraces, vasos, embudos), papel filtro de poro cerrado, placas de agitación, pH metro.

Aunado a los estudios de adsorción, también se examinó el intercambio iónico de iones potasio contenidos en los óxidos sintéticos con los iones plata en solución.

Extracción de iones plata con cianuro

Para el desarrollo de estas pruebas se utilizaron los sólidos de óxidos de manganeso cargados previamente con plata. La extracción de iones plata se realizó con cianuro, simulando el proceso de recuperación de plata mediante cianuración convencional. Las concentraciones de cianuro en solución se prepararon en base a la cantidad necesaria para acomplejar la plata contenida en cada óxido, más un 50% de exceso. Las pruebas se realizaron en vaso de precipitado con agitación durante 24 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de óxidos de manganeso sintéticos

Las cristalinidades de los tres óxidos sintéticos obtenidos fueron confirmadas mediante los análisis de DRX. Cabe señalar que la dificultad de estudio de los minerales de manganeso ya sean naturales o sintéticos radica en la gran variabilidad de su composición química, así como también en el desorden estructural y en sus tamaños de partícula. Por lo anterior, la técnica de difracción de rayos X presenta cierta limitante en cuanto a la identificación de fases en este tipo de materiales ya que los espectros obtenidos presentan conteos muy bajos y picos muy anchos, dando lugar a que algunas fases no aparezcan e incluso se traslapen bajo el área de los mismos picos.

En la Figura 2 se aprecia el espectro de difracción con señales de bajas intensidades y de gran anchura, denotando una baja cristalinidad estructural. Debido a esto, tres patrones de difracción ajustan dentro del área de estos picos. Los patrones corresponden a polimorfos de Birnesita con las

siguientes cristalinidades: $K_{0.27}(Mn_{0.96} O_2) (H_2O)_{0.69}$: romboédrico, $K_{0.314}(Mn_{0.985} O_2) (H_2O)_{0.5}$: ortorrómbico y $K_{0.312}(Mn_{0.976} O_2)(H_2O)_{0.37}$: monoclinico.

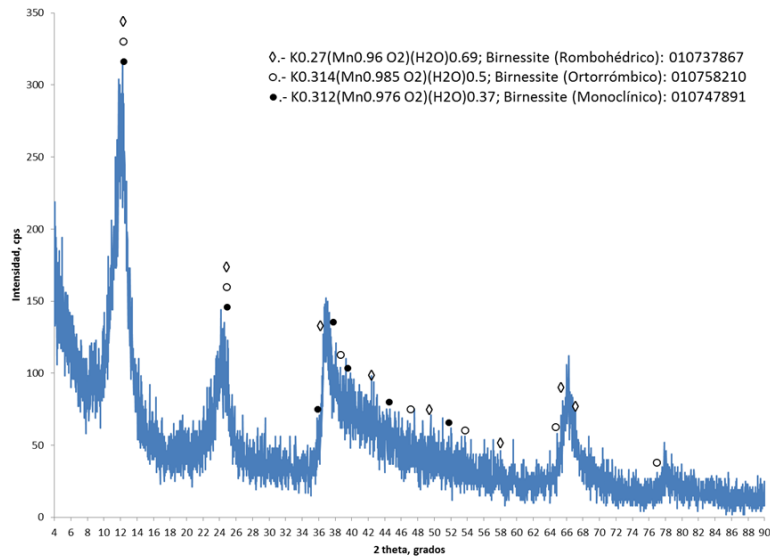


Figura 2. Difractograma de Rayos X del producto sintético birnesita.

El espectro correspondiente a pirolusita sintética se muestra en la Figura 3, en donde la intensidad de los picos denota una mediana cristalinidad y ajustan con el patrón de pirolusita: MnO_2 .

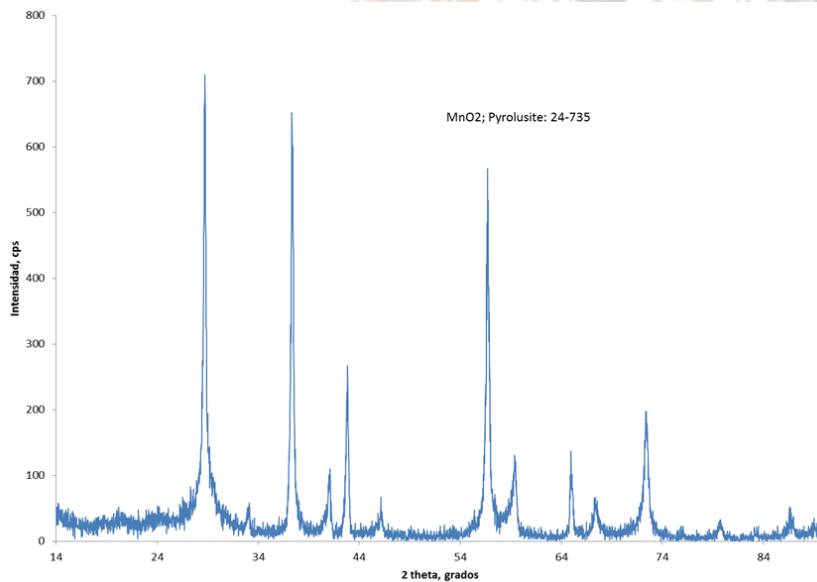


Figura 3. Difractograma de Rayos X del producto sintético pirolusita.

Por último, en la Figura 4 se presenta difractograma donde nuevamente se aprecian características propias de una estructura de baja cristalinidad, el cuál ajusta con el patrón de criptomelano: $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$.

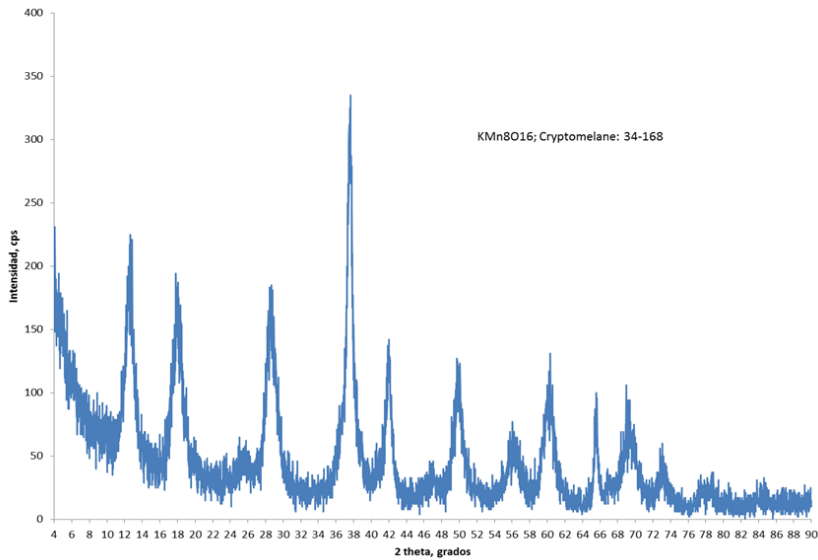


Figura 4. Difractograma de Rayos X del producto sintético criptomelano.

Los tres óxidos sintéticos se ensayaron por Absorción Atómica para determinar contenidos de potasio y manganeso para el caso de birnesita y criptomelano, y sólo manganeso para pirolusita. En la **Tabla 1** se muestran los resultados:

Tabla 1. Ensayes químicos de óxidos de manganeso sintéticos

Producto	Mn, %	K, %
Birnesita	51.6	6.0
Pirolusita	45.2	----
Criptomelano	58.0	3.2

En el análisis de superficie específica y volumen de poro se obtuvieron los resultados agregados en la **Tabla 2:**

Tabla 2. Análisis de BET

Producto	Superficie específica, m^2/g	Volumen de poro, m^3/g
Birnesita	70.52	0.0279
Pirolusita	4.801	0.00179
Criptomelano	133.32	0.0549

Los valores obtenidos del análisis BET y de contenido químico coinciden con los datos reportados por otros autores siguiendo las mismas marchas de síntesis.

Análisis de adsorción de plata

En el análisis de adsorción primeramente se determinó que las máximas adsorciones en equilibrio se alcanzaron a partir de 180 minutos con pirolusita y 360 minutos para birnesita y criptomelano.

Las isotermas de adsorción para cada producto sintético y su efecto con el pH se muestran en las Figuras 5, 6 y 7. En cada grafica se agregaron las curvas con datos experimentales y ajustados a través de los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.

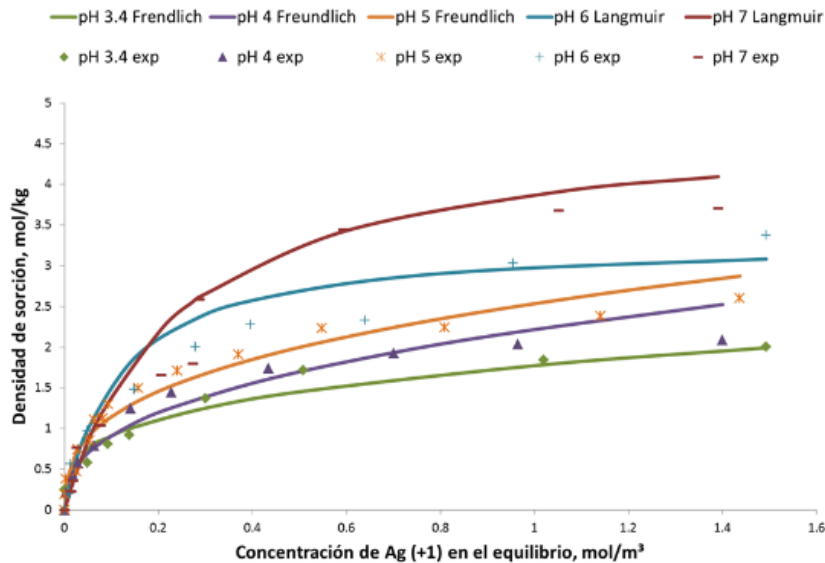


Figura 5. Isotermas de adsorción de plata en birnesita sintética. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.

En general se observa que las isotermas alcanzan el equilibrio de adsorción a partir de 0.5 mol de Ag/m^3 de solución y se alcanzan mayores niveles de retención de plata conforme se incrementa el pH.

En cuanto a valores de retención de plata, la birnesita registra adsorciones en el equilibrio por arriba de 1 mol/kg (10.8% en peso) a pH 3.2, alcanzando hasta 3.7 mol/kg (40.0%) para pH 7. La pirolusita tuvo adsorciones en el equilibrio mayores de 0.07 mol/kg a pH 4.5, llegando hasta 0.18 mol/kg (2.0%) a pH 7. Finalmente, el óxido criptomelano registró adsorciones en equilibrio desde 0.94 mol/kg (10.0%) a pH 3.2, hasta la máxima a pH 7 de 1.3 mol/kg (14.0%).

En los tres casos donde la respuesta de adsorción se favoreció al incrementar pH, se fundamenta en el hecho de que la superficie de los sólidos va adquiriendo carga negativa por la acumulación de aniones oxhidrilo, ocasionando que exista una mayor atracción superficial de los cationes

monovalentes de plata. A valores menores de pH, la superficie se carga positivamente y los cationes plata son repelidos y se crea además una competición con los iones H^+ por los sitios activos de adsorción.

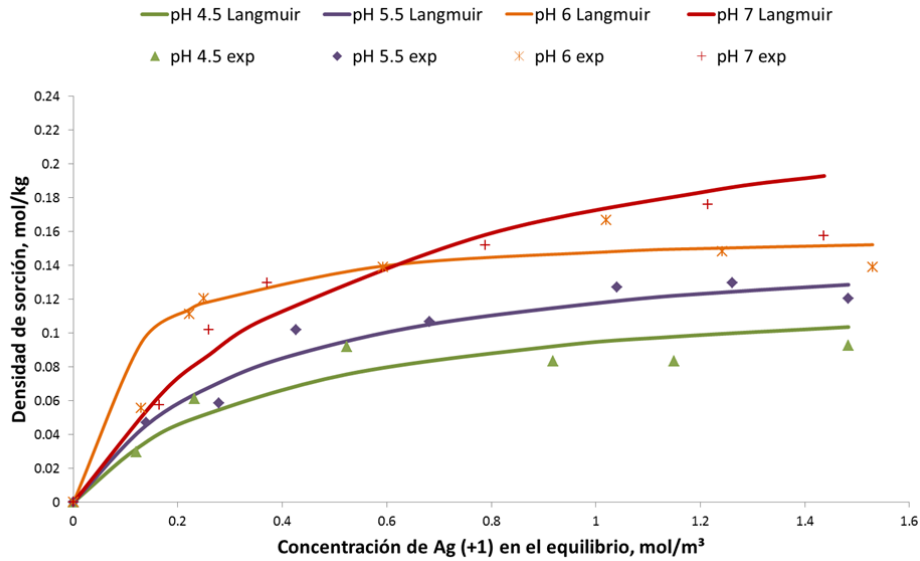


Figura 6. Isotermas de adsorción de plata en pirolusita sintética. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.

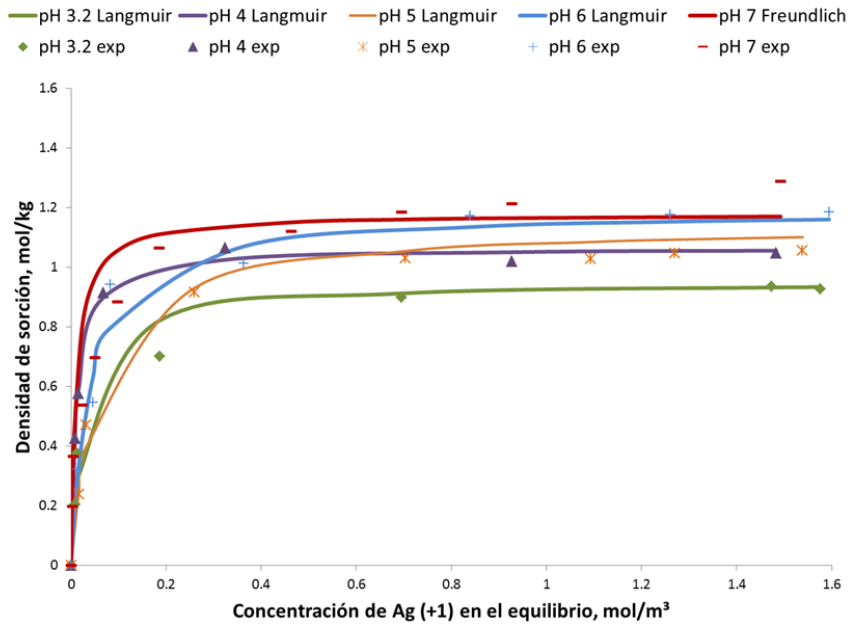


Figura 7. Isotermas de adsorción de plata en criptomelano sintético. Marcadores en figuras se han graficado datos experimentales y en líneas datos ajustados.

En general se observa que las isotermas alcanzan el equilibrio de adsorción a partir de 0.5 mol de Ag/m^3 de solución y se alcanzan mayores niveles de retención de plata conforme se incrementa el pH.

En cuanto a valores de retención de plata, la birnesita registra adsorciones en el equilibrio por arriba de 1 mol/kg (10.8% en peso) a pH 3.2, alcanzando hasta 3.7 mol/kg (40.0%) para pH 7. La pirolusita tuvo adsorciones en el equilibrio mayores de 0.07 mol/kg a pH 4.5, llegando hasta 0.18 mol/kg (2.0%) a pH 7. Finalmente, el óxido criptomelano registró adsorciones en equilibrio desde 0.94 mol/kg (10.0%) a pH 3.2, hasta la máxima a pH 7 de 1.3 mol/kg (14.0%).

En los tres casos donde la respuesta de adsorción se favoreció al incrementar pH, se fundamenta en el hecho de que la superficie de los sólidos va adquiriendo carga negativa por la acumulación de aniones oxhidrilo, ocasionando que exista una mayor atracción superficial de los cationes monovalentes de plata. A valores menores de pH, la superficie se carga positivamente y los cationes plata son repelidos y se crea además una competición con los iones H^+ por los sitios activos de adsorción.

Otro mecanismo de carga de plata puede ocurrir mediante intercambio iónico. Birnesita y criptomelano poseen iones potasio en sus estructuras, promoviendo el intercambio con los iones plata.

Por otra parte, se realizó un análisis comparativo entre el contenido de plata cargada y la superficie específica de cada óxido, en la **Figura 8** se han comparado dichos valores.

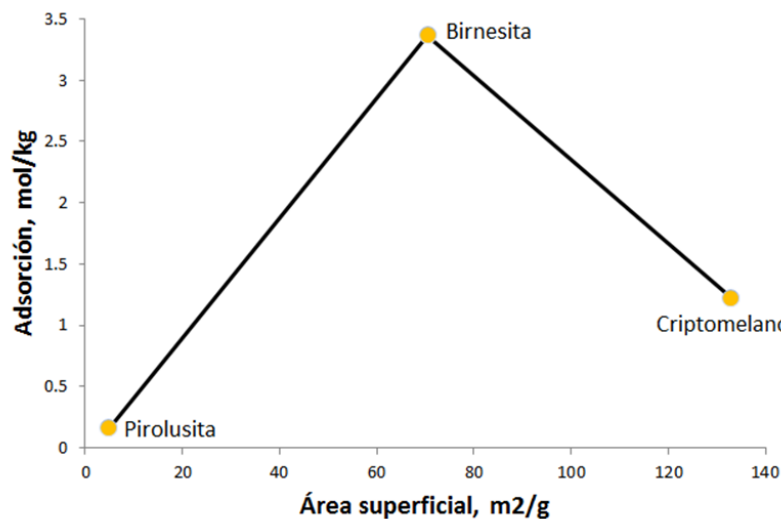


Figura 8. Adsorción de plata vs Área Superficial.

En la figura anterior se puede apreciar que el grado de adsorción no necesariamente se incrementa con relación al área superficial. La birnesita con un área superficial ($70.52 \text{ m}^2/\text{g}$) menor al criptomelano ($133 \text{ m}^2/\text{g}$), registró una adsorción máxima de plata de $3.7 \text{ mol}/\text{kg}$, mientras que la adsorción máxima en criptomelano fue de $1.3 \text{ mol}/\text{kg}$. Por otra parte, la pirolusita con un área superficial menor ($4.8 \text{ m}^2/\text{g}$) al de los otros óxidos, presentó la menor retención de plata ($0.18 \text{ mol}/\text{kg}$).

Aparentemente una mayor superficie específica incrementaría la capacidad de retención de iones, sin embargo, en este análisis se deduce que los sitios superficiales de interacción tienen una mayor influencia durante el proceso de adsorción. En el caso del óxido birnesita, con menor área superficial que criptomelano, se infiere que puede presentar más sitios de interacción en su estructura cristalina y por lo tanto promover un mayor grado de adsorción de iones.

La mayor capacidad de adsorción de la birnesita puede atribuirse a que, a pesar de contar con una superficie específica menor que el criptomelano, posee una estructura cristalina tipo capa, la cual es capaz de albergar una gran carga de iones. Incluso, esta carga de iones podría incrementarse con la modificación del espaciamiento basal de sus capas cristalinas.

Con el análisis descrito puede deducirse que las capacidades de adsorción de los óxidos de manganeso se relacionan directamente con el tipo de estructura cristalina. Teniendo una mayor capacidad de adsorción aquellas de tipo capa o laminar y que presentan una mayor facilidad para modificar sus espaciamientos moleculares al albergar iones foráneos. Mientras que los de estructura tipo túnel, estarán limitados en su capacidad de adsorción por las dimensiones inalterables (al menos en condiciones normales) de sus huecos o espacios moleculares.

Extracción de iones plata con cianuro

Los sólidos de cada óxido fueron cargados previamente con iones plata y se sometieron al proceso de cianuración por 24 horas. En la **Tabla 3** se muestran contenidos iniciales de plata en los sólidos y los porcentajes de recuperación de plata después de la cianuración.

Tabla 3. Extracción de plata en óxidos de manganeso mediante cianuro

Óxido	Contenido de Ag, %	Recuperación de Ag, %
Birnesita	2.0	98
Pirolusita	0.4	99
Criptomelano	2.0	70

Los resultados revelan que para birnesita y pirolusita se recuperó la plata prácticamente en su totalidad. En cuanto al criptomelano aún queda el 30% de plata retenida en los sólidos.

El grado de extracción de iones adsorbidos está en función de la estructura cristalina de los óxidos. De acuerdo con los resultados, las estructuras tipo capa retienen iones plata débilmente, permitiendo una completa extracción. Mientras que la estructura tipo túnel del criptomelano, retiene iones plata no extraíbles o no disponibles al cianuro, que pudieran estar vinculados con la inserción de tales iones en los huecos intersticiales. Por otra parte, el alto grado de extracción en pirolusita se puede deber a que los iones plata se encuentran adsorbidos superficialmente, fuera de los huecos estructurales.

La evidencia anterior demuestra que es posible determinar hasta cierto punto el grado de recuperación de los valores plata contenidos en óxidos minerales naturales. La debida identificación de las especies de manganeso, así como su abundancia, permitiría proyectar el beneficio de valores de un yacimiento determinado.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que la capacidad de contención de iones plata y el grado de refractariedad de los óxidos de manganeso está directamente relacionada al tipo de estructura cristalina. El estudio de caracterización comparativa entre minerales sintéticos es ciertamente limitado, sin embargo, puede ser un buen punto de partida para tratar de entender las propiedades de las distintas especies manganoargentíferas y desarrollar métodos de beneficio metalúrgico más eficientes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a José Manuel Martínez Gutiérrez y a Aurora Robledo Cabrera por el apoyo técnico en: pruebas de extracción con cianuro y análisis BET respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, B. J., Jenne, E. A., & Chao, T. T. (1973). The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3), (pp. 611-622).
- Byström, A., & Byström, A. M. (1950). The Crystal Structure of Hollandite, the Related Manganese Oxide Minerals, and alpha-MnO₂. *Acta Crystallographica*, 3(2), (pp. 146-154).

Calderon Rodarte J, López Valdivieso A, Aragon Piña A, Reyes Bahena JL, Gallegos García MIL, Zapata Velazquez A, Robledo Cabrera A. (2017). Mineralogy and silver distribution in argentiferous manganese ores from La Encantada Mines in Mexico. *Physicochem Probl Miner Process* 53(1):591-600.

Fan C, Wang L, Fan X, Zhang Y, Zhao L (2015). The mineralogical characterization of argentian cryptomelane from Xiangguang Mn-Ag deposit, North China. *J Miner Petrol Sci.* 110(5):214-223.

Gallegos García, M. I. (Julio de 2004). Caracterización de Especies Argentíferas en Minerales Manganoargentíferas para Desarrollo de Procesos de Recuperación de Plata (Tesis de Maestría). *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*. San Luis Potosí, SLP.

Gómez Caballero JA, Villaseñor Cabral MG, Santiago Jacinto P, Ponce Abad F (2010). Hypogene Ba-rich todorokite and associated nanometric native silver in The San Miguel Tenango mining area, Zacatlán, Puebla, México. *Can Mineral* 48(5): 1237-1253.

Klein, C., & Hurlbut, C. S. (2006). *Manual de Mineralogía (Basado en la obra de J. Dana)* (Vol. 1). Barcelona: Reverté, S.A.

McKenzie, R. (1971). The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*, 38, (pp. 493-502).

McKenzie, R. (1977). *Manganese oxides and hydroxides*. In "Minerals in Soil Environments". J.B. Dixon.

McKenzie, R. (1980). The Adsorption of Lead and other Heavy Metal on Oxides of Manganese and Iron. *Australian Journal Soil Research*, 18, (pp. 61-73).

Munive, G., Leal Cruz, A., Encinas Romero, M., Coronado López, J., Almazán Holguin, L., & Brown Bojórquez, F. (2011). Disolución de valores de oro y plata de minerales mangano-argentíferos. *Memorias del XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*.

Nicholson, K., & Eley, M. (1997). Geochemistry of manganese oxides: metal adsorption in freshwater and marine environments. *The Geological Society*, 119, (pp. 309-326).

Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 96, (pp. 3447-3454).

Radtke As, Taylor CM, Hewett DF (1967). Aurorite, argentian todorokite and hydrous silver-bearing lead manganese oxide. *Econ Geol* 62(2):186-206.

Ravikumar, R., & Fuerstenau, D. (1997). Silver Sorption by Manganese Oxide. (T. W. J.A. Voigt, Ed.) *Aqueous Chemistry and Geochemistry of Oxides, Oxyhydroxides and Related Materials*, (pp. 243-248).