



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA



T E S I S

MINERALOGÍA DE LOS JALES DE LA MINA DE ESTAÑO DE
CATAVI, POTOSÍ, BOLIVIA: ASPECTOS ECONÓMICOS Y
AMBIENTALES

Para obtener el grado de licenciatura en la carrera de:

Ingeniería Geológica

Presentada por:

Nayelli Soto Hernández

Director de tesis:

Dr. Carles Canet Miquel

13 DE OCTUBRE DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Dedicado a aquellas personas que me
han apoyado a lo largo de mi carrera:
principalmente a **mis amados padres**,
quienes me han impulsado a salir adelante.*

También a mi estimada hermana Ivonne

y a mi querido Daniel Álvarez Vega.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo y asesoramiento brindado por el Dr. Carles Canet Miquel durante la elaboración de este trabajo de tesis.

También al Dr. Francisco Martín Romero (Instituto de Geología) y a la Dra. Pura Alonso Abella (Universidad Politécnica de Cataluña), quienes me permitieron participar en sus proyectos de investigación, ambos enfocados al estudio de los jales de Catavi, Bolivia.

Asimismo, a la colaboración de la Dra. Teresa Pi Puig responsable del Laboratorio de Difracción de Rayos X, a Rufino Lozano responsable del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, ambos del Instituto de Geología, y a Carlos Linares López, técnico del Laboratorio Universitario de Petrología (LUP), del Instituto de Geofísica.

Del mismo modo agradezco la participación del Mtro. Rubén Néstor Zambrana Martínez de la UNSXX y de la Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Expreso mi agradecimiento a la Cooperativa Multiactiva Catavi-Siglo XX Ltda., por permitirme el acceso a la mina Siglo XX, la Planta C-4, y a sus predios.

Al Programa de Becas de Titulación del Instituto de Geofísica por impulsarme a culminar mi trabajo de tesis, a la Facultad de Ingeniería y a la Universidad Nacional Autónoma de México por el acceso a sus instalaciones y a la oportunidad de formarme en la carrera de Ingeniería Geológica.

RESUMEN

Se realizaron estudios mineralógicos y geoquímicos en las colas arena —o jales, en México— de Catavi, Llalagua, localizadas en la faja estannífera de Bolivia. Con este estudio se caracterizaron las fases mineralógicas hipogénicas y supergénicas de dichos depósitos de residuos mineros, y se determinó cuales poseen un valor económico y cuales están involucradas en la liberación y/o control de los elementos potencialmente tóxicos (EPT).

Actualmente, se separa la casiterita contenida en los jales mediante mesas vibratorias, y el residuo de este reprocesado es vertido al cauce del río Catavi. De acuerdo con los análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) la recuperación de SnO_2 es únicamente del 19.40 %. La eficiencia del proceso podría aumentar disminuyendo el tamaño de las partículas a - 100#, para alcanzar una recuperación del 36.29 %.

También mediante FRX se obtuvo que la concentración de SiO_2 en los jales es del 81.49%, siendo el cuarzo la fase más abundante de acuerdo con el análisis por difracción de rayos X (DRX). El SiO_2 es la materia prima en la fabricación de material vitrocerámico. La vitrificación de los residuos permitiría encapsular los EPT así como disminuir el volumen de los residuos sólidos generados; por lo tanto, representaría una ventaja ambiental y un ingreso económico.

La oxidación de los minerales sulfurados (principalmente pirita) generó drenaje ácido ($\text{pH} = 2.5\text{--}3.5$), lo cual permitió la liberación de EPT y subsecuente formación de minerales secundarios que controlan la movilidad de elementos como As, Sn y Pb.

La casiterita rica en Fe es una fase hipogénica que retiene el Sn y el As, mientras que la jarosita y la plumbojarosita son minerales supergénicos que retienen el As y el Pb; en estos casos, los elementos mencionados se encuentran dentro de la estructura cristalina de las fases minerales. La goethita, por otra parte, es una fase supergénica que retiene en su superficie —por adsorción— As y Pb.

ABSTRACT

A mineralogical and geochemical study was done in the tin mining tailings of Catavi, Llallagua, which is a renowned mining district belonging to the stanniferous belt of Bolivia. Both hypogenic and supergenic mineral phases were characterized and differentiated; among them, it was determined which are of economic interest and which have the capability of releasing and/or controlling potentially toxic elements (PTE).

At the present time, tailing waste deposits are object of retreatment, to extract cassiterite, by vibrating screens, and the resulting residue is dumped at the Catavi River. However, the recovery rate of this process is only 19.40 %; such efficiency could be improved up to 36.29 % by grinding and diminishing the particle size down to -100#.

According to X-ray fluorescence analyses, the SiO₂ content in the tailing deposits is 81.49 %, consistent with the high abundance of quartz. Therefore, these wastes could be used as a commodity for glass-ceramic manufacturing, so that vitrification could contribute to sequester PTE and to reduce the volume of mining wastes. In addition, this process could represent an additional income to the local economy.

The reaction of oxidation of sulfide minerals —mainly of pyrite— generates acid drainage (pH = 2.5–3.5) triggering the release of PTE and the formation of secondary, supergenic minerals that eventually controls As, Sn and Pb mobility.

Fe-rich cassiterite is a hypogenic mineral abundant in the wastes that retains Sn and As, whereas supergenic jarosite and plumbojarosite retain As and Pb; in all these minerals the EPT incorporation is at the crystal structure level. On the other hand, goethite is a supergenic mineral phase that retains, through adsorption, As and Pb at the crystal surfaces.

Í N D I C E

AGRADECIMIENTOS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Justificación e interés del estudio	1
1.2. Ubicación	2
1.3. Clima	3
1.4. Historia y producción	4
1.5. El yacimiento estannífero de Catavi	5
<i>1.5.1. Marco geológico</i>	5
<i>1.5.2. Contexto metalogénico</i>	6
<i>1.5.3 Estructura de la mineralización metálica</i>	7
1.6. Extracción, concentración y retratamiento del mineral	8

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA Y MUESTRAS ESTUDIADAS

2.1 Muestreo	11
2.2 Tratamiento de las muestras	11
<i>2.2.1 Materiales</i>	11
<i>2.2.2 Procedimiento</i>	12
2.3 Técnicas empleadas	12
<i>2.3.1 Microscopio petrográfico</i>	12
<i>2.3.2. Microscopio electrónico de barrido con espectroscopia</i> <i>de energía dispersiva de rayos X</i>	13
<i>2.3.3 Fluorescencia de Rayos X</i>	15

2.3.4 Difracción de Rayos X	16
-----------------------------------	----

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

3.1 Mineralogía y texturas	19
3.2 Química mineral	23
3.3 Difracción de Rayos X	25
3.4 Geoquímica elemental total	25

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN

4.1 Paragénesis de las colas arena	28
4.1.1 <i>Paragénesis hipogénica</i>	28
4.1.2 <i>Paragénesis supergénica</i>	28
4.2 Aspectos económicos	29
4.2.1. <i>Estaño</i>	29
4.2.2. <i>Elementos estratégicos</i>	30
4.2.2.1. Galio	30
4.2.2.2. Germanio	30
4.2.2.3. Niobio	30
4.2.2.4. Escandio	31
4.2.2.5. Tantalio	31
4.2.2.6. Wolframio o tungsteno	31
4.2.3. <i>Litio</i>	31
4.2.4. <i>Sílice</i>	31
4.3 Aspectos ambientales	32
4.3.1. <i>Drenaje ácido</i>	32
4.3.2. <i>Fases que controlan la movilidad de elementos potencialmente tóxicos</i>	33

4.3.3. Disminución de residuos mineros y control de EPT: vitrificación.....	33
4.3.4. Impacto al medio ambiente.....	34

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... 36

FUENTES CONSULTADAS..... 38

ANEXO 1: Informe del análisis de Difracción de Rayos X	6 pp.
ANEXO 2: Informe del análisis de Fluorescencia de Rayos X.....	1 p.
ANEXO 3: Informe del análisis en Microscopio Electrónico de Barrido con Energía Dispersiva (SEM-EDS)	41 pp.
ANEXO 4: Límites permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005.....	1 p.

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Mesas vibratorias usadas para el reprocesado de los jales (colas) de las minas estanníferas de Catavi, en Llallagua	1
Fig. 1.2. Ubicación de Llallagua y su distrito minero, Departamento de Potosí, Bolivia (a partir de una imagen de Google Earth).....	2
Fig. 1.3. Precipitación anual de Bolivia (Centro Digital de Recursos Naturales de Bolivia, 2014).	3
Fig. 1.4. Fotografía de ejemplar de casiterita SnO ₂ (cristal de ~2 cm), procedente del distrito minero de Oruro, Dep. de Oruro, Bolivia (Loredo <i>et al.</i> , 2009).	4
Fig.1.5. Vista general del célebre Cerro Rico de Potosí, en el departamento homónimo. Cortesía de Rubén Zambrana.	5

Fig. 1.6. Fajas metalogénicas y provincias fisiográficas de Bolivia (tomada de Arce-Burgoa <i>et al.</i> , 2009).	6
Fig. 1.7. Yacimientos de la faja estannífera, Bolivia (tomada de Mlynarczyk <i>et al.</i> , 2005).	6
Fig. 1.8. Fotografía panorámica de los depósitos de jales (colas) de la mina Catavi, Dep. de Potosí, Bolivia.	8
Fig. 1.9. Canaleta que acarrea el residuo generado por el reprocesado de los jales (colas) de las minas estanníferas de Catavi al río del mismo nombre.	9
Fig. 2.1. Ubicación de las muestras recolectadas en los jales de la mina Catavi, Dep. de Potosí, Bolivia.	10
Fig. 2.2. Coloraciones presentes en los montículos de los jales de la mina Catavi, Dep. de Potosí.	11
Fig. 2.3. Esquema del microscopio petrográfico (SGM, 2013).	12
Fig. 2.4. Microscopio Zeiss Axioplan 2 Imaging, Dep. de Recursos Naturales, Instituto de Geofísica, UNAM.	12
Fig. 2.5. Esquema del microscopio electrónico de barrido (Flegler <i>et al.</i> , 1993)	13
Fig. 2.6. Ilustración esquemática de la producción de rayos x característica. Cuando se excita un átomo un electrón es expulsado generando una vacante la cual posteriormente será ocupada por un electrón que viaja a una órbita de mayor energía. En éste proceso el electrón emite energía que es igual a la diferencia de las energías de las dos órbitas que están involucrados. La energía emitida es característica para cada elemento (http://www.niton.com/sf-images/general-images/xrf-excitation-diagram.jpg?sfvrsn=2).....	13
Fig. 2.7. Microscopio electrónico de barrido JEOL JXA8900-R, Laboratorio Universitario de Petrología, Instituto de Geofísica, UNAM.	14
Fig. 2.8. Espectrómetro secuencial de rayos X Siemens SRS 3000, Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, Instituto de Geología, UNAM. ...	15
Fig. 2.9. Esquema de la producción de rayos en un tubo de rayos X	

(tomado de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/).....	16
Fig. 2.10. Esquema de la difracción de rayos X en los planos de un cristal, Ley de Bragg (1913) (tomada de http://www.smc.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/origen1.htm).	16
Fig. 2.11. Difractómetro Shimatzu XRD-6000, Laboratorio de Difracción de Rayos X, Instituto de Geología, UNAM.	17
Fig. 3.1. Inclusiones fluidas bifásicas secundarias en cuarzo con fases de líquido y vapor. Tomada en el microscopio petrográfico con luz transmitida.....	18
Fig. 3.2. <i>a)</i> Fragmento de goethita con textura botroidal con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). <i>b)</i> Cristal de casiterita zoneada con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). <i>c)</i> Cristales prismáticos de turmalina con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). <i>d)</i> Fragmento de roca de composición dacítica a riodacítica, con presencia de minerales de grano fino (alteración sericítica) con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). Tomadas en el microscopio petrográfico con luz transmitida.	19
Fig. 3.3. <i>a)</i> Fragmento constituido por cuarzo y cristales prismáticos de turmalina rodeados por un agregado de cristales anedrales de caolinita de un espesor que varía entre 20 y 5 μm aproximadamente. <i>b)</i> Fragmento de casiterita con presencia de agregados de cristales anedrales de clorita. <i>c)</i> Fragmento compuesto de goethita y coiraíta. Este último es un agregado de cristales anedrales que se encuentra alrededor y de manera disseminada en la goethita. <i>d)</i> Fragmento de feldespato potásico de 600 μm de largo por 200 μm de ancho aproximadamente, con inclusiones de cristales de casiterita de alrededor de 20 μm . <i>e)</i> Fragmento con agregados de cristales anedrales de sigloíta (parte central), turmalina (zona intermedia) y jarosita (zona externa). <i>f)</i> Fragmento de muscovita de hábito tabular.	

Dimensiones: 120µm de largo y 15µm de ancho. <i>g)</i> Fragmento de plumbojarosita. Dimensiones: 100 µm de largo y 80 µm de ancho.	
<i>h)</i> Fragmento constituido de rutilo y moscovita de grano fino.	
<i>i)</i> Fragmento de zircón. Dimensiones 80µm de largo y 30µm de ancho. Imagen tomada mediante SEM-BSE.	20
Fig. 3.4. <i>a)</i> Fragmento constituido de cristales de cuarzo rodeados por la fase A. <i>b)</i> Fragmento compuesto de cuarzo, clorita, fase D y fase E, éstos últimos son agregados de grano fino. <i>c)</i> Fragmento en el que están presentes la fase G y J. <i>d)</i> Grano con zoneamiento concéntrico, el núcleo constituido por la fase L y M tiene una forma irregular y las bandas conformadas de la fase L presentan variaciones en las concentraciones de Sn y Fe. <i>e)</i> Los agregados de cristales anedrales de la fase N se encuentran de manera oblicua al borde del fragmento	
Imágenes tomadas mediante SEM-BSE.....	21

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados del análisis (mediante WDS) de cristales de casiterita calculados en % en peso.	22
Tabla 2. Resultados del análisis (mediante WDS) de cristales de casiterita calculados en ppm.	23
Tabla 3. Resultados del análisis de FRX.	24
Tabla 4. Resultados del análisis estadístico multivariado de correlación de los datos de composición en muestra total de elementos mayores (obtenidos mediante FRX), realizado con el programa STATISTICA 10. Las cifras con un valor absoluto de r^2 mayor a 0.8 son consideradas como las más significativas y se encuentran resaltadas en color rojo.....	25
Tabla 5. Secuencia paragenética de los fragmentos de roca de los jales de Catavi, Bolivia.	27



C A P Í T U L O 1:

INTRODUCCIÓN

1.1. Justificación e interés del estudio

El estaño es un metal que se ha empleado para fabricar diversos productos, iniciando por el bronce (aleación de cobre con estaño) en el 3,500 a. C. y posteriormente para el revestimiento de recipientes de acero, en soldaduras para unir tubos o circuitos eléctricos/electrónicos, en la fabricación de vidrio, y en diversos productos químicos, entre otros (USGS, 2014).

El territorio de Bolivia se considera una de las regiones metalíferas más ricas del mundo, por lo que en el siglo XX la minería fue la industria más importante del país, produciendo gran parte del antimonio, bismuto, plomo, plata, estaño, tungsteno y zinc del mundo (Arce-Burgoa *et al.*, 2009).

Debido a la relevancia que tiene la minería del estaño en el territorio boliviano, este trabajo se centrará en la mina Catavi, una de las más importantes de este país. La mina Catavi se encuentra en el noreste del departamento de Potosí, a 300 km al sureste de La Paz. Se localiza en la faja estannífera de la Cordillera de los Andes (Sillitoe *et al.*, 1975).

A consecuencia de la actividad minera a gran escala se ha desarrollado la mina Catavi desde principios del siglo XX, se han generado grandes volúmenes de residuos (Zambrana, 2011); estos residuos son denominados colas en Bolivia y jales en México. Los jales son materiales no consolidados producto del desecho de la minería, cuyas partículas son de grano fino (arenas a limos) y pueden moverse fácilmente tanto por la acción del viento como por la escorrentía de la lluvia (Rorke, 2000).

La mina Catavi empleó el método de concentración gravimétrica, por medio de mesas vibratorias; sin embargo, mediante este método no se logró clasificar la casiterita de manera eficiente, por lo que una cantidad significativa fue llevada a los jales. Actualmente los jales históricos de la mina Catavi reportan una ley de 0.30 % de estaño (COMIBOL, 2014b), motivo por el cual desde 1994 se ha reprocesado el material mediante mesas vibratorias (fig. 1.1) (Zambrana, 2011). El residuo de este proceso es descargado al río Catavi, provocando la contaminación del mismo (Romero *et al.*, 2014).



Figura 1.1. Mesas vibratorias usadas para el reprocesado de los jales (colas) de las minas estanníferas de Catavi, en Llallagua.

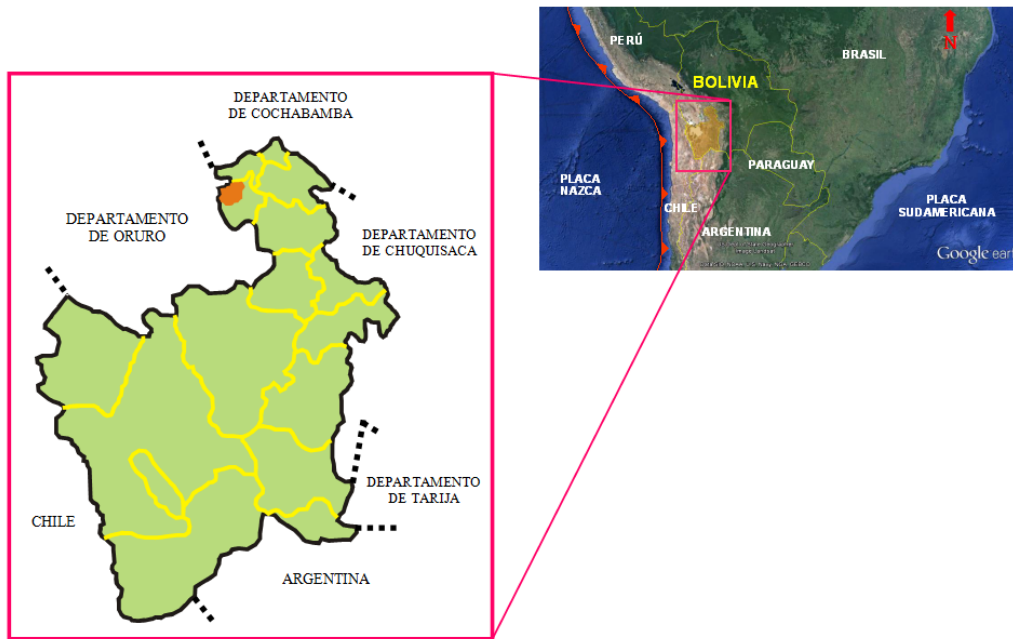


Figura 1.2. Ubicación de Llallagua y su distrito minero, Departamento de Potosí, Bolivia (a partir de una imagen de Google Earth).

Por lo tanto, en este trabajo se ha estudiado en detalle la mineralogía de los jales históricos de la mina Catavi y de los residuos generados del retratamiento de la casiterita, con el objetivo de determinar si es posible el retratamiento de los residuos generados, lo cual repercutiría por una parte, en el beneficio económico, y por otra en una disminución del peligro de contaminación por los metales pesados en la región.

Se espera que este estudio pueda ser tomado como un ejemplo para aplicarse a otros distritos estanníferos de Bolivia.

1.2. Ubicación

Bolivia es un país sudamericano que colinda al norte y al este con Brasil, al sur con Argentina y Paraguay, y al oeste con Chile y Perú. Es el octavo país más extenso del continente americano y alrededor de una tercera parte de su territorio está conformado por la Cordillera de los Andes (Fig. 1.2).

La mina Catavi se ubica en la Cordillera de los Andes, la cual se localiza en esta zona ~540 km al este de la trinchera que se forma por la subducción de la Placa Nazca por debajo de la Placa Sudamericana. La mina se ubica en las coordenadas 18° 25' latitud sur y 66° 34' longitud oeste, a 3900 m sobre el nivel medio del mar, y se encuentra en el municipio de Llallagua, perteneciente a la provincia de Rafael Bustillo, aproximadamente a 300 km al sureste de La Paz. La provincia de Rafael Bustillo pertenece al Departamento de Potosí, el cual se localiza al suroeste del territorio boliviano, colindando al oeste con Chile y al sur con Argentina.

El núcleo urbano de Llallagua se ubica en el noreste del Departamento de Potosí a unos 75 km de Oruro (capital del Departamento de Oruro). El poblado de Uncía, el cual también pertenece al Departamento de Potosí, está a 6 km hacia el sur, siendo el más cercano a la zona minera.

El acceso a la ciudad de Llallagua solo es posible mediante la carretera de la Red Vial Fundamental de Bolivia que va de Oruro a Sucre (Administradora Boliviana de Carreteras, 2014).

1.3. Clima

Como se ha mencionado, la mina de Catavi se encuentra en la Cordilla Andina; la región central de Bolivia, enclavada en plena cordillera, muestra una topografía montañosa y de altiplanos de alta montaña, cuya altitud mínima es de 3700 m sobre el nivel del mar (Liberman, 1993).

La ecorregión que corresponde a esta zona se denomina puna (desierto de altura), y se extiende por el altiplano boliviano hasta el noroeste de Argentina. El clima es árido y presenta una temperatura media anual de 8 °C y precipitaciones estivales (de diciembre a abril) de lluvia, granizo y nieve, esta última en enero y febrero, principalmente. Registra una precipitación anual escasa, entre 100 y 200 mm (Fig. 1.3); el sistema de drenaje generalmente es endorreico, por lo que se forman numerosas cuencas cerradas donde el escurrimiento descarga en lagos salinos (*e.g.* lago Poopó, Dep. de Oruro)

y salares (*e.g.* salar de Uyuni, Dep. de Potosí) (Parques Nacionales Argentinos, 2013).

1.4. Historia y producción

El principal mineral del que se obtiene el estaño es la casiterita (Fig. 1.4), un óxido de estaño (SnO_2) que puede contener en su estructura cristalina otros elementos como: Fe, Ta, Nb, Zn, W, Mn, Sc, Ge, In y Ga (Ralph, 2013); contiene el 78 % en peso de estaño y su densidad varía entre 6.0 y 7.0 g/cm^3 (Barthelmy, 2013). Es un mineral de color marrón, negro pardusco, incoloro, verde o gris con lustre adamantino. Tiene una dureza de 6 a 7 en la escala de Mohs y un color de raya blanco pardusco (Ralph, 2013).

Cristaliza en el sistema tetragonal y puede presentar un hábito reniforme, fibroso, radial, masivo o granular. Sin embargo, generalmente forma prismas cortos, comúnmente maclados (en maclas

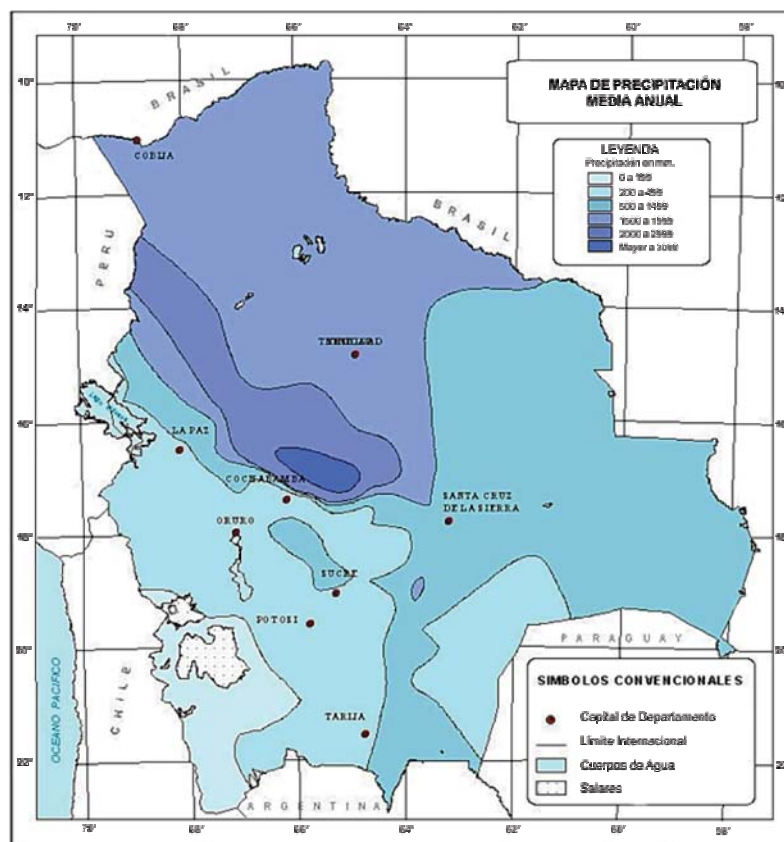


Figura 1.3. Precipitación anual de Bolivia (Centro Digital de Recursos Naturales de Bolivia, 2014).

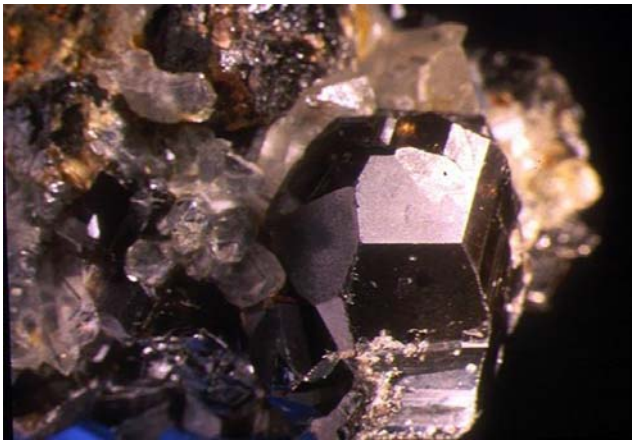


Fig. 1.4. Fotografía de ejemplar de casiterita SnO_2 (cristal de ~2 cm), procedente del distrito minero de Oruro, Dep. de Oruro, Bolivia (Loredo *et al.*, 2009).

simples sobre el plano $\{011\}$) (Klein, 2006). Se encuentra en depósitos de placer, pegmatitas, pórfidos y filones hidrotermales. Otros minerales de mena con los que la casiterita se asocia son la estannita, la wolframita y la scheelita (Ralph, 2013).

El estaño es un metal que debido a sus características químicas se ha empleado en diversos productos, iniciando por la obtención de bronce en el 3500 a. C. y posteriormente para el revestimiento de recipientes de acero, en soldaduras para unir tubos o circuitos eléctricos/electrónicos, en la fabricación de vidrio, productos químicos, entre otros (USGS, 2014).

En Bolivia, el descubrimiento de un prodigioso yacimiento de plata, el Cerro Rico de Potosí (Fig. 1.5), en 1545 (época colonial), fue el inicio de una serie de descubrimientos de depósitos minerales (Villas *et al.*, 2003). En 1564, tras la búsqueda de plata en una serranía cercana a Uncía, en el norte del departamento de Potosí, el español Juan del Valle encontró estaño en la montaña de Llallagua (COMIBOL, 2014a). En esa época el estaño no tenía un elevado valor económico, por lo que la explotación de dicho yacimiento inició en 1885 (Serrano, 2004), teniendo su máximo esplendor cerca del siglo XX, cuando la demanda mundial de minerales de estaño se incrementó después

de la primera Guerra Mundial (1914-1918) (COMIBOL, 2014a). El aumento en la demanda de minerales de estaño también se debió a la aparición de las latas de conserva a finales del siglo XIX (BCME Latas de bebida, 2014), ya que los envases se fabrican a partir de acero revestido de estaño, también llamado hojalata (ECOACERO, 2014).

Estos hechos provocaron que a principios del siglo XX (1900-1952) se explotaran los yacimientos de estaño del territorio boliviano mediante los grupos mineros Patiño, Hochschild y Aramayo (Espinoza, 2010), quienes fueron llamados en esta época los barones de estaño (Loredo *et al.*, 2011). Durante este periodo, Bolivia se posicionó como el segundo productor de estaño a nivel mundial (La Patria, 2009). Los barones del estaño lograron casi un dominio inminente en la producción de estaño a nivel mundial. Sin embargo, este dominio culmina con la nacionalización de las minas, como consecuencia de la revolución popular de 1952 (Loredo *et al.*, 2011).

Debido a la actividad minera, se asentó en Llallagua el segundo mayor núcleo de población del Departamento de Potosí después de la Ciudad de Potosí. Los distritos mineros de la zona Siglo XX y Catavi constituían conjuntamente el depósito estannífero más grande del mundo (Alonso *et al.*, 2012). Cabe mencionar que el distrito de Catavi a principios del siglo XX significaba por sí sola el 30% de las exportaciones bolivianas de estaño (Loredo *et al.*, 2011). Esta posición preponderante en la producción mineral nacional se mantendría hasta la crisis de los años 30's que precedió a la Segunda Guerra Mundial, ya que el precio cayó a niveles muy bajos, hasta 50 y 22 centavos por libra fina (COMIBOL, 2014a).

1.5. El yacimiento estannífero de Catavi

1.5.1. Marco geológico

La Cordillera Andina se extiende por parte de los territorios de Venezuela, Ecuador, Colombia, Perú, Bolivia, Argentina y Chile. Los Andes bolivianos se pueden dividir en tres fajas principales;



Fig.1.5. Vista general del célebre Cerro Rico de Potosí, en el departamento homónimo. Cortesía de Rubén Zambrana. Oruro, Bolivia (Loredo *et al.*, 2009).

estas son de oeste a este; (a) la Cordillera Occidental, que constituye la frontera con Chile y alberga varios volcanes activos y áreas geotérmicas; (b) la Cordillera Central, donde están ubicados los grandes yacimientos de plata y estaño; (c) y la relativamente baja Cordillera Oriental que es un cinturón de plegamiento y cabalgadura (Loredo *et al.*, 2011). La parte boliviana de los Andes Centrales se caracteriza por la presencia de tipologías variadas de yacimientos (Fig. 1.6) distribuidas en varias fajas metalogénicas (Arce-Burgoa *et al.*, 2009).

La región de Llallagua se encuentra en la Cordillera Andina Central, donde se puede apreciar el plegamiento de rocas sedimentarias que siguen el rumbo general de la Cordillera (N 15° 20' W) (COMIBOL, 2014a). Las rocas que afloran en el área corresponden a las unidades geológicas del Ordovícico, del Silúrico y Devónico, del Cretácico y del Terciario. El Ordovícico no está diferenciado,

mientras que para el Silúrico y Devónico se reconocen las siguientes formaciones: (a) Formación Cancañiri, de edad Silúrica, conformada de una grauvaca de color negro a gris con piritita diseminada; (b) Formación Llallagua, la cual data del Silúrico, compuesta por una arenisca de grano grueso con intercalaciones de cuarzoarenitas con lutita; (c) Formación Oruro o Uncía, que corresponde al límite Silúrico-Devónico, consiste en lutitas grises a negras en estratos delgados con escasas intercalaciones de arenisca; y (d) Formación Catavi, de edad Devónico, es una arenisca fosilífera de grano fino a medio con intercalación de lutitas, que a techo presenta un paquete de una lutita negra de más 250 m de espesor, llamada informalmente Lutita Ventilla. Las series del Cretácico se agrupan en dos formaciones: Formación de Condo y Formación La Puerta; la primera es un conglomerado rojo, y la segunda es una arenisca media-gruesa rosada, rica en granos de cuarzo y que presenta estratificación cruzada.

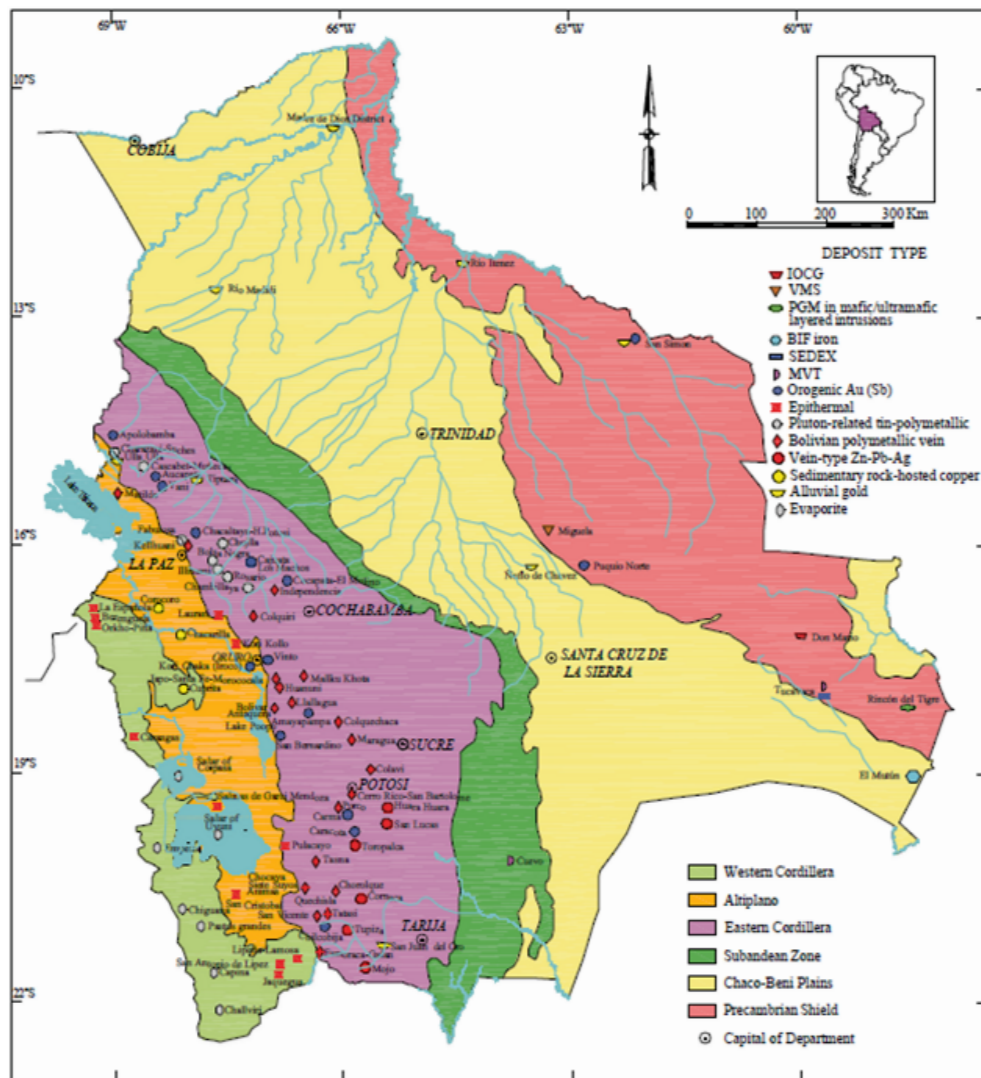


Figura 1.6. Fajas metalogénicas y provincias fisiográficas de Bolivia (tomada de Arce-Burgoa *et al.*, 2009).

Finalmente, en el Terciario (Plioceno) se depositó la Formación los Frailes, constituida por lavas y tobas dacíticas y riolíticas (Porter *et al.*, 2000; Alonso *et al.*, 2012).

La secuencia pre-terciaria de rocas sedimentarias anteriormente descrita se encuentra intruida por el stock La Salvadora; se trata de un cuerpo intrusivo porfídico de composición riolítica dacítica que data del Mioceno (Sillitoe, 1975). Además, en la parte más superficial abundan los depósitos cuaternarios de origen glacial (morrenas) y aluvial (Porter *et al.*, 2000).

1.5.2. Contexto metalogénico

La región de la Cordillera Central Andina correspondiente al territorio boliviano se divide en diferentes fajas y zonas metalogénicas: (a) la faja de depósitos de cobre en lechos rojos del Mioceno Plioceno, (b) la faja polimetálica de las provincias del Altiplano y de la Cordillera Occidental, formadas durante los periodos del Mioceno Medio Superior y el Plioceno Inferior, (c) la faja estannífera del Mioceno, (d) las fajas de oro antimonio del Paleozoico, (e) las fajas

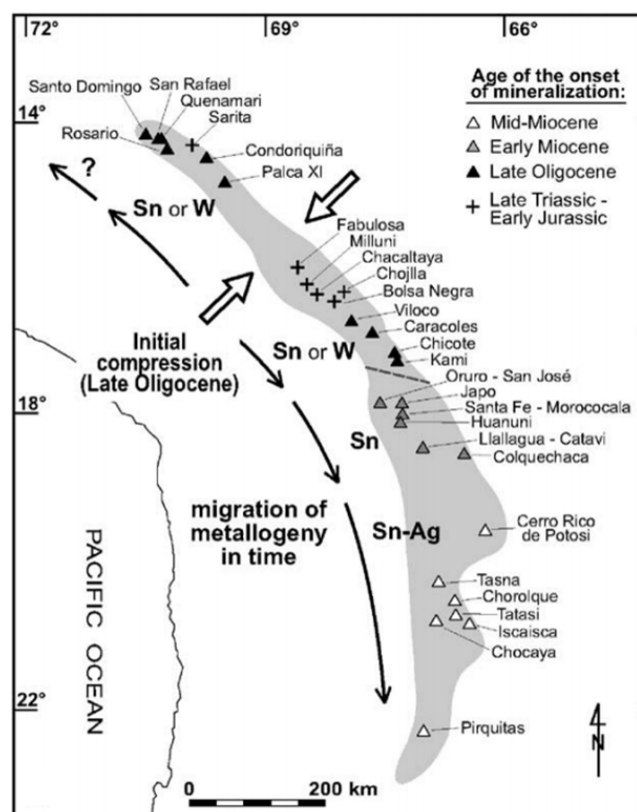


Figura 1.7. Yacimientos de la faja estannífera, Bolivia (tomada de Mlynarczyk *et al.*, 2005).

de plomo zinc no datadas de la Cordillera Oriental, y (f) la zona de los altos salares del Altiplano, que presenta depósitos evaporíticos que contienen más del 50% de los recursos de litio del mundo (Arce-Burgoa *et al.*, 2009).

La mina de Catavi se encuentra en la faja estannífera (Fig. 1.7), la cual se extiende a lo largo de ~900 km, desde el sureste de Perú hasta el noroeste de Argentina. De esta faja se explotan menas de Sn Ag, Sn Zn, W, Bi, Pb Zn y Sb. La mineralización de esta faja está relacionada con la intrusión de stocks y diques del Terciario Tardío, en la sucesión Paleozoica Terciaria (Clark *et al.*, 1973), cuya composición está en un rango de dacita a cuarzo-latita (Sillitoe, 1975).

1.5.3 Estructura de la mineralización metálica

Las primeras décadas del siglo XX fueron de intensa búsqueda y disputa de los grandes yacimientos heredados de la Colonia, lo que llevó al descubrimiento de la veta La Salvadora en el cerro Juan del Valle, en el noroeste del departamento de Potosí (COMIBOL, 2014a).

El depósito mineral de Catavi se formó a partir del emplazamiento del stock la Salvadora hace 9.4 Ma (K-Ar; Evernden, 1961) cortando las formaciones Cancañiri y Llallagua en el flanco oeste del anticlinal regional (Sillitoe, 1975); probablemente, su emplazamiento fue controlado por una familia de fallas paralelas de tipo transcurrente derecha con dirección N S, resaltando las fallas de Stanton y Díaz que encajonan la mineralización con la ley más alta.

La forma del stock es ovalada y aflora en un área de 1730x1050 m. La estructura consta de dos zonas: (a) la zona exterior, es un pórfido riódacítico de fenocristales de cuarzo y feldespatos de 2 a 4 mm en una matriz de color marrón a gris; el borde se constituye como una brecha ígnea de clastos angulosos a subredondeados de unos cuantos mm a 20 cm (Dietrich *et al.*, 2000); y (b) la zona interna o núcleo, que se trata de un pórfido de feldespatos cuarzo biotita de una composición riódacítica, con presencia de fenocristales de ortoclasa de 1 a 2 mm, y de cuarzo (menos comunes) (Porter *et al.*, 2000).

El stock ha sido fuertemente alterado (greisen) debido a los fluidos hidrotermales (de origen magmático y/o meteórico) que circularon a través de las fracturas —fallas laterales derechas— y de la porosidad de las rocas sedimentarias, provocando que los fenocristales de feldespatos y biotita se hayan alterado a agregados de grano fino de cuarzo sericita turmalina (Sillitoe, 1975).

La casiterita, al ser el producto de la alteración hidrotermal, se encuentra rellenando o recubriendo las paredes de fallas y fracturas, formando filones o clavos, además de hallarse diseminada en la roca encajonante (hasta 50 m al exterior del stock), aunque en este último modo de mineralización la ley es menor comparada con los rellenos de fracturas (COMIBOL, 2014a).



Figura 1.8. Fotografía panorámica de los depósitos de jales (colas) de la mina Catavi, Dep. de Potosí, Bolivia.

A pesar de la cercanía con el depósito de plata del Cerro Rico de Potosí (Fig. 1.5), en Llallagua no hay presencia de este metal en niveles económicos; por otro lado, podría haber tungsteno en cantidades significativas, de acuerdo con las paragénesis observadas.

1.6. Extracción, concentración y retratamiento del mineral

El método más tradicional aplicado a las vetas de casiterita de Llallagua es corte y relleno, y para mineralización diseminada hundimiento de bloques (Loredo *et al.*, 2009). Posterior al minado y a la extracción de la roca portadora de las menas, se procede a triturar y moler el material hasta el tamaño de arena fina. De esta manera es posible separar la casiterita de los minerales que no

poseen un interés económico mediante métodos gravimétricos (mesas vibratorias) (Fig. 1.1).

Considerando que el método de concentración gravimétrico no logra clasificar toda la casiterita, parte de ésta es llevada junto con los minerales de ganga a las colas o jales (Fig. 1.8).

A consecuencia de la extensiva actividad minera desde principios del siglo XX, en la mina Catavi se han generado grandes volúmenes de residuos que se han vertido en los alrededores (Zambrana, 2011). Los jales históricos de la mina Catavi reportan una ley de 0.30% de estaño (COMIBOL, 2014b), motivo por el cual desde 1994 se ha reprocesado el material mediante mesas vibratorias (Zambrana, 2011). No obstante, el residuo de este proceso, así como los lixiviados, es acarreado al río Catavi (Fig. 1.9), provocando la contaminación del mismo (Romero *et al.*, 2014).

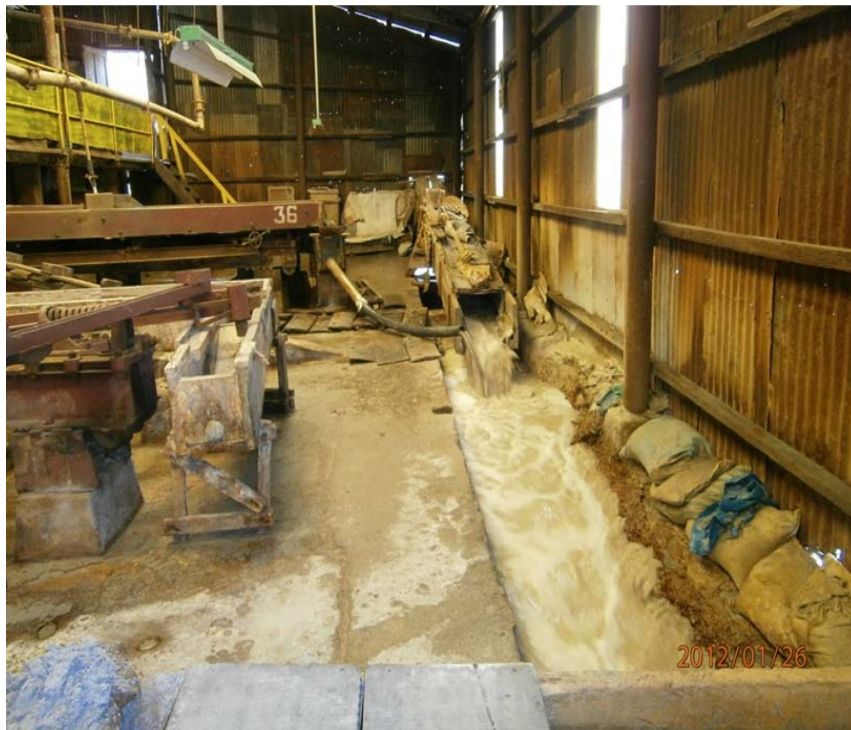


Figura 1.9. Canaleta que acarrea el residuo generado por el reprocesado de los jales (colas) de las minas estanníferas de Catavi al río del mismo nombre.



C A P Í T U L O 2:

METODOLOGÍA

Y

MUESTRAS ESTUDIADAS

2.1 Muestreo

Después de varias décadas de producción de estaño, en la mina Catavi se han contabilizado alrededor de ocho millones de toneladas de jales (COMIBOL, 2014b); tal cantidad de residuo puede representar un severo peligro ambiental ya que durante décadas dicho material ha sido expuesto a los factores ambientales, por tanto algunas fases minerales se han oxidando recolectaron seis muestras (Fig. 2.1), tomando como criterio las diversas coloraciones presentes en los jales en diferentes puntos: gris, rosado, amarillo y pardo (Fig. 2.2). Estas coloraciones son el resultado de la oxidación de los jales a causa del intemperismo.

En la planta C-4 se tomaron 3 muestras: (a) del material que es trasladado de los jales y acopiado en la planta (muestra C4-1) el cual es de color gris (sin oxidación aparente), (b) del concentrado de casiterita (muestra CONC), y (c) del residuo que es vertido al río Catavi (muestra C4-2). Para obtener esta última muestra fue necesario esperar a que el material en suspensión se depositara en el fondo de un recipiente (cubeta) para poder separar la fase sólida de la líquida.

En total se recolectaron nueve muestras, las cuales fueron colocadas en bolsas de plástico debidamente etiquetadas y selladas con cinta adhesiva. Posterior al muestreo de las colas arena en la mina Catavi, las muestras fueron trasladadas al Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

2.2 Tratamiento de las muestras

2.2.1 Materiales

Previo al tratamiento de las muestras en el Instituto de Geofísica, se separó una pequeña porción de las muestras que se recolectaron en la planta C-4 de la mina Catavi para la elaboración de láminas delgadas-pulidas.

Como las muestras recolectadas constaban de material disgregado, para la elaboración de las láminas fue necesario incluir dicho material en una resina, la cual posteriormente se pulió hasta obtener un espesor de 30 μ m. Los minerales presentes en la lámina delgada se observaron e identificaron

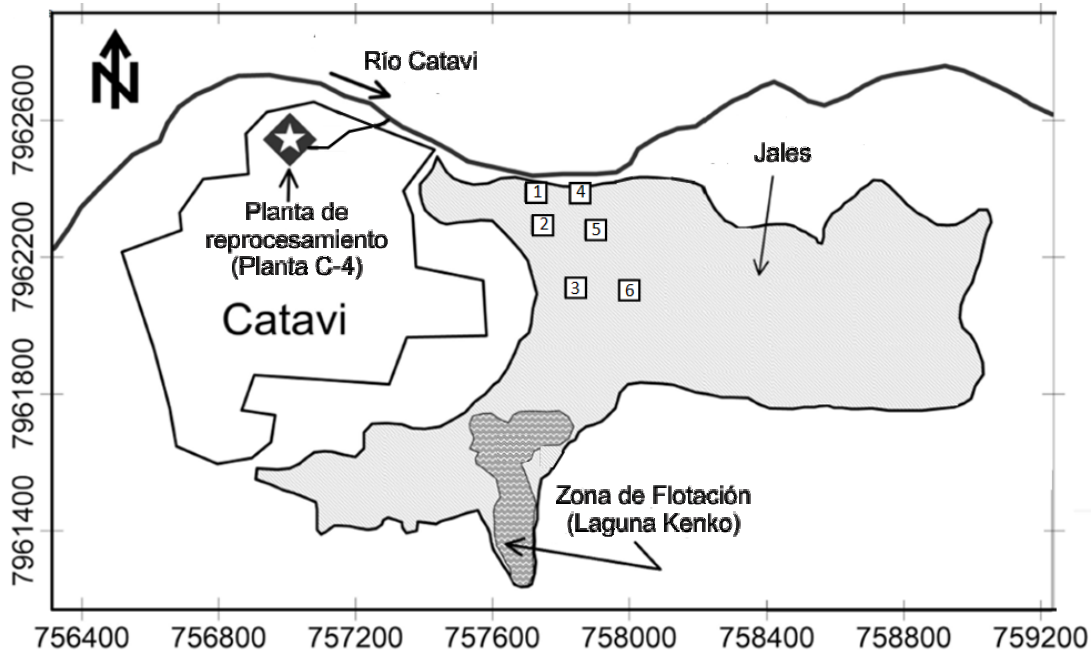


Fig. 2.1. Ubicación de las muestras recolectadas en los jales de la mina Catavi, Dep. de Potosí, Bolivia.



Fig. 2.2. Coloraciones presentes en los montículos de los jales de la mina Catavi, Dep. de Potosí.

mediante el microscopio de polarización tanto en luz transmitida como reflejada.

El tratamiento de las nueve muestras consistió en la disminución del tamaño de grano (de arenas medias y finas a limo), para lo cual se empleó un mortero de ágata y uno de alúmina.

2.2.2 Procedimiento

Para cada una de las muestras se realizó el siguiente procedimiento:

1. Limpieza del material. Para el mortero de alúmina se empleó un pañuelo desechable húmedo (con alcohol); y para el mortero de ágata se molieron algunos pequeños fragmentos de la roca silíceo hasta la fracción más fina posible para remover de la superficie cualquier porción de la muestra pulverizada con anterioridad. Para retirar el polvo de sílice se usó un pañuelo desechable húmedo (con alcohol).

2. Previo a la pulverización de la muestra. Antes de usar cualquiera de los morteros, es necesario pulverizar un poco de la muestra, de esta manera se remueve el sílice de la superficie o de la muestra anterior en el caso del mortero de alúmina, evitando una posible contaminación. Este polvo es retirado y desechado.

3. Pulverización de la muestra. Para las muestras con mayor heterogeneidad en su

granulometría, primero se homogeneizaba el tamaño de los granos en el mortero de alúmina, para posteriormente emplear el mortero de ágata, en el cual se pulveriza la muestra hasta obtener un polvo impalpable del tamaño de limo fino a arcilla.

4. Etiquetado y envasado de la muestra. El polvo obtenido de cada muestra se colocó en un envase de plástico con tapadera, al cual se colocó con marcador indeleble el nombre de muestra y posteriormente se le colocó cinta adhesiva transparente para evitar que el nombre se borre.

Cabe mencionar que las muestras pulverizadas no fueron tamizadas, ya que de esta manera se garantiza el análisis de todas las fases minerales mediante difracción y fluorescencia de rayos X.

Para el análisis de las láminas delgadas que se realizaron de las tres muestras recolectadas en la planta C-4 se usó el microscopio petrográfico y el microscopio electrónico de barrido.

2.3 TÉCNICAS EMPLEADAS

2.3.1 Microscopio petrográfico

El microscopio petrográfico es una herramienta de gran utilidad para la identificación de minerales a través de sus propiedades ópticas y sus relaciones texturales con otros minerales (SGM, 2013). Esta herramienta suministra una imagen aumentada de un objeto colocado en la platina; este aumento se produce debido a la combinación de dos grupos de lentes: (a) el objetivo, produce una imagen nítida y clara, y (b) el ocular, amplifica la imagen (Klein, 2006).

El microscopio petrográfico (Fig. 2.3) emplea luz polarizada, la cual es producida por una lámina polaroide llamada polarizador. Se puede emplear un segundo polaroide llamado analizador, que es perpendicular al primero y que se puede interponer a voluntad (“nícoles cruzados”), permitiendo analizar otro tipo de características y propiedades en la misma muestra (SGM, 2013).

Para el análisis de minerales translúcidos la fuente de luz proviene de la parte inferior de la platina,



Fig. 2.3. Esquema del microscopio petrográfico (SGM, 2013).

atravesando la muestra hasta llegar al objetivo; a esta configuración se le denomina luz transmitida. Para poder estudiar una muestra en el microscopio petrográfico es necesario preparar una lámina delgada del material a analizar, ya sea una roca, suelo, sedimento, *etc.*

No obstante, los minerales opacos también presentan propiedades ópticas características, pero en este caso su análisis se hace bajo condiciones de luz reflejada; es decir, se requiere de una fuente de luz en la parte superior de la platina, para provocar que el haz de luz se refleje en la superficie pulida (Klein, 2006). Para la observación de dichos minerales se usan superficies pulidas de la roca o material a analizar.

Las láminas delgadas realizadas de las muestras que se recolectaron de la planta C-4 de la mina Catavi, fueron examinadas mediante un microscopio petrográfico Zeiss Axioplan 2 Imaging (Fig. 2.4) de luz transmitida y reflejada en el Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM. Se identificaron minerales translúcidos y opacos y se seleccionaron las fases minerales de las cuales se requería un análisis de mayor detalle.

2.3.2. Microscopio electrónico de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un sistema óptico que usa un rayo de electrones para formar imágenes magnificadas de muestras o especímenes muy pequeños; estas imágenes son en blanco y negro y están provistas de mayor profundidad de campo e incremento en el poder de resolución para distinguir los más finos detalles que no serían posibles obtener por medio de otra técnica. Sin embargo, como la resolución de la imagen está en función del diámetro del rayo, ningún rasgo o característica en el espacio interlínea (barrido) que sea más pequeña que el diámetro del haz puede tener resolución (Flegler *et al.*, 1993).

El microscopio electrónico de barrido (Fig. 2.5) tiene un cañón electrónico que consta de un filamento de tungsteno, el cual funciona como cátodo, al que se le aplica un pequeño voltaje diferencial entre las terminales del filamento, causando que se caliente debido a la resistencia eléctrica del flujo de corriente y que se produzca una nube de electrones en la punta del filamento mediante un proceso llamado emisión termoiónica.

El filamento contiene un elevado potencial negativo comparado con el ánodo y el resto del microscopio, por lo que el ánodo ejerce una fuerza de atracción de los electrones emitidos por el filamento de tungsteno; el ánodo posee una apertura por la cual pasan solo algunos de los electrones atraídos, produciendo de esta manera el haz de electrones.



Fig. 2.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL JXA8900-R, Laboratorio Universitario de Petrología, Instituto de Geofísica, UNAM.

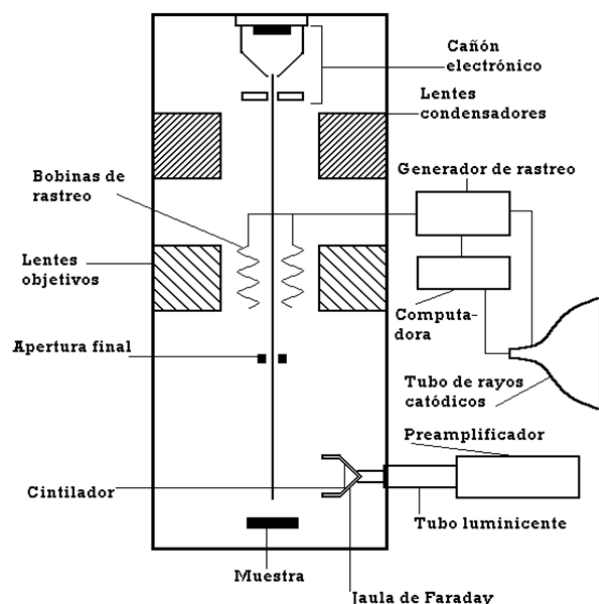


Fig. 2.5. Esquema del microscopio electrónico de barrido (Flegler et al., 1993).

El haz de electrones es dirigido hacia la parte inferior de la columna donde es condensada y enfocada por las lentes electromagnéticas, obteniendo un punto fino sobre la superficie del espécimen por el lente del objetivo.

El rayo de electrones es desviado de un lado a otro con un patrón controlado llamado barrido, por un campo magnético generado mediante un juego de pequeños rollos de alambre, llamados bobinas de rastreo, que se localiza dentro del lente del objetivo; dichos rollos son energizados por un voltaje variante producido por el generador examinador.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce electrones de diferente energía, rayos X, luz y calor. Algunos de estos productos se usan para generar las imágenes de la muestra y colectar datos adicionales de la misma; en el caso de la detección y análisis de los rayos X es posible determinar la presencia, cantidad, y distribución de los elementos en la muestra, diferenciar la composición basándose en la resolución analítica espacial (la capacidad de diferenciar dos o más elementos como entidades separadas), sin destruir la muestra y con límite de detección de partes por mil.

El detector de rayos X está colocado junto al detector de electrones secundarios. Cada elemento de la muestra produce rayos X con energías y longitudes de onda características. Estos rayos X pueden ser analizados usando un detector sensible a la energía como es el de Si (Li) en un sistema de energía dispersiva o EDX. En general este sistema es usado para obtener un análisis rápido de elementos de número atómico mayor a $(Z)=5$ (B) en los equipos modernos (Reyes, 1993).

En el EDX, el haz electrónico primario del microscopio electrónico de barrido ioniza los átomos del mineral que se está analizando por excitación y proyección electrónica en los orbitales más cercanos de los átomos. Para recobrar la estabilidad, los electrones de las órbitas más exteriores reemplazan las vacantes de los orbitales más cercanos. Estas transiciones de las órbitas más externas a más internas liberan cantidades específicas de energía en la forma de rayos X (Fig. 2.6). La energía de cada rayo es determinado por las diferencias de energía entre los orbitales electrónicos involucrados y las diferencias

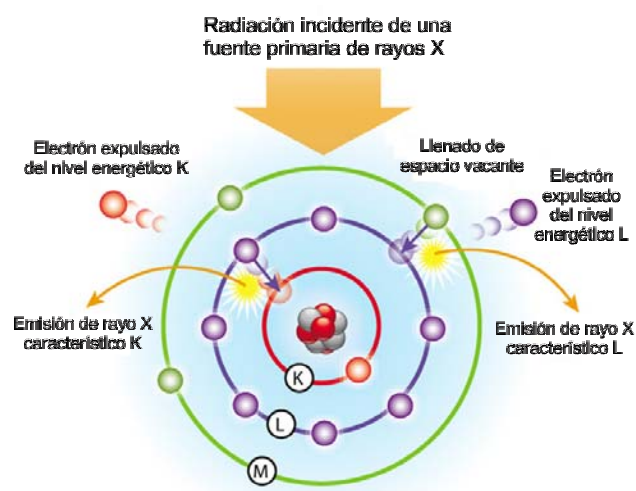


Fig. 2.6. Ilustración esquemática de la producción de rayos x característica. Cuando se excita un átomo un electrón es expulsado generando una vacante la cual posteriormente será ocupada por un electrón que viaja a una órbita de mayor energía. En éste proceso el electrón emite energía que es igual a la diferencia de las energías de las dos órbitas que están involucrados. La energía emitida es característica para cada elemento (<http://www.niton.com/sf-images/general-images/xrf-excitation-diagram.jpg?sfvrsn=2>).

en el espín electrónico y el número de protones en el núcleo. La energía de cada uno de los rayos X llega a un detector, en el cual se produce un pulso; cada pulso es amplificado y entonces pasa a un analizador multicanal (AMC) en donde el pulso es registrado. El AMC, colecta un histograma de todas las energías que llegan al detector. El histograma es desplegado en un monitor y en un minuto o menos puede ser obtenido un espectro.

El sistema EDX es controlado por una computadora que almacena las energías de los rayos X de todos los elementos, consecuentemente es muy simple y rápido para la computadora realizar análisis cualitativos ya que permite identificar o indicar el elemento que da origen a una línea en el espectro. El sistema de cómputo también tiene programas que permiten hacer análisis cuantitativos mediante dos formas: (a) por comparación del espectro obtenido con estándares internos, y (b) por comparación con estándares externos (Reyes y Martiny, 1993).

Las muestras analizadas en el microscopio electrónico de barrido deben ser (a) desprovistas de agua, solventes, u otros materiales que puedan vaporizarse al vacío y contaminar la columna o causar problemas de vacío, (b) la muestra debe estar firmemente montada, y (c) debe ser eléctricamente conductiva. Sin embargo, cuando las muestras van



Fig. 2.7. Microscopio electrónico de barrido JEOL JXA8900-R, Laboratorio Universitario de Petrología, Instituto de Geofísica, UNAM.

a ser examinadas mediante analizadores de rayos X éstas deberán ser cubiertas de carbono, ya que carbono tiene un factor de absorción de rayos X muy bajo a diferencia de un metal pesado como el oro que absorbe los rayos X emitidos por la muestra.

Para los análisis químicos de los minerales de las tres láminas delgadas de la planta C-4 de la mina Catavi se usó un equipo JEOL JXA8900-R (Fig. 2.7) del Laboratorio Universitario de Petrología (LUP) del Instituto de Geofísica, UNAM, fue necesario recubrir previamente las láminas delgadas con carbón. El equipo de microsonda del LUP permite una magnificación desde 40X hasta 300,000X, con una resolución de 6 nm e imágenes de electrones retrodispersados para obtener imágenes topográficas y composicionales; el rango de elementos detectables es desde 5B (boro) hasta 92U (uranio) y los límites de detección están en el rango de 40-50 ppm (LUP, 2014).

Para los análisis semi-cuantitativos se utilizó un espectrómetro de energía dispersada de rayos X (EDS) multi-elemental, con un voltaje de aceleración de 20 KeV, corriente (*probe current*) de 2.0×10^{-8} (A), un diámetro de haz (P Dia) de 1 μ m y un tiempo de adquisición de 30 a 60 s. Y para los análisis cuantitativos se utilizaron cinco espectrómetros de longitud de onda de energía dispersada de rayos X (WDS), un voltaje de aceleración de 20 KeV, una corriente de 2.0×10^{-8} (A), un diámetro de haz (P Dia) de 1 μ m, un tiempo de adquisición de 40 s para cada elemento y el juego de estándares utilizado para medir los minerales fue el Supplies Division of Structure Probe, Inc. que consta de: (1) Ilmenita (MnK α), (2) Esfalerita (ZnL α), (3) Biotita (TiK α), (4) Tungsteno (WM α), (5) Escandio (ScK α), (6) Germanio (GeL α), (7) Casiterita (SnL α), (8) Tántalo (TaM α), (9) Olivino (FeK α) y (10) Niobio (NbL α).

2.3.3 Fluorescencia de Rayos X

Esta técnica se emplea para determinar la composición química de las sustancias inorgánicas (Klein, 2006) en un amplio rango de concentraciones; los análisis pueden ser cualitativos y cuantitativos, de elementos

mayores y traza. Las muestras pueden sólidas en forma de polvo, fundido o cápsula, o bien en estado líquido (SAX, 2014; Universidad de Chile, 2014).

La fluorescencia de rayos X (FRX) consiste en excitar los átomos de la muestra mediante la emisión de rayos X (primarios), generados de manera análoga a los empleados en el microscopio electrónico de barrido. Cuando el átomo se sobrecarga de energía, un electrón localizado en una de las capas internas es expulsado del átomo y por consiguiente un electrón de las capas superiores pasa a llenar el espacio vacante. En cada una de esas transiciones hay una pérdida de energía que se traduce en la emisión de un fotón de rayos X característico (Fig.2.6) (Valentinuzzi, 2008). Cabe mencionar que los rayos X característicos emitidos son únicos para cada elemento y, en principio, no dependerá de los compuestos que en los que se encuentre, de modo que la energía emitida por un elemento determinado no será afectada por el tipo de enlace existente (Análisis cualitativo de FRX, 2014).

La radiación fluorescente emitida por la muestra viaja hacia el detector; los fotones que llegan a él causan ionizaciones y cada una de ellas es convertida a señal de voltaje con amplitud proporcional a la energía incidente. Como resultado se obtiene un gráfico que relaciona la energía emitida y la intensidad de la radiación, denominado espectro. En el espectro es posible determinar los picos correspondientes a las líneas de emisión características: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, etc.; el pico de Ar corresponde a la absorción en el aire. Por otro lado, para un análisis cuantitativo se determina el número de fotones fluorescentes que llegan al detector calculando el área bajo los picos (Análisis cualitativo de FRX, 2014).

Las nueve muestras pulverizadas fueron analizadas en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología, UNAM, en un espectrómetro secuencial de rayos X Siemens SRS 3000 (Fig. 2.8) equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 125 micrómetros, para la determinación de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P).



Figura 2.8. Espectrómetro secuencial de rayos X Siemens SRS 3000, Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, Instituto de Geología, UNAM.

El material de las muestras se hizo pasar por un tamiz de malla 200 y se prensó con 10% de cera C micropolvo, se midió la línea $K\alpha_1$ con el cristal LIF100 usando un detector de centelleo. La potencia del tubo de Rh se fijó con 50 Kv y 40 mA contando 25 s en el pico y 15 s en el fondo.

2.3.4 Difracción de Rayos X

Una de las técnicas analíticas empleadas para el estudio de las fases minerales presentes en las muestras recolectadas en la mina Catavi es la difracción de rayos X (DRX). Esta técnica permite el análisis cualitativo (identificación) y cuantitativo (caracterización) de fases sólidas cristalinas, tanto orgánicas como inorgánicas. La DRX puede emplearse en muestras en forma de polvo, capas finas de mineral o cristales, y se emplea para determinar un nuevo mineral, la composición mineralógica de una roca, material, suelo, aleación etc. (Fernández y Contreras, 2014).

En la técnica de DRX se emplean rayos X de longitud de onda del orden de 1 \AA (rayos X “duros”), pues esa longitud de onda es próxima a las distancias entre los átomos de la estructura

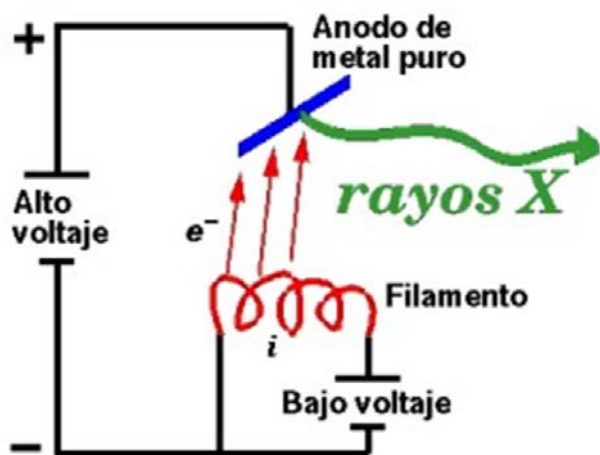


Figura 2.9. Esquema de la producción de rayos en un tubo de rayos X (tomado de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>).

de un cristal. Dichos rayos se generan mediante el suministro de un voltaje de ~50 kV como diferencia de potencial (alto voltaje) entre un filamento incandescente de tungsteno que funge como cátodo (por el que se hace pasar una corriente de bajo voltaje de unos 5 A y unos 12 V), y una placa de metal puro de cobre o molibdeno que funge como ánodo. El cátodo produce un haz de electrones (con una corriente de unos 30 mA de electrones libres), los cuales colisionan contra el ánodo provocando que los átomos del metal puro sufran una reorganización electrónica en sus niveles de energía. Durante esta reorganización electrónica el átomo emite rayos X con longitudes de onda características del metal (Fig. 2.9). La generación de dichos rayos produce mucho calor, por lo que los tubos de rayos X deben estar refrigerados (Luger, 1980; Klein, 2006; <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>, 2014).

Los minerales tienen una estructura cristalina definida, ordenada, tridimensional y con periodicidades características (Klein, 2006), que definen planos cristalinos en los que los rayos X incidentes se difractan (<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>) de forma análoga a la reflexión de

la luz por un espejo plano (UNED, 2014); por lo tanto, el valor del ángulo theta (θ) que se forma entre el rayo de incidencia, o bien, el rayo difractado con el plano cristalino es el mismo (Fig. 2.10) y a diferencia de lo que ocurre con la luz ordinaria, los rayos X no son “reflejados” de manera continua por un plano cristalino dado, sino por una familia de planos paralelos, y sólo se difractan en un cristal cuando inciden sobre él en ciertas direcciones (Cordero, 2014).

Dicha demostración fue realizada por los físicos ingleses William Henry Bragg y William Lawrence Bragg (1913), padre e hijo, mediante la relación del ángulo de incidencia de los rayos X (θ), la longitud de onda de los rayos X (λ), la distancia entre los planos de la red cristalina (d_{HKL}) y un número entero (n) (Klein, 2006); dicha relación se denomina Ley de Bragg, y matemáticamente se expresa como:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{HKL} \cdot \sin(2\theta)$$

Para poder determinar el ángulo 2θ en cada una de dichas direcciones se utiliza el difractómetro, un equipo que consta principalmente de: (a) tubo de

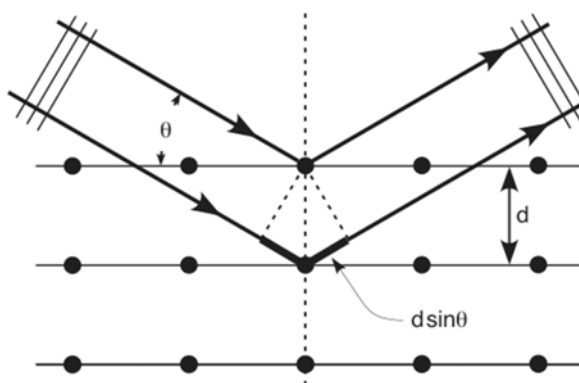


Figura 2.10. Esquema de la difracción de rayos X en los planos de un cristal, Ley de Bragg (1913) (tomada de <http://www.smcr.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/origen1.htm>).

rayos X, (b) porta muestras, (c) goniómetro, y (d) detector para los rayos x difractados.

Uno de los métodos de DRX más empleados es el método de polvo, el cual consiste en incidir un haz colimado de rayos X (radiación monocromática) sobre una muestra finamente pulverizada. Los rayos difractados son registrados mediante un detector con el fin de generar un recuento electrónico que puede almacenarse en un registro digital (Klein, 2006).

Con la información almacenada en el ordenador se genera un gráfico que relaciona la intensidad de los rayos X difractados y los valores de 2θ obtenidos del análisis, al cual se le denomina difractograma. El difractograma muestra una serie de picos que permiten obtener datos como: (a) posición de los picos expresada en valores de θ o 2θ , (b) intensidad de pico, y (c) perfil de pico. Los primeros dos datos permiten la identificación de las fases minerales y el tercero está relacionado con la cristalinidad y tamaño del cristal (http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf).

Las muestras recolectadas en la mina Catavi, fueron analizadas en el Laboratorio de Difracción de Rayos X (LDRX-IGEOL) del Instituto de Geología, UNAM, empleando un difractómetro Shimadzu XRD-6000 (Fig. 2.10) equipado con filtro de Ni, un tubo de cobre de foco normal y un monocromador. Está equipado con un goniómetro vertical y puede escanear por θ o 2θ y cuenta con un portamuestras automático para cinco muestras y *software* para tratamiento de los datos (LDFX, UNAM).

Para determinar por DRX las fases minerales presentes en cada una de las 9 muestras seleccionadas (previamente pulverizadas) se utilizaron 2 gramos de cada una de ellas. Todas las muestras se montaron en un portamuestras estándar de aluminio (fracción no orientada) y se analizaron en escaneo continuo en el intervalo angular 2θ de 4° a 70° y velocidades de $2^\circ/\text{minuto}$.



Figura 2.10. Difractómetro Shimadzu XRD-6000, Laboratorio de Difracción de Rayos X, Instituto de Geología, UNAM.



C A P Í T U L O 3:

RESULTADOS

3.1 Mineralogía y texturas

Con el microscopio petrográfico se identificaron, en las tres láminas delgadas (C4-1, C4-2 y CONC): (1) fragmentos monominerálicos, y (2) fragmentos de roca. Entre los primeros se encontraron, en orden de abundancia: (a) cuarzo, la mayoría de dichos fragmentos contienen inclusiones fluidas bifásicas secundarias con fases de líquido y vapor (L+V) (Fig. 3.1); (b) goethita botroidal (Fig. 3.2a); (c) cristales prismáticos de turmalina (Fig. 3.2b); y (d) casiterita generalmente zoneada concéntricamente y en ocasiones maclada (Fig. 3.2c). Los fragmentos de roca, correspondientes al pórfido de composición dacítica a riódacítica, presentan alteración sericítica y contienen cristales de cuarzo, turmalina, casiterita, goethita y minerales opacos, entre ellos pirita (Fig. 3.2d).

Los minerales accesorios presentan dimensiones menores a 20 μm , detectándose e identificándose a través de SEM-EDS caolinita, clorita, coiraita, feldespato potásico, jarosita, moscovita, plumbojarosita, rutilo y zircón.

La caolinita, $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ se encontró entre un cristal de cuarzo y cristales prismáticos de turmalina que constituyen un fragmento de roca (Fig. 3.3a). Se observó que esta fase de agregados anedrales bordea parte de los cristales de turmalina con un espesor que varía entre 20 y 5 μm aproximadamente.

En varios fragmentos de roca se confirmó la presencia de clorita, $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{OH})_8\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$, en agregados de cristales anedrales; estos últimos se encuentran frecuentemente rodeando a otros cristales (Fig. 3.3b).

Otra de las fases que se encontraron fue la coiraita, $(\text{Pb},\text{Sn})_{12.5}\text{As}_3\text{Sn}_5\text{FeS}_{28}$, la cual contiene arsénico, estaño, hierro y azufre (Anexo. Espectro 4). Esta fase se presenta como un agregado de cristales anedrales alrededor de otros cristales, así como de manera diseminada (Fig. 3.3c).

Se observó el fragmento de un cristal tabular de feldespato potásico (KAlSi_3O_8) de 600 μm de largo por 200 μm de ancho aproximadamente, el cual en su interior resaltan inclusiones de cristales de casiterita de alrededor de 20 μm (Fig. 3.3d).

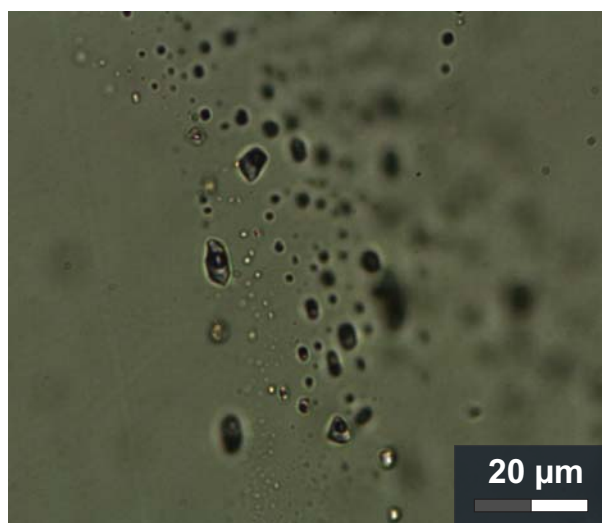


Fig. 3.1. Inclusiones fluidas bifásicas secundarias en cuarzo con fases de líquido y vapor. Tomada en el microscopio petrográfico con luz transmitida.

La jarosita $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ se observó en la muestra C4-1; esta fase forma agregados de cristales anedrales alrededor de otros cristales, tal es el caso de cristales de goethita o turmalina (Fig. 3.3e).

Respecto a la moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, se encontró un ejemplar de hábito tabular de alrededor de 120 μm de largo y 15 μm de ancho (Fig. 3.3f). En la mayoría de los fragmentos en los que se encontró moscovita, ésta es de grano fino y en algunos de los espectros se observó la presencia de otros elementos en su composición química como hierro, magnesio y plomo (Anexo. Espectro 17).

En uno de los granos de jarosita los análisis por EDS revelaron la presencia de Pb en concentraciones significativas, aspecto que permitió determinar la presencia de plumbojarosita $\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (Fig. 3.3g). Esta especie forma agregados masivos de cristales anedrales, asimismo en los fragmentos en los que se encontró no está acompañada de alguna otra fase mineral, por lo que no se estableció alguna relación textural.

Respecto al rutilo TiO_2 , este óxido se encontró en las siguientes disposiciones: (1) fragmentos monominerálicos, (2) acompañado de cuarzo, y (3) fragmentos de roca; en estos últimos en ocasiones se observan cristales subedrales diseminados y

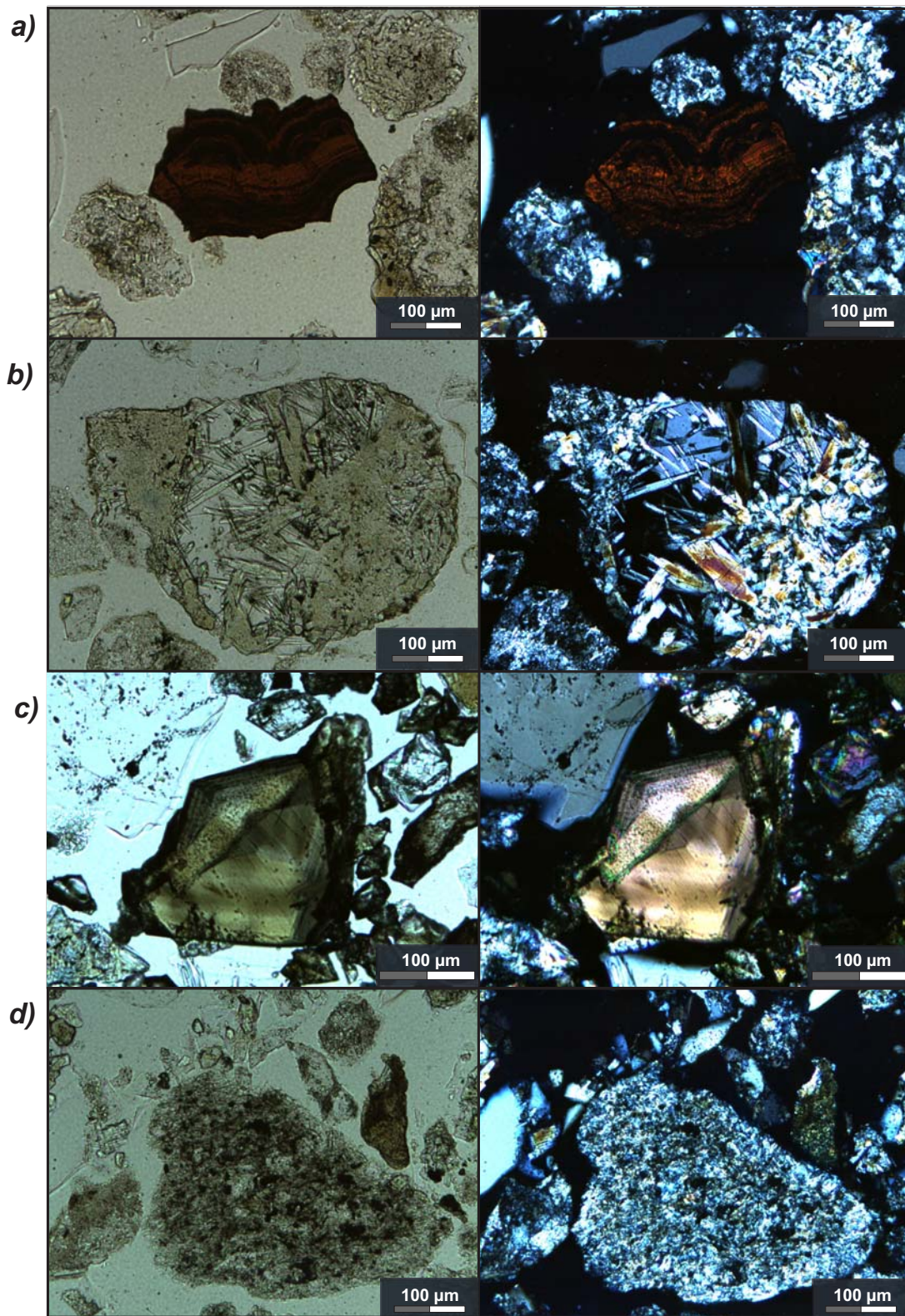


Fig. 3.2. *a)* Fragmento de goethita con textura botroidal con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). *b)* Cristal de casiterita zoneada con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). *c)* Cristales prismáticos de turmalina con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). *d)* Fragmento de roca de composición dacítica a riódacítica, con presencia de minerales de grano fino (alteración sericítica) con nicoles paralelos (izquierda) y nicoles cruzados (derecha). Tomadas en el microscopio petrográfico con luz transmitida.

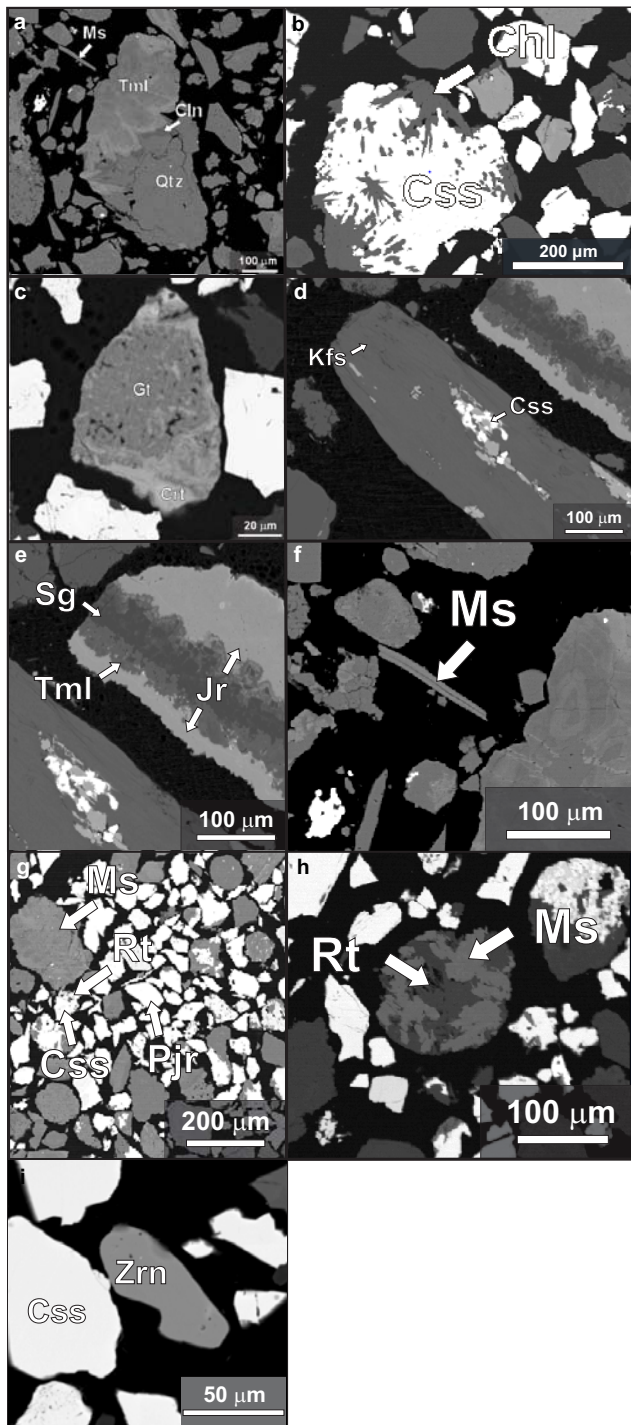


Fig. 3.3. a) Fragmento constituido por cuarzo y cristales prismáticos de turmalina rodeados por un agregado de cristales anedrales de caolinita de un espesor que varía entre 20 y 5 μm aproximadamente. b) Fragmento de casiterita con presencia de agregados de cristales anedrales de clorita. c) Fragmento compuesto de goethita y coirafita. Este último es un agregado de cristales anedrales que se encuentra alrededor y de manera diseminada en la goethita. d) Fragmento de feldespato potásico de 600 μm de largo por 200 μm de ancho aproximadamente, con inclusiones de cristales de casiterita de alrededor de 20 μm . e) Fragmento con agregados de cristales anedrales de sigloíta (parte central), turmalina (zona intermedia) y jarosita (zona externa). f) Fragmento de moscovita de hábito tabular. Dimensiones: 120 μm de largo y 15 μm de ancho. g) Fragmento de plumbojarosita. Dimensiones: 100 μm de largo y 80 μm de ancho. h) Fragmento constituido de rutilo y moscovita de grano fino. i) Fragmento de zircón. Dimensiones 80 μm de largo y 30 μm de ancho. Imagen tomada mediante SEM-BSE.

acompañados de moscovita, casiterita y cuarzo (Fig. 3.3h).

El zircón ZrSiO_4 es una fase que se encontró en fragmentos monominerálicos de 80 μm de largo y 30 μm aproximadamente, por lo que no fue posible determinar alguna relación textural con el resto de las fases cristalinas (Fig. 3.3i).

En el fragmento de la Fig. 3.3e aparecen en la parte central cristales anedrales rodeados por turmalina y esta última por jarosita. El análisis de la composición de dichos cristales corresponde al grupo de la vauxita, posiblemente sigloíta $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Adicionalmente se encontraron cuatro fases de minerales opacos, las cuales no se lograron determinar, y que contienen una gran variedad de elementos químicos como: aluminio, antimonio, arsénico, azufre, estaño, fósforo, silicio, plomo y potasio.

En la lámina C4-2 se observó un fragmento de roca constituido por granos de cuarzo, asociado a los cuales se observa una fase A (Fig. 3.4a) que contiene antimonio, hierro, azufre, aluminio y fósforo (Anexo. Espectro 24).

En la lámina C4-1 se encontraron dos fragmentos de roca los cuales contienen dos fases desconocidas que forman cristales anedrales. La primera fase denominada D (Fig. 3.4b) está compuesta por plomo, azufre, aluminio, fósforo, hierro, sílice y potasio (Anexo. Espectro 8); además, se observaron variaciones en el contenido de plomo, hierro y potasio. En el mismo fragmento en el que se identificó la fase D, se halló la fase E (Fig. 3.4b), la cual contiene aluminio, plomo, azufre, fósforo, y silicio (Anexo. Espectro 9).

En la lámina CONC se encontraron varios fragmentos con fases minerales sin identificar. En uno

de ellos se analizó una fase, designada con la letra G (Fig. 3.4c), constituida por azufre, hierro, fósforo, potasio, silicio y aluminio (Anexo. Espectro 10), y otra fase, a la cual se le asignó la letra J (Fig. 3.4c), contiene estaño, hierro, fósforo, azufre, silicio y aluminio (Anexo. Espectro 11).

En un fragmento policristalino con bandeo concéntrico (Fig. 3.4d) se encontraron dos fases similares. La primera, denominada L, la cual se localiza en el centro del agregado y formando bandas de alrededor de 10 μm de espesor, está compuesta de estaño, hierro, azufre y silicio (Anexo. Espectro 12). Sin embargo, en cada zona varía principalmente el contenido de estaño; si el contenido de estaño es menor en la imagen de SEM-BSE se observará una zona más oscura respecto a las bandas que contienen mayor cantidad de estaño. En la zona central del agregado se detectó potasio, hierro, azufre y silicio, y otra de azufre, estaño, fósforo y hierro (Anexo. Espectro 13) la cual se nombró fase M.

En la misma lámina se halló, en un fragmento no mayor a 100 μm , una especie constituida por estaño, silicio, aluminio, hierro, azufre y fósforo (Anexo. Espectro 15), la cual se denominó N (Fig. 3.4e).

También mediante SEM-EDS se determinó en uno de los fragmentos de casiterita con zoneamiento que la composición de cada una de zonas, las cuales varía entre 10 y 50 μm dependiendo del tamaño del cristal y del número de zonaciones con los que cuenta el cristal, es estaño predominantemente.

De la misma manera, se analizó la composición química de los agregados radiales de turmalina implementados en cavidades observados a través del microscopio petrográfico, determinando que el Na es el elemento de menor concentración en la composición de dichos cristales, por lo que puede tratarse de la fase denominada foitita $(\frac{1}{2}\text{Na})(\text{Fe}^{2+}\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, la cual pertenece al grupo de la turmalina (Anexo. Espectro 23).

Con el microscopio petrográfico se realizó una estimación visual de la cantidad de fragmentos de roca, cuarzo, goethita, turmalina, así como de la presencia de sulfuros y minerales accesorios contabilizados en un solo grupo, en cada una de las láminas delgadas.

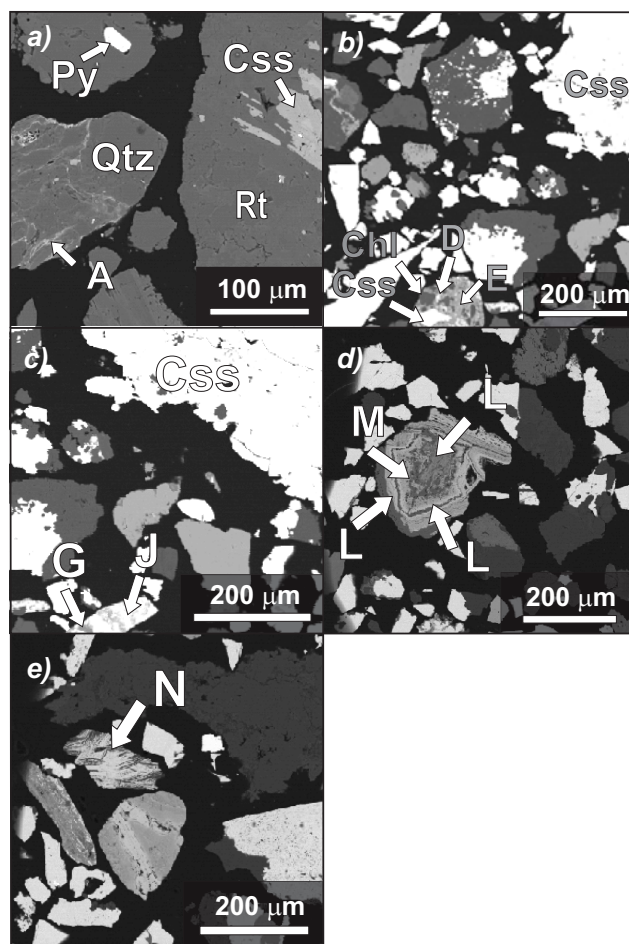


Fig. 3.4. a) Fragmento constituido de cristales de cuarzo rodeados por la fase A. b) Fragmento compuesto de cuarzo, clorita, fase D y fase E, estos últimos son agregados de grano fino. c) Fragmento en el que están presentes la fase G y J. d) Grano con zoneamiento concéntrico, el núcleo constituido por la fase L y M tiene una forma irregular y las bandas conformadas de la fase L presentan variaciones en las concentraciones de Sn y Fe. e) Los agregados de cristales anedrales de la fase N se encuentran de manera oblicua al borde del fragmento. Imágenes tomadas mediante SEM-BSE.

En la lámina C4-1 se determinó que los fragmentos de roca tienen una abundancia modal aproximada de 65%; dichos fragmentos varían entre 1400 y 100 μm . Contienen en su mayoría cristales de cuarzo y turmalina. Referente a los fragmentos monominerálicos que constituyen la muestra los de cuarzo representan casi el 15 % de la lámina y varían en tamaño de grano entre 900 y 100 μm .

Los fragmentos de turmalina prismática miden desde 425 hasta menos de 100 μ m, y representan aproximadamente el 15% modal. Los fragmentos de goethita, con dimensiones entre 650 y 75 μ m, tienen una abundancia modal de ~5%.

Los fragmentos de casiterita en esta lámina representan una población del 1% de la muestra con dimensiones entre 175 y 100 μ m aproximadamente. En tanto que la población de sulfuros y minerales accesorios como de contenidos en los fragmentos de roca representa menos del 5% de la muestra y sus dimensiones no superan 20 μ m.

En la lámina CONC, la casiterita es el mineral de mayor abundancia, con un contenido modal que oscila entre 75 y 80% y tamaños de grano entre 800 y 50 μ m. Le sigue en orden de abundancia la turmalina, con ~10% modal; su tamaño de grano varía de 600 a ~100 μ m. Después, los fragmentos de roca que conforman > 10% de la muestra con tamaños entre 500 y menos de 100 μ m. Y el cuarzo representa tan solo el 1% de la población total con fragmentos de dimensiones entre 250 y 50 μ m. En tanto a los minerales opacos y accesorios contenidos en los fragmentos de roca, conforman alrededor del 5% de éstos.

En la lámina C4-2 se identificaron fragmentos de roca con una abundancia aproximada del 50%, que varían entre 700 y 50 μ m. Los fragmentos de cuarzo representan el 20% de la muestra presentando dimensiones entre 800 μ m hasta alrededor de 50 μ m. Respecto a los fragmentos de turmalina, éstos oscilan entre 470 y 100 μ m, representando el 15% de la población.

Los fragmentos de goethita tienen dimensiones entre 500 y 50 μ m, los cuales son el 10%; los sulfuros en los fragmentos de roca son aproximadamente 3% de la muestra y tan solo menos del 1% corresponde a fragmentos de casiterita, los cuales tienen miden entre ~150 y <50 μ m.

3.2 Química mineral

La casiterita es un óxido que en su estructura cristalina puede contener otros elementos, además del estaño como: Fe, Ta, Nb, Zn, W, Mn, Sc, Ge, In y Ga (Ralph, 2013). Estos elementos, por estar presentes en bajas concentraciones son considerados elementos traza y no son fácilmente detectados a través de la técnica EDS. Por este motivo se empleó en

Tabla 1. Resultados del análisis (mediante WDS) de cristales de casiterita calculados en % en peso.

		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10
SnO₂	wt. %	101.03	100.79	100.60	100.61	99.93	100.91	99.49	98.32	98.70	99.29
Nb₂O₅		0.07	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Ta₂O₅		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
WO₃		0.11	0.07	0.01	0.24	0.34	0.00	0.26	0.78	0.00	1.63
TiO₂		0.00	0.21	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc₂O₃		0.06	0.02	0.04	0.07	0.02	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01
GeO₂		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00
MnO		0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.01	0.03	0.01	0.00
ZnO		0.03	0.07	0.07	0.00	0.01	0.05	0.00	0.06	0.02	0.00
FeO		0.00	0.00	0.00	0.03	1.17	0.05	0.89	1.05	2.08	0.38
Total		101.29	101.16	100.88	101.05	101.48	101.06	100.68	100.26	100.88	101.31

conjunto con el microscopio electrónico de barrido la técnica WDS.

Con dichas técnicas se analizó la concentración de: SnO₂, Nb₂O₅, ZnO, TiO₂, WO₃, Sc₂O₃, GeO₂, MnO, TaO₅ y FeO, en algunos cristales de casiterita de la lámina CONC. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1, en la cual se puede observar que el óxido de estaño (SnO₂) representa más del 99.00 wt. %, por lo que el resto de óxidos en su conjunto no superan el 1.00 wt. %. Cabe mencionar que Ta₂O₅ es el único elemento con concentraciones menores al límite de detección del WDS.

Respecto a los 10 óxidos analizados, los tres óxidos que presentan una mayor concentración después del SnO₂ son el WO₃, FeO, y TiO₂, observándose que entre el WO₃ y el SnO₂ existe una correlación negativa ($r^2 > 0.2$), es decir, si la concentración de WO₃ disminuye la concentración de SnO₂ aumenta y viceversa. La correlación entre el FeO y el SnO₂ es negativa ($r^2 > 0.6$), al igual que entre FeO y TiO₂ ($r^2 > 0.2$). Sin embargo, la correlación entre el SnO₂ y el TiO₂ es positiva ($r^2 > 0.2$), lo que implica que ambos óxidos tienen la

misma procedencia y un comportamiento geoquímico similar durante la cristalización de la casiterita.

En los óxidos de menor concentración —los traza: Nb₂O₅, Sc₂O₃, GeO₂, MnO y ZnO—, se observa que el Nb₂O₅ mantiene una correlación positiva con el SnO₂ y el Sc₂O₃ con un $r^2 > 0.2$, y una correlación negativa con el FeO con un $r^2 > 0.1$; que el GeO₂ entabla una correlación negativa con el SnO₂ con un $r^2 > 0.3$, mientras que el ZnO muestra una correlación positiva con el MnO ($r^2 < 0.3$) y el TiO₂ ($r^2 > 0.2$), y una correlación negativa con el WO₃ ($r^2 > 0.1$). En el caso del Sc₂O₃ se mantiene una correlación negativa con el WO₃ ($r^2 > 0.1$), el GeO₂ ($r^2 > 0.2$) y el MnO ($r^2 > 0.1$), lo que indica que entre menor concentración de Sc₂O₃, mayor concentración de WO₃, GeO₂ y MnO, y viceversa.

Cabe mencionar que para los elementos traza se calcularon las concentraciones en partes por millón (ppm) (Tabla 2). La concentración de W se encuentra entre ~800 y ~12,900 ppm, el Fe entre ~30 y ~16,200 ppm y el Ti entre ~500 y ~1,200 ppm, es decir, el rango de sus concentraciones es bastante amplio y por tanto muy variable en cada uno de los análisis.

Tabla 2. Resultados del análisis (mediante WDS) de cristales de casiterita calculados en ppm.

		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10
Total	wt. %	101.29	101.16	100.88	101.05	101.48	101.06	100.68	100.26	100.88	101.31
Sn	wt. %	79.58	79.39	79.24	79.25	78.71	79.49	78.36	77.44	77.75	78.21
O*		21.52	21.52	21.44	21.48	21.56	21.46	21.39	21.30	21.45	21.51
Nb	ppm	489	0	210	147	84	70	0	84	28	0
Ta		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
W		833	515	95	1863	2688	0	2054	6217	0	12894
Ti		0	1229	551	503	0	0	0	0	0	0
Sc		398	156	267	482	124	0	72	7	404	91
Ge		0	0	0	0	0	0	180	160	0	0
Mn		0	0	279	0	0	294	39	201	39	0
Zn		257	578	546	0	112	370	0	442	193	0
Fe		0	31	0	233	9056	412	6902	8131	16199	2954
*Valor calculado estequiométricamente											

Respecto al Ge, éste se detectó en dos cristales con valores de 180 y 160 ppm, en el resto de los cristales los valores son menores al límite de detección del equipo.

3.3 Difracción de Rayos X

A través del análisis de DRX se verificaron las fases minerales mayoritarias previamente identificadas mediante el microscopio petrográfico en las muestras C4-1, C4-2 y CONC, como cuarzo, casiterita y turmalina. También se confirmó la presencia de jarosita y feldespatos. Adicionalmente, se identificaron trazas de yeso e illita, fases que no habían sido detectadas a través de las otras técnicas analíticas. En la muestra CONC se comprobó la presencia de cuarzo, casiterita, feldespatos y trazas de illita.

El resto de los difractogramas obtenidos, son muy similares entre sí, mostrando principalmente picos correspondientes a cuarzo e illita, y en la mayoría aparecen los picos del yeso, de feldespatos y de jarosita. Cabe recordar que la intensidad de los picos del cuarzo es superior a los del resto del difractograma, lo que imposibilitó que se identificaran las fases minerales con picos entre 4° y 21° (2θ).

3.4 Geoquímica elemental total

Mediante el análisis de las muestras por FRX se obtuvo el porcentaje de los óxidos mayores en “muestra total”: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O y P₂O₅. Para el análisis del estaño se prepararon 2 patrones de óxido de estaño (SnO) con 10 y 50% en peso, se midieron igual que las muestras problema y dieron intensidades netas de 38.84 y 124.51 Kcps; con esas intensidades se preparó una curva y en ella se midieron las muestras problema. Por ejemplo, la muestra CONC dio una intensidad neta de 146.25 Kcps, lo cual arrojó una concentración de 62.8% en peso.

Los resultados del análisis (Tabla 3) revelan que todas las muestras, a excepción del concentrado de casiterita (muestra CONC), el SiO₂ presenta concentraciones variables desde 53.92% hasta 81.49%, del mismo modo las concentraciones de Al₂O₃ varían desde 9.08% hasta 22.09%, el Fe₂O_{3t} desde 2.51% a 18.35%, el CaO desde 0.08% hasta 4.26%, el K₂O a partir de 1.18% a 4.06% y el SnO desde 0.63% hasta 2.31%. Por otro lado, el resto de los óxidos analizados presentan una concentración similar en las muestras, la concentración de TiO₂ oscila alrededor de 0.40%, la del MgO en 1.00%, la del Na₂O en 0.53% y la del P₂O₅ en 0.54%.

Tabla 3. Resultados del análisis de FRX.

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SnO	PXC	Suma
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	60.352	0.437	19.584	4.442	0.043	1.28	0.48	0.362	3.663	0.437	1.86	6.83	99.770
2	62.506	0.404	9.883	11.354	0.009	0.824	0.176	1.083	1.599	0.278	1.51	9.79	99.416
3	71.81	0.462	12.407	4.756	0.011	1.068	0.683	0.367	2.062	0.293	1.25	3.48	98.649
4	56.396	0.349	9.173	9.719	0.01	0.768	4.26	0.624	1.526	0.202	2.18	9.3	94.507
5	53.929	0.35	9.088	18.359	0.007	0.815	0.217	0.981	1.832	0.305	0.63	12.36	98.873
6	56.3	0.438	22.098	5.464	0.017	1.101	0.638	0.35	4.603	0.719	2.31	5.92	99.958
7	78.892	0.431	11.124	2.542	0.008	1.129	0.094	0.261	1.399	0.173	0.67	1.62	98.343
8	81.499	0.383	9.757	2.513	0.007	1.02	0.085	0.298	1.18	0.15	0.54	1.43	98.862
9	14.502	2.399	5.842	5.612	0.038	0.767	0.022	0.213	0.287	0.681	62.8	2.57	95.733

Con los datos obtenidos del análisis de FRX se realizó un análisis estadístico multivariado de correlación utilizando el programa STATISTICA 10, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

En la Tabla 4 se muestran en color rojo las correlaciones más significativas, las cuales presentan un $r^2 > 0.7$. Entre éstas se encuentran el SiO_2 que mantiene una correlación negativa ($r^2 > 0.8$) con el TiO_2 , asimismo con el P_2O_5 y SnO , con $r^2 > 0.7$ y > 0.8 , respectivamente; lo cual indica, desde el punto de vista geoquímico, que en presencia del SiO_2 las probabilidades de que cristalice un mineral constituido por TiO_2 , P_2O_5 y SnO son menores.

A su vez el TiO_2 muestra una correlación positiva con el SnO con un $r^2 > 0.9$. Asimismo, el Al_2O_3 entabla una correlación positiva con el MgO , éste con una $r^2 > 0.7$, y con el K_2O , el cual presenta una $r^2 > 0.9$. Las correlaciones positivas indican que los elementos en cuestión mantienen un comportamiento geoquímico afín.

Entre el Fe_2O_3 y el Na_2O se establece una correlación positiva con un $r^2 > 0.8$, así como entre el Fe_2O_3 y el PXC con un $r^2 > 0.9$. Por último, el Na_2O mantiene también una correlación positiva en la PXC como el Fe_2O_3 , con $r^2 > 0.8$.

Tabla 4. Resultados del análisis estadístico multivariado de correlación de los datos de composición en muestra total de elementos mayores (obtenidos mediante FRX), realizado con el programa STATISTICA 10. Las cifras con un valor absoluto de r^2 mayor a 0.8 son consideradas como las más significativas y se encuentran resaltadas en color rojo.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 t	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SnO	PXC
SiO_2	1.000000	-0.847606	0.250188	-0.255333	-0.611281	0.525628	-0.023335	0.024638	0.204317	-0.724117	-0.869116	-0.153644
TiO_2		1.000000	-0.409778	-0.154412	0.594292	-0.374385	-0.226075	-0.370542	-0.465451	0.590186	0.998007	-0.350254
Al_2O_3			1.000000	-0.291892	0.274983	0.765221	-0.066853	-0.233316	0.975357	0.405178	-0.425949	0.023172
Fe_2O_3 t				1.000000	-0.287327	-0.629611	0.162092	0.877640	-0.085395	-0.078309	-0.116997	0.902757
MnO					1.000000	0.261725	-0.160923	-0.419060	0.196008	0.649474	0.587746	-0.153754
MgO						1.000000	-0.318140	-0.522329	0.637293	0.036115	-0.416325	-0.413355
CaO							1.000000	0.118100	0.007020	-0.223291	-0.182352	0.339127
Na_2O								1.000000	-0.059358	-0.284727	-0.340414	0.874384
K_2O									1.000000	0.408717	-0.472727	0.219267
P_2O_5										1.000000	0.587669	-0.045106
SnO											1.000000	-0.309184
PXC												1.000000



C A P Í T U L O 4:

DISCUSIÓN

4.1 Paragénesis de los jales

Los cristales de una fase mineral requieren de condiciones específicas para su crecimiento tales como: presión, temperatura, tiempo, entre otras; cuando varios minerales crecen en las mismas condiciones de manera simultánea se le denomina paragénesis.

Con los resultados obtenidos de los análisis realizados a las muestras de los jales de la mina Catavi se identificaron las fases minerales que las conforman, las cuales se agruparon en dos paragénesis: 1) hipogénica y 2) supergénica.

4.1.1 Paragénesis hipogénica

Mediante el análisis de difracción de rayos X se ha observado que en las muestras correspondientes a los jales históricos de la mina Catavi, C4-1 y C4-2, se encuentra presente el cuarzo de manera abundante en comparación con el resto de las fases minerales, con una concentración de alrededor del 50% y 70% respectivamente.

Los cristales de cuarzo observados en los fragmentos de roca a través del microscopio petrográfico y electrónico de barrido, están asociados al emplazamiento del Stock La Salvadora, pórfido de composición dacítica a riódacítica con presencia de fenocristales de dicho mineral.

También se identificaron fragmentos de cuarzo con inclusiones fluidas secundarias de líquido-vapor, las cuales son evidencia de la existencia de un proceso hidrotermal. Además se encontraron inclusiones sólidas, como cristales de casiterita en un fragmento de feldespato potásico y de cuarzo en uno de incluidos en casiterita.

En el caso del Stock La Salvadora la evolución de los fluidos hidrotermales originados durante el emplazamiento del pórfido provocó que los minerales que lo constituyen, se alteraran a minerales de grano fino (*e.g.* sericita) y que otros cristalizaran a partir de ellos, como es el caso de la turmalina, uno de los minerales de mayor abundancia en las muestras el cual cristalizó a partir de la desmezcla de volátiles ricos en boro de los fluidos magmáticos (Melgarejo, 1997). Este mineral es distintivo de la alteración de tipo greisen.

Otros minerales característicos de este tipo de alteración son: cuarzo, micas blancas (subgrupo de la moscovita) y cantidades variables de fluorita, turmalina y topacio, presentando una mineralización de casiterita, columbita y tantalita; con microclina, pirocloro, fenacita, berilo, bertrandita, crisoberilo, fluorapatita, cordierita, espinela, monazita, zircón, dumortierita, rutilo y diversos fosfatos de Li-Al-Fe o carbonatos como minerales accesorios (Melgarejo, 1997; Scherba, 1976; Stempok, 1978; Charoy, 1981).

Además de la turmalina y el cuarzo que presenta inclusiones fluidas, los minerales identificados mediante SEM-EDS, DRX y microscopio petrográfico que pertenecen a la paragénesis del greisen son: casiterita, caolín, clorita, illita, piritita, rutilo, y zircón. Cabe mencionar que estas fases, principalmente la casiterita, rellenaron las fracturas producidas por el emplazamiento del pórfido, fallas y la porosidad de las rocas que encajonan al stock.

También a través de SEM-EDS se buscaron indicios de otros minerales de interés económico asociados al greisen como: columbita, tantalita y zinnwaldita (mica del subgrupo de la moscovita); y minerales que podrían estar asociados a dicha paragénesis (*e.g.* scheelita o wolframita), sin embargo en los resultados de los análisis realizados no se identificaron dichos minerales. La ausencia de estas fases posiblemente se debió a la baja concentración de Nb, Ta, W y Li en el fluido que dio origen a la mineralización.

Los minerales mencionados en los párrafos anteriores pertenecen a la paragénesis hipogénica la cual corresponde al emplazamiento del pórfido y a la alteración tipo greisen (Tabla 5), ya que ambos eventos dieron origen al yacimiento mineral.

4.1.2 Paragénesis supergénica

Los jales han estado expuestas durante décadas a los factores ambientales, provocando que los minerales correspondientes a la paragénesis hipogénica se alteran, formándose nuevas fases minerales (Tabla 5).

La goethita es la fase más abundante de la paragénesis supergénica; en el microscopio petrográfico se observa formando agregados con

Tabla 5. Secuencia paragenética de los fragmentos de roca de los de Catavi, Bolivia.

Fases minerales	Paragénesis hipogénica		Paragénesis supergénica	
	Pórfido	Greisen	Alteración del yacimiento	Alteración del jal
Cuarzo	██████████	██████████		
Feldespato	██████████			
Zircón	██████████			
Rutilo	██████████			
Biotita	██████████			
Casiterita		██████████		
Caolín		██████████		
Pirita		██████████		
Moscovita		██████████		
Illita		██████████		
Clorita		██████████		
Sigloíta			██████████	
Coiraíta			██████████	
Fase A			██████████	
Fase D			██████████	
Fase E			██████████	
Fase G			██████████	
Fase J			██████████	
Fase L			██████████	
Fase M			██████████	
Goethita			██████████	
Jarosita				██████████
Plumbojarosita				██████████
Yeso				██████████

textura botroidal. Estas características permiten deducir que es la primera fase que cristaliza a partir de la exposición de los materiales a los factores ambientales, posiblemente como producto de la alteración de la pirita.

Después de la goethita, la jarosita es la fase más abundante, la cual se presenta en agregados criptocristalinos. Analizando la composición de la jarosita mediante la técnica EDS se encontró un fragmento que contenía Pb en su composición química, por lo que esta especie corresponde a la plumbojarosita, perteneciente al subgrupo de la jarosita (Ralph, 2013).

Otros minerales secundarios se observaron a través del SEM, y su composición química (por – EDS) sugiere que se trata de coiraíta, sigloíta y fases que contienen en su composición química elementos como Sb, As o Sn, denominadas fase A, D, E, G, J, L, M y N. Estas últimas fases no son abundantes y sus dimensiones son menores a 100 μm .

Además, mediante difracción de rayos X se identificó yeso como mineral traza. Esta técnica prueba que las fases jarosita y yeso son más abundantes en las muestras coloreadas, es decir, en los jales que presentan un mayor grado de oxidación, siendo por tanto más antiguos que los correspondientes al material en retratamiento.

4.2 Aspectos económicos

En Bolivia, la casiterita ha sido el mineral de mayor interés económico desde hace casi un siglo. En 1900, los métodos de separación empleados tenían un bajo grado de recuperación, por lo que el residuo generado contiene cantidades de casiterita que hoy se han vuelto atractivas debido a la evolución de los métodos de concentración. En la actualidad se estima que las colas arena que cubren aproximadamente 100 ha contienen 20'739,300 ton con 0.31 wt. % Sn (Zambrana, 2013).

A principios del siglo pasado, el estaño fue uno de los elementos más demandados a nivel internacional. Sin embargo, en la actualidad, algunos elementos como el Li, Ga, Ge, Ta, W, las tierras raras, entre otros, han incrementado su demanda y valor económico, y algunos de ellos se encuentran en minerales asociados a la casiterita como columbita, tantalita, monazita, scheelita, wolframita y zinnwaldita, o bien se encuentran contenidos en la estructura cristalina de la casiterita.

Cuando se hallan en cantidades significativas, dichos elementos se vuelven atractivos para su extracción, lo cual potencialmente representa un incremento en los ingresos de la mina además un mayor y mejor aprovechamiento del material alojado en las colas arena.

4.2.1. Estaño

Décadas atrás, la recuperación de la casiterita estaba limitada por la tecnología, sin embargo con las investigaciones de las empresas dedicadas a la concentración de minerales por métodos

gravimétricos han permitido una mayor recuperación de los mismos. Debido a ello, desde 1994 se ha reciclado el material mediante mesas vibratorias sin efectuar algún procesamiento previo.

De acuerdo con el análisis de FRX realizado en la muestra C4-1, correspondiente al material antes de ser reciclado, el contenido de SnO es de 0.67 %; mientras que en la muestra C4-2, el residuo del proceso, es de 0.54 %, por tanto solo se obtiene una recuperación del 19.40 %.

Para evitar la pérdida del 80.60 % de SnO, se sugiere una remolienda, es decir, disminuir el tamaño de las partículas de las colas arena a -100# para tener una recuperación de 36.29 %. Además, con un menor tamaño de partícula es posible separar del concentrado el 50 % en peso de sulfuros a través del método de flotación (Zambrana, 2012), obteniendo un concentrado de mayor calidad.

Dicha propuesta permitiría la recuperación del estaño y disminuiría la cantidad de residuos vertidos al cauce del río Catavi. Si la propuesta no se llevara a cabo el material vertido al río con el paso del tiempo (varías décadas) a causa de la corriente del río y la densidad de la casiterita (6.0 a 7.0 g/cm³; Barthelmy, 2013), este mineral de estaño se acumulará en las zonas de menor energía del río originando depósitos de placer, los cuales podrían representar una fuente de estaño de mayor ley aunque las dimensiones de los depósitos serán pequeñas.

Sin embargo, para que la extracción de la casiterita en estos sitios sea factible dependerá de las dimensiones, la ley y el acceso al lugar.

4.2.2. Elementos estratégicos

En la estructura cristalina de la casiterita puede hallarse Fe, Ta, Nb, Zn, W, Mn, Sc, Ge, In y Ga (Ralph, 2013); entre estos elementos, el Ga, el Ge, el Ta y el W son de interés económico y su extracción como subproductos de la minería de estaño representaría un mayor ingreso económico para la cooperativa; por este motivo se analizaron mediante microsonda electrónica —o espectroscopia WDS— cristales de casiterita de Catavi. Cabe mencionar que, en

promedio, el 99.0 wt. % de la composición de casiterita corresponde al óxido de estaño (SnO₂), esto implica que los cristales contienen pocas impurezas de otros elementos.

4.2.2.1. Galio

El galio es un metal que se usa en aleación con plata y estaño en curaciones dentales; también sirve para soldar materiales no metálicos, como semiconductor en rectificadores, transistores, fotoconductores, fuentes de luz, diodos láser y aparatos de refrigeración, o bien, para la fabricación de artículos sintéticos superconductores. También el arseniuro de galio puede utilizarse en sistemas para transformar movimiento mecánico en impulsos eléctricos (Lenntech, 2014).

De acuerdo con el análisis WDS la concentración de Ga están siempre por debajo del límite de detección del equipo.

4.2.2.2. Germanio

Este elemento se emplea en la industria como semiconductor, en la fabricación de películas finas de GaAs y GaAsP en algunos diodos emisores de luz, lentes y filtros de aparatos que operan en la región infrarroja del espectro, detectores infrarrojos y aditivos que incrementa los amper-horas disponibles en acumuladores, y en la fabricación de envases de bebidas y alimentos a base de PET (tereftalato de polietileno) en cuya síntesis se usa como catalizador el tetracloruro de germanio (Lenntech, 2014; IGME, 2014).

El Ge se encontró en algunos cristales de casiterita en concentraciones cercanas al límite de detección, por debajo de ~200 ppm.

4.2.2.3. Niobio

Este elemento se usa en la fabricación de aceros inoxidable especiales, en aleaciones de

alta temperatura y en aleaciones superconductoras como Nb_3Sn ; también en la fabricación de pilas nucleares (Lenntech, 2014).

Las concentraciones de Nb en algunos cristales de casiterita tienen como valor máximo ~500 ppm.

4.2.2.4. Escandio

Este elemento se emplea como catalizador en la conversión de ácido acético en acetona, en la manufactura de propanol y en la conversión de ácidos dicarboxílicos en cetonas y compuestos cíclicos. Además, el escandio incrementa el voltaje, la estabilidad y la vida de las baterías alcalinas de níquel. Otro uso es el tratamiento con solución de sulfato de escandio para mejorar la germinación de semillas de muchas especies vegetales (Lenntech, 2014).

La presencia de Sc en el la casiterita es muy baja, pues la concentración máxima registrada es de ~500 ppm.

4.2.2.5. Tantalio

El valor económico del tantalio radica en que este metal se emplea en la fabricación de capacitores para equipo electrónico como radios de banda civil, detectores de humo, marcapasos cardiacos y automóviles; también en las superficies para transferencia de calor del equipo de producción en la industria química, en especial cuando se tienen condiciones corrosivas y en aleaciones con un gran número de metales con el fin de reducir la corrosión intergranular. Además, debido a que el tantalio no reacciona químicamente, se han encontrado aplicaciones dentales y quirúrgicas (Lenntech, 2014).

En los resultados de microanálisis WDS la presencia de tantalio se encuentra siempre por debajo de los límites de detección del equipo.

4.2.2.6. Wolframio o tungsteno

Las propiedades del W permiten la fabricación de lámparas eléctricas, productos electrónicos e

industria eléctrica; también se usa en aleaciones principalmente con hierro o acero, ya que permite el mejoramiento de la dureza y fuerza a temperaturas elevadas y en forma de carburo de wolframio es empleado en artículos de perforación pues mantiene sus propiedades a altas temperaturas. Otras aplicaciones son varillas para soldar, blancos para rayos X, alambres de plomo, cátodos para tubos de poder y plaquitas de distribuidores de automóviles y aeronaves (Lenntech, 2014).

Aun a pesar de la importancia de este elemento en la industria, las concentraciones de WO_3 en los cristales de casiterita analizados mediante WDS varían entre 0.01 wt. % y 1.63 wt. %. Aún a pesar de que el promedio de dichos valores es menor al 1.00 wt. %, podría ser factible la recuperación del WO_3 si la ley es mayor a 0.26% (SIEMCALSA, 2014), sin embargo esta cifra se reporta en un yacimiento de scheelita $CaWO_4$ en España, por lo que se recomienda un estudio más detallado sobre la factibilidad económica de la recuperación del WO_3 de la estructura cristalina de la casiterita.

4.2.3. Litio

Además del estaño y de los elementos estratégicos, el Li es un elemento de interés económico en el mercado internacional ya que se emplea espesante para grasas lubricantes, en la fabricación de cerámica, formulación de esmaltes para porcelana, como aditivo para alargar la vida y el rendimiento en acumuladores alcalinos y en soldadura (Lenntech, 2014).

El Li se encuentra presente en la zinnwaldita $KLiFe^{+2}Al(AlSi_3)O_{10}(F,OH)_2$, mineral que corresponde a la paragénesis de la alteración tipo greisen. Sin embargo, esta fase mineral no se identificó debido a que el equipo de EDS no detecta el Li.

4.2.4. Sílice

De acuerdo con la estimación visual realizada en el microscopio petrográfico del material resultante de la recirculación de los jales (C4-2), contiene alrededor de 50% de fragmentos de roca, 20% de fragmentos

monominerálicos de cuarzo y el 15% a turmalina; el resto corresponde a goethita, casiterita, rutilo y sulfuros. Además, en el análisis de DRX el cuarzo es la fase mineral más abundante y en el reporte de FRX la concentración de SiO₂ es de 81.49 %.

Los fragmentos de roca (constituídos por fenocristales de feldespato potásico y cuarzo) aunados con los de cuarzo representan la materia prima para la fabricación de vidrio. Sin embargo, el alto contenido de sílice del material de los jales provocó que del fundido presentara una alta viscosidad, y por consiguiente se tuviera adicionar otros componentes (CaCO₃ y Na₂CO₃) para disminuir su viscosidad y facilitar su trabajabilidad (Arancibia *et al.*, 2013).

Como resultado se obteniendo vidrios con unas temperaturas cristalización entre 927° y 967°C, de fusión entre 1138°C y >200 °C, temperaturas de transición vítrea entre 626° y 709°C. Con ello se determinó que el producto final es apto para su comercialización lo cual representaría otro ingreso a la minera así como la disminución de los residuos generados por la separación de la casiterita (Arancibia *et al.*, 2013).

4.3 Aspectos ambientales

Uno de los aspectos de mayor prioridad en el sector minero es el ambiental, pues esta actividad genera residuos que, a causa de su composición química y sus propiedades físicas, pueden representar en un futuro fuentes de contaminación debido a la generación de drenaje ácido y a la liberación de elementos potencialmente tóxicos.

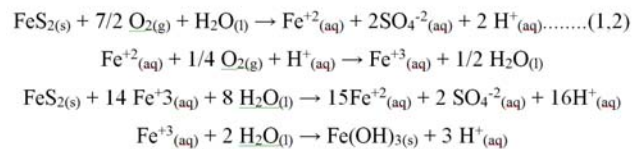
4.3.1. Drenaje ácido

El drenaje ácido es el resultado del proceso de acidificación del agua que se filtra a través de un depósito de residuos, almacenamientos de mineral u obras mineras, subterráneas o a cielo abierto, que contienen minerales sulfurados.

Cuando los minerales sulfurados se encuentran expuestos a la intemperie se oxidan de manera natural en presencia de agua y aire, produciendo la liberación

de protones H⁺, los cuales acidifican el agua registrándose un pH de 1 a 3. El lixiviado ácido contiene elementos metálicos (Cd, As, Pb, Cu, Zn, entre otros) y SO₄²⁻ (Talavera *et al.*, 2004); los metales se dispersan en solución hacia el suelo y cuerpos de agua (superficiales y subterráneas), representando un riesgo para los seres vivos.

Con los cambios en las condiciones de pH en las colas arena pueden precipitar fases secundarias amorfas, con baja o alta cristalinidad (Sracek *et al.*, 2010). Los minerales reportados en los residuos mineros incluyen (e.g. Roussel *et al.*, 2000; Hammarstrom *et al.*, 2005; Valente y Leal Gomes, 2009): oxihidróxidos de Fe (goethita, lepidocrocita, akaganeita, maghemita y ferrihidrita), hidroxisulfatos (jarosita, plumbojarosita, beudantita, y argentojarosita), sulfatos (yeso, barita, anglesita, basanita, melanterita, goslarita, hexahidrita, siderotil, rozenita y copiapita), carbonatos (cerusita, smithsonita), arseniatos (escorodita) y minerales arcillosos (caolinita, esmectita, etc.). Estas fases precipitan a partir de una serie de reacciones químicas que inician con la alteración de la piritita.



Aunque sólo se encontraron algunos cristales de piritita relictos en los fragmentos de roca de las colas arena, se considera que la disminución en la abundancia de este mineral es debido a su alteración, lo cual es coherente con (a) los bajos valores de pH, (b) las altas concentraciones de SO₄²⁻ disuelto, y (c) la cristalización de minerales secundarios que contienen S y Fe, principalmente goethita Fe³⁺O(OH) botroidal (Romero *et al.*, 2014). No obstante, posiblemente la goethita solo se ha generado en la parte superficial de los jales, por lo que la parte interna, al no estar expuesta a la intemperie, debe presentar una mayor concentración cristales de piritita.

Los jales presentan como niveles máximos de concentración total de EPT 9.43 % Fe, 0.91 % Sn, 4606 mg/kg As, 1362 mg/kg Cu, 1220mg/kg Zn, 955 mg/kg Pb y 151 mg/kg Cd. Asimismo, indica que la oxidación de los minerales sulfurados han generado drenajes ácidos con un pH entre 2.5 y 3.5, y concentraciones de SO_4^{2-} (> 3048 mg/L), Fe (>248 mg/L), Al (>119 mg/L), Zn (>94 mg/L), Si (> 42 mg/L), Cu (> 11 mg/L), Cd (>8 mg/L), Sn (<0.01 mg/L), As (0.25 2.55 mg/L) y Pb (<0.05 mg/L), entre otros; los últimos tres elementos se encuentran retenidos en fases sólidas y el resto en el drenaje ácido (Romero *et al.*, 2014).

La procedencia de algunos de los elementos mencionados se puede atribuir a ciertos minerales que, sin embargo, no han sido identificados mediante DRX o SEM-EDS; se considera, por lo tanto, que pudieron haberse alterado totalmente, como es el caso del Zn y Cd, los cuales se pudieron proceder de la esfalerita ZnS ; el Cu de la calcopirita CuFeS_2 (e.g. Mc. Gregor *et al.*, 1998; Romero *et al.*, 2007; Alfonso *et al.*, 2012) o el Al de la disolución parcial de los minerales aluminosilicatados (illita, turmalina y feldespato K).

En el Plan de Desarrollo Municipal 2008-2012 de Llallagua, no se mencionan los residuos sólidos mineros que son arrojados a los ríos (Zambrana, 2013). Con base en esta información se procedió a comparar las concentraciones de As y Pb disueltos en el drenaje ácido de Catavi con los límites máximos permisibles en México establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (Anexo. 4), para tener un parámetro de dicho riesgo; por tanto se determinó que los valores obtenidos de As y Pb son menores a los establecidos en la norma mexicana y, por tanto, el riesgo para el medio ambiente es mínimo.

4.3.2. Fases que controlan la movilidad de elementos potencialmente tóxicos

Los EPT de mayor relevancia en el área de estudio son el As, Pb y Sn; sin embargo, estos elementos se encontraron presentes principalmente en la composición de algunos minerales que constituyen los jales. Así mismo se detectaron bajas

concentraciones, o inclusive no detectables, en el drenaje ácido (disueltos).

El Sn forma parte de la estructura cristalina de la casiterita, un mineral altamente resistente al intemperismo (Lottermoser y Ashley, 2006), y presenta una baja constante de solubilidad ($K_{sp} = 10^{-64.2}$; Raid *et al.*, 2011), por lo que dicho mineral podría estar controlando la movilidad del Sn y As.

La goethita es un mineral secundario que presenta micro poros y su área superficial, volumen y diámetro promedio disminuyen con la presencia de arsénico (De la Peña-Torre *et al.*, 2012) y plomo (Higueras y Oyarzun, 2014) adsorbidos. Además de goethita, se identificaron jarosita y plumbojarosita como minerales secundarios. La presencia de estas últimas dos fases implica la atenuación del As y el Pb en las colas arena, pues los oxihidroxidos de Fe e hidroxisulfatos tienen una baja solubilidad en condiciones ácidas (Roussel *et al.*, 2000; Paktunc *et al.*, 2004; Romero *et al.*, 2010).

Mediante SEM-EDS se encontraron partículas pequeñas (<5 μm), química y texturalmente complejas (fases A, D, E, G, J, L, M y N), que contienen As y Pb en su composición química; la presencia de Si en los espectros se debe a la abundancia de cuarzo en la matriz de las muestras. Se considera que las partículas constituidas por Pb-Fe-S controlan la movilidad del Pb, las cuales se especula que corresponden a la plumbojarosita que presenta un baja constante de solubilidad ($K_{ps} = 10^{-28.66}$; Gaboreau y Vieillard, 2004).

Aquellas partículas con Sn-Fe-As podrían corresponder a una casiterita rica en Fe con cantidades significativas de As. Posiblemente el As se esté reteniendo en las superficies de los granos de casiterita rica en Fe, controlando así la movilidad del As.

Las partículas Sn-Fe-As-S texturalmente complejas son muy heterogéneas, lo que podría representar una mezcla de casiterita y jarosita. La jarosita tiene reportada una baja constante de solubilidad ($K_{ps} = 10^{-11}$; Baron y Palmer, 1996), además varios autores han reportado la sustitución de arseniato por sulfato en la jarosita como un control importante en la movilidad del As bajo condiciones ácidas (Foster *et al.*, 1998).

4.3.3. Disminución de residuos mineros y control de EPT: vitrificación

Además de la recirculación de los jales para recuperar parte de la casiterita contenida en este material, la vitrificación es otra de las opciones que se han propuesto para generar un ingreso a la minera además de la extracción de la casiterita. Sin embargo, no solo implica una cuestión económica sino también ambiental, ya que ofrece una alternativa para la estabilización de los residuos peligrosos, principalmente de los EPT, pues éstos quedan fijados en una matriz vítrea (Arancibia, et. al., 2013), y con la elaboración del material vitrocerámico disminuiría considerablemente el volumen de los jales.

Cabe resaltar que los lixiviados del material vitrocerámico obtenidos a partir dicho proceso son muy pobres en As y Sn, de manera que se puede afirmar que estos metales han quedado estabilizados en la estructura de los vidrios y, por tanto, este método resulta ser sistema de remediación eficiente para la inmovilización de los metales pesados presentes en los residuos mineros tratados (Arancibia, et. al., 2013).

Por dichos motivos se recomienda la construcción de las instalaciones necesarias para realizar el proceso de vitrificación, o bien, vender la materia prima para la fabricación de materiales vitrocerámicos.

4.3.4. Impacto al medio ambiente

Los efluentes contaminantes ácidos que poseen generalmente altas concentraciones de metales tóxicos y de ion sulfato en solución podrían tener un impacto en suelos, aguas subterráneas y superficiales (Morin y Hutt, 1997), por lo que estos pueden poner en riesgo al medio ambiente de Catavi.

El residuo de la recirculación de la casiterita al ser vertido directamente al río Catavi experimenta un cambio en las condiciones de pH, Eh y composición del fluido, provocando que los cristales de los minerales que contienen As o Pb en adsorción liberaren dichos elementos, principalmente en el caso de la goethita, ya que presenta una desadsorción rápida por efecto de bicarbonatos (De la Peña-Torre et al., 2012). A causa de ello es necesario realizar un estudio de la composición del agua del río para evitar la liberación del As y Pb.

Sin embargo, el río Catavi no solo se ve afectado por la emisión de partículas con As y Pb en adsorción, sino que también se ve afectado por la incorporación de los residuos generados por el método de flotación, principalmente por las fases sólidas del tamaño de arenas a limos que corresponden a minerales sulfurados (en su mayoría piritita), lo cual podría afectar la composición química del río.



C A P Í T U L O 5:

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

Los materiales depositados en los jales de Catavi están compuestos por cuarzo, feldespato potásico, zircón, pirita, casiterita, rutilo, moscovita y turmalina como minerales hipogénicos, los cuales corresponden a la paragénesis del emplazamiento del Stock La Salvadora y de la circulación de fluidos hidrotermales ricos en Sn y B que provocaron la alteración de tipo greisen. Ambos eventos originaron el yacimiento de casiterita, principal mineral de interés económico en la región.

La extracción de la casiterita desde inicios del siglo pasado ha generado toneladas de material que contiene 0.31% de Sn, por lo que a partir de 1994 el material se ha recirculado a través de mesas vibratorias, obteniéndose una recuperación del 19.41%. Se recomienda que el producto de dicho proceso sea colocado en otro sitio, para que posteriormente sea sometido a una remolienda, con el objetivo de disminuir el tamaño de las partículas a -100# y de esta manera incrementar la recuperación de Sn a 36.29 %, permitiendo del mismo modo separar del concentrado de casiterita el 50 % en peso de sulfuros a través del método de flotación, elevando la calidad del concentrado.

Después del proceso de recuperación del Sn, el residuo, contiene 81.49 % de SiO_2 , por lo que se sugiere que dicho residuo sea utilizado como materia prima para la fabricación de material vitrocerámico. Este producto representaría un ingreso económico adicional para la minera, si se construyeran las instalaciones adecuadas para llevar a cabo la fabricación de materiales vitrocerámicos, o bien, vender el residuo como materia prima para la fabricación de los mismos. De esta forma disminuiría el volumen de los residuos generados por el retratamiento de los jales.

Además, en los fragmentos se identificaron agregados de cristales de caolinita, coiraíta, goethita, jarosita, plumbojarosita, sigloíta, yeso y otras fases minerales de composición química y textura compleja, como minerales supergénicos. Dichas fases se originaron por la exposición de minerales hipogénicos a los factores ambientales exógenos.

Los resultados de DRX sugieren que la jarosita, la plumbojarosita y el yeso son fases minerales que cristalizan como producto de la generación del drenaje ácido. La abundancia de estas fases en los

jales coloreados indica que el grado de oxidación es mayor que en aquellos que presentan una tonalidad gris (jal empleado para el retratamiento de la casiterita), y por tanto el material oxidado con mayor concentración de jarosita, plumbojarosita y yeso ha sido expuesto a la intemperie por un periodo de tiempo prolongado, en pocas palabras, son más antiguos.

La oxidación de la pirita tiene un papel clave como proceso generador de acidez. El drenaje ácido que escurre de las colas arena tiene valores de pH entre 2.5 y 5.2, por lo que dichos fluidos representan un riesgo principalmente para los cuerpos de agua superficiales. Debido a ello se recomienda neutralizarlos con minerales consumidores de acidez como carbonatos (calcita) o silicoaluminatos (plagioclasas y feldespato potásico).

El drenaje ácido favorece la liberación de EPT; sin embargo, las concentraciones de As y Pb son bajas (respecto a los límites permitidos en México, establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005). Se considera que estas concentraciones son resultado de la cristalización de jarosita y plumbojarosita, pues los EPT se incorporan en la estructura cristalina de los minerales; en el caso de la goethita y de la casiterita rica en Fe, los EPT son retenidos en la superficie de los cristales.

La fabricación de materiales vitrocerámicos puede suponer un beneficio adicional en el aspecto ambiental, ya que además de suponer una reducción en los vertidos al cauce del río Catavi, fijaría los EPT como As, Pb y Sn, encapsulándolos en vidrio.

Aunado a las recomendaciones anteriores, se sugiere realizar un estudio de impacto ambiental detallado en el río Catavi, con el objetivo de determinar si las fases minerales que constituyen a las emisiones actuales de los residuos generados a partir del proceso de recuperación de la casiterita y de separación de los minerales sulfuros del concentrado por medio del método de flotación, permiten la liberación de EPT en el afluente de agua, además de conocer las posibles afectaciones al medio ambiente.

Por último, se exhorta a las autoridades de Llallagua a realizar una regulación en la emisión de residuos sólidos y líquidos generados por la actividad minera para disminuir el impacto ambiental en la región.



F U E N T E S
C O N S U L T A D A S

- Administradora Boliviana de Carretera, 2014, Consultado el 14 de febrero de 2014, en <http://www.abc.gob.bo/-Mapas->.
- Alfonso, P., Canet, C., Melgarejo, J.C., Mata-Perelló, J.M., Fallick, A.E., 2012, Stable isotope geochemistry of the Ulldemolins Pb-Zn-Cu deposit (SW Catalan Coastal Ranges, Spain). *Geologica Acta* 10 (2), 145–157.
- Alonso, P., Romero, F.M., Canet, C., Zambrana, R.N., 2011, Informe: Estancia en la Universidad Nacional Autónoma de México D.F., 27 pp.
- Análisis cualitativo FRX, 2014, Instituto de Energías Renovables, UNAM. Consultado el 03 de mayo de 2014, en http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FRX_CUALITATIVO.pdf.
- Arancibia, J.R.H., Alfonso, P., García-Valles, M., Martínez, S., Parcerisa, D., Canet, C., Romero, F.M., 2013, Obtención de vidrio a partir de residuos de la minería del estaño en Bolivia, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 52, 3, 143-150.
- Arce-Burgoa, O.R., y Goldfarb, R.J., 2009, *Metallogeny of Bolivia: Economic Geologists*, v. 79, 8-15.
- Baron, D., Palmer, C.D., 1996, Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 (2), 185- 195.
- Barthelmy, D., 2013, *Mineralogy Database*, Consultado el 20 de diciembre de 2013, en <http://webmineral.com/>.
- BCME Latas de bebida, 2014, Historia de la Lata de Bebidas, Consultado el 10 de marzo de 2014, en http://www.latasdebebidas.org/news_det.php?id=50.
- Charoy, B., 1981, post-magmatic processes in south-west England and Brittany. *Ann. Conf. Ussher Soc.* Jan. 1981, 101-115.
- Clark, A. H., y Farrar, E., 1973, The Bolivian tin province: notes on the available geochronological data: *Econ. Geol.*, v. 68, p. 102-106.
- COMIBOL, 2014a, En Bolivia existen 70 distritos estañíferos individuales con alrededor de 600 minas. Bolivia. Consultado el 17 de marzo de 2014, en http://www.comibol.gob.bo/noticia/393-EN_BOLIVIA_EXISTEN_70_DISTRITOS_ESTANIFEROS_INDIVIDUALES_CON_ALREDEDOR_DE_600_MINAS.
- COMIBOL, 2014b, Catavi con historia minera y proyecciones, Bolivia, disponible en: http://www.comibol.gob.bo/noticia/314-CATAVI_CON_HISTORIA_MINERA_Y_PROYECCIONES, consultada 17/03/2014
- Cordero, A.E., 2014, Historia de la cristalografía en México, Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C., SMCr, Instituto de Física, UNAM. Consultado el 29 de marzo de 2014, en <http://www.smc.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/origen1.htm>.
- De la Peña-Torre, A., Cano-Rodríguez, I., Aguilera-Alvarado, A.F., Gamiño-Arroyo, Z., Gómez-Castro, F.I., Gutiérrez-Valtierra, M.P. y Soriano-Pérez, S., 2012, Adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de fierro sintéticos como modelo de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación de jales mineros, *Revista mexicana de ingeniería química*, vol.11 no.3 México dic. 2012.
- Dietrich, A., Lehmann, B., Wallianos, A., 2000, Bulk rock and melt inclusion geochemistry of Bolivian Tin Porphyry systems: *Econ. Geol.* v. 95, p. 313-326.
- Difracción de rayos X, 2014, Introducción, Dpto. Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena. Consultada el 20 de mayo de 2014, en http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf.
- ECOACERO, 2014, Las latas de bebida. Consultado el 10 de marzo de 2014, en <http://www.ecoacero.com/pagina.php?id=49>.

- Espinoza, M. J., 2010, Minería Boliviana: su realidad, Bolivia, p. 453.
- Evernden, J.F., 1961, Edades absolutas de algunas rocas ígneas en Bolivia por el método potasio-argon: Soc. Geol. Boliviana Noticias 2, p. 3.
- Fernández, J.C., y Contreras, M.P., 2014, Unidad de rayos X, Servicios Centrales de Investigación, Universidad de Huelva. Consultada el 20 de marzo de 2014, en http://www.uhu.es/scid/uni_rayosx.html.
- Flenger S.L., Heckman J.W., and Klomparens K.L., 1993, Scanning and transmission electron microscopy and introduction”, W. H. Freeman and Company, New York.
- Foster, A.L., Brown, G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A., 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* 83, 553–568.
- Gaboreau, S., Vieillard, P., 2004. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 3307–3316.
- Hammarström, J.M., Seal, .R.R., Meier, A.L., Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulphate minerals associated with acid drainage in the Eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chem. Geol.* 215, 407–31.
- Higueras, P., y Oyarzun, R., 2014, Curso de Minería y Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha (España). Consultado el 08 de septiembre de 2014, en <http://www.uclm.es/users/higueras/mam/index.htm>.
- IGME, 2014, Germanio. Consultado el 20 de agosto de 2014, en <http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/1996/GERMAN96.pdf>.
- Klein, C., y Hurlbut, Jr., C.S., 2006, Manual de Mineralogía, cuarta edición, Editorial Reverté. p. 386.
- La Patria, 2009, Bolivia bajó en el ranking mundial de países productores de estaño, Bolivia. Consultado el 03 de marzo de 2014, en <http://www.lapatriaenlinea.com>.
- Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, UNAM, 2014, Consultado el 24 de mayo de 2014, en <http://www.geologia.unam.mx/igl/index.php/parks/laboratorios/laboratorios-de-geoquimica/fluorescencia-de-rayos-x/631-metodos-analiticos-empleados>.
- Lenntech, 2014, Water Treatment Solutions, universidad técnica de Delft, Países Bajos Consultado el 20 de agosto de 2014, en <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ta.htm#ixzz3BpdwchGB>.
- Liberman, M., 1993, Ecosistemas de Bolivia. Centro Internacional de la papa. El Agroecosistema Andino: problemas, limitaciones, perspectivas. CIP, Lima. Anales del Taller Internacional sobre el Agroecosistema Andino, Lima, p.109-117.
- Loredo, V., y Zambrana, R.N., 2011, La minería del estaño en los distritos mineros de siglo XX-Catavi: Patrimonio geominero, geología y minería ambiental de Bolivia, p. 149-166.
- Lottermoser, B.G., Ashley, P.M., 2006. Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia. *Environ. Geol.* 50, 835–846.
- Luger, P., 1980, Modern x-ray analysis on single crystals, Berlin, 312 pp.
- LUP, 2014, Consultado el 20 de abril de 2014, en <http://www.geofisica.unam.mx/laboratorios/universitarios/lup/>.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D., 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* 33, 247–271.

- Melgarejo, J.C., 1997, Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada, Universidad de Barcelona (España), 252-256.
- Mlynarczyk, Michael S.J., Williams-Jones, A.E., 2005, The role of collisional tectonics in the metallogeny of the Central Andean tin belt, *Noviembre*, p. 656-667.
- Morin, G., Ostergen, J.D., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., Brown, G.E., 1999. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *Am. Mineral.* 84, 420–434.
- Paktunc, D., Foster, A., Heald, S., Laflamme, G., 2004. Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 969-983.
- Parques Nacionales Argentinos, 2013, Áreas Protegidas, Puna: Proyecto Geo. Consultado el 18 de diciembre de 2013, en <http://www.proyectogeo.com/areas-prottegidas/1139-puna>.
- Porter, M., y Porter, L., 2013, Porter GeoConsultancy. Consultado el 27 de diciembre de 2013, en <http://www.portergeo.com.au/contact.asp>.
- Ralph, J., 2013, Mindat.org – the mineral and locality database. Consultado el 20 de diciembre de 2013, en <http://www.mindat.org>.
- Reyes, S. A. M., 1993: “Microscopía electrónica de barrido y microanálisis aplicado a geoquímica”, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México. p 4, 7.
- Reyes, S. A. M. y Martiny, B., 1993: “Instructivo básico para el manejo del microscopio electrónico de barrido JEOL-35 y el equipo de energía dispersiva Tracor Northern”, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., González-Hernández, G., 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Appl. Geochem.* 22, 109-127.
- Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Núñez-Alvares, L., Pérez-Vázquez, R., 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: natural attenuation of arsenic, barium and lead, and behavior of rare earth elements, *Appl. Geochem.* 25, 716–727.
- Romero, F.M., Canet, C., Alfonso, P., Zambrana, R.N., Soto, N., 2014. The role of cassiterite controlling arsenic mobility in an abandoned stanniferous tailings impoundment at Llallagua, Bolivia: *Science of The Total Environment*, v., 15, p. 100–107.
- Rorke, B., 2000, Soil erodability and processes of water erosion on hill-slope: *Geomorphology*, 32, 385– 415.
- Roussel, C., Neel, C., Bril, H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* 263, 209–219.
- Rai, D., Yui, M., Schaef, H. T., Kitamura, A., 2011. Thermodynamic Model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) Solubility in the Aqueous Na⁺-H⁺-OH⁻-Cl⁻-H₂O System. *J. Solution Chem.* 40, 1155–1172.
- Scherba, G.N, 1967, *Greisens. Int. Geol. Rev.* 12: 114-150 y 239-255.
- Serrano Bravo, Carlos. 2004; Historia de la minería andina boliviana (siglos XVI-XX), potosí Bolivia pp. 103, 190-231, disponible en google académico, consulta 20/03/2014. Bolivia: Geografía y Desarrollo Económico.
- SIEMCALSA, 2014. Fase Final apertura de la mina de Barruecopardo. Consultado el 24 de agosto de 2014, en http://siemcalsa.com/index.php?option=com_content&view=article&id=

- 183:fase-final-para-la-apertura-de-la-mina-de-w o l f r a m i o - d e - baruecopardo&catid=24:noticiascategoria&Itemid=7.
- Sillitoe, R.H., Halls, C., y Grant, J.N., 1975, Porphyry tin deposits in Bolivia: *Economic Geology*, v. 70, p. 913–927.
- SGM, 2013, Microscopio petrográfico. Consultado el 12 de abril de 2013, en <http://portalweb.sgm.gob.mx/museo/es/microscopio-petrografico>.
- Soluciones analíticas SAX, 2014. Consultado el 20 de abril de 2014, en <http://www.sax.cl/?s=Articulo&aslm=252&d=591&sec=7>.
- Sracek, O., Mihaljeviè, M., Køíbek, B., Majer, V., Veselovský F., 2010. Geochemistry and mineralogy of Cu and Co in mine tailings at the Copperbelt, Zambia. *J. of African Earth Sci.* 57 (1-2), 14–30.
- Stemprok, M., 1978, Classification criteria for tin, tungsten and molybdenum deposits. *Studia Geol. Monograph* 14: 119-143
- Talavera. O., Yta. M., Moreno, R., Dótor, A., Flores, N., Duarte, G., 2004. Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, México area to evaluate potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, 44 (1), 49-64.
- USGS, 2014, Tin Statistics and Information. Consultado el 03 de marzo de 2014, en <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tin/>.
- Valente, T.M., Leal Gomes, C., 2009. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Sci. Total Environ.* 407, 1135-1153.
- Valentinuzzi, M.C., 2008, Análisis por fluorescencia de rayos X: implementación de guía de haces en reflexión total, Universidad Nacional de Córdoba. 111, p16.
- Villas-Bôas, R.C., González, M. A., 2003, Patrimonio geológico y minero en el contexto del cierre de minas, Gilde de A Sá C. de Albuquerque-Rio de Janeiro: CNPq/CYTED, p. 260.
- Zambrana, R.N., 2011. Retratamiento de colas finales Planta C-4 de Catavi, y propuesta técnica económica y ambiental. Msc. These. Universitat Politècnica de Catalunya – UPC (España).

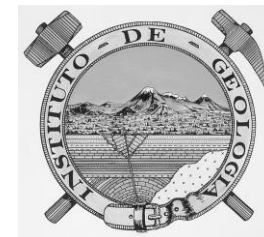


A N E X O S



A N E X O 1:

Informe del análisis de Difracción de Rayos X



Instituto de Geología
Universidad Nacional Autónoma de México
Departamento de Geoquímica
Laboratorio de Difracción de Rayos X
CD. UNIVERSITARIA, COYOACÁN, 04510 MÉXICO
TELÉFONOS (+52 55) 562242 83 EXT 170
FAX: (+52 55) 562243 17

DRX382011S
Informe Revisado

Dr. Carles Canet

A continuación me permito detallar el resultado de los análisis obtenidos por Difracción de Rayos X, de las 15 muestras enviadas por ustedes recientemente.

PROCEDIMIENTO

Los difractogramas se obtuvieron en un **Difractómetro Shimadzu XRD-6000** equipado con filtro de Ni, tubo de cobre y monocromador.

Las muestras se analizaron en fracción no orientada y utilizando un portamuestras de aluminio en el intervalo angular 2θ de 4° a 70° y velocidades de $2^\circ/\text{minuto}$.

Para intentar mejorar la resolución de los difractogramas y disminuir en lo posible la proporción de cuarzo, las muestras CONC, C4-3 y C4-3b se analizaron también en una rutina más lenta ($1^\circ/\text{minuto}$) y en la fracción tamizada a malla 200.

RESULTADOS

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS ¹	FICHAS PDF	OBSERVACIONES
C4-1 CCanetNayelli145052	Cuarzo: SiO ₂ Pequeña cantidad de Illita Turmalina de tipo shorlo :NaFe ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄ Posibles trazas de feldespatos	46-1045 26-0911 22-469	Predominio de cuarzo. Aparece un pico muy pequeño en ~3.15Å que podría corresponder a Ambligonita pero no lo podemos comprobar.
C4-2 CCanetNayelli152426	Cuarzo: SiO ₂ Pequeña cantidad de Illita Turmalina de tipo shorlo :NaFe ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄ Posibles trazas de feldespatos	46-1045 26-0911 22-469	Muy similar a la muestra C4-1. Predominio de cuarzo. Aparece un pico muy pequeño en ~3.15 Å que podría corresponder a Ambligonita pero no lo podemos comprobar.
C4-3 CCanetNayelli155800	Cuarzo: SiO ₂ Mica de tipo Illita :(KH ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄ Trazas mínimas de yeso : Ca(SO ₄) ₂ Trazas de feldespatos	46-1045 26-0911 22-469 33-311	Se incrementa cantidad de illita respecto muestras anteriores. Aparece yeso. Similar a la muestra C4-1
C4-3A CCanetNayelli104059	Cuarzo: SiO ₂ Illita: (KH ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄ Jarosita: KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ Trazas mínimas de yeso : Ca(SO ₄) ₂ Posibles trazas de mineral caolinítico. Trazas de feldespatos	46-1045 26-0911 22-469 22-0827 33-311	Aparece jarosita.

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS ¹	FICHAS PDF	OBSERVACIONES
<p>C4-3B CCanetNayelli163210</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Illita: (KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ Trazas mínimas de yeso: Ca(SO₄)₂ Posibles trazas de mineral caolinítico. Trazas de feldespatos</p>	<p>46-1045 26-0911 22-469 22-0827 33-311</p>	<p>Similar a C4-3 <i>Aparece un pico a ~8.7Å que podría corresponder a Wavellita: Al₃(PO₄)₂(OH)₃ 5H₂O. pero no se pudo confirmar.</i></p>
<p>C4-3C CCanetNayelli113305</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Illita: (KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Yeso: Ca(SO₄)₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆</p>	<p>46-1045 26-0911 33-311 22-469 22-0827</p>	<p>Se incrementa proporción de yeso.</p>
<p>C4-3D CCanetNayelli111433</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Illita: (KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ Trazas de yeso: Ca(SO₄)₂</p>	<p>46-1045 26-0911 22-469 22-0827 33-311</p>	<p>Disminuye nuevamente proporción de yeso.</p>
<p>C4-3E CCanetNayelli114807</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Illita: (KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ Trazas de yeso: Ca(SO₄)₂ Trazas de feldespatos Trazas de filosilicatos a ~7Å probablemente de tipo caolinítico.</p>	<p>46-1045 26-0911 22-469 22-0827 33-311</p>	<p>Se incrementa proporción de illita</p>

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS ¹	FICHAS PDF	OBSERVACIONES
<p>Conc CCanetNayelli141717</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Casiterita: SnO₂ Turmalina de tipo shorlo :NaFe₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄ Trazas de illita Trazas de jarosita. Trazas de feldespatos</p>	<p>46-1045 41-1445 22-469</p>	<p>Aparece un pico muy pequeño en ~3.24 Å que podría corresponder a Rutilo pero no lo podemos comprobar.</p>
<p>G2 CCanetNayelli102820</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ Illita: KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂</p>	<p>46-1045 22-0827 26-0911</p>	<p>Importante proporción de jarosita. Cristalinidad menor que en las muestras anteriores. No quedan picos por identificar.</p>
<p>G4 CCanetNayelli122141</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Illita: KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆</p>	<p>46-1045 26-0911 22-0827</p>	<p>Importante proporción de illita. Similar a G2</p>
<p>G6 CCanetNayelli125552</p>	<p>Óxidos de hierro poco cristalinos</p>		<p>Predominio de material amorfo</p>
<p>G-8 CCanetNayelli110153</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Illita: KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Feldespato de tipo plagioclasa intermedia: Anortita sódica: (Ca,Na) (Si,Al)₄O₈ Turmalina de tipo shorlo :NaFe₃Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄ Trazas de filosilicatos a ~7Å y a ~14Å</p>	<p>46-1045 26-0911 9-0465 22-469</p>	<p>Posibles trazas de hematita. Aparece un pico muy pequeño en ~3.24 Å que podría corresponder a Rutilo pero no lo podemos comprobar.</p>

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS ¹	FICHAS PDF	OBSERVACIONES
<p>G10 CCanetNayelli113528</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Jarosita: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ Illita: (KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Trazas de turmalina. Trazas de filosilicatos a ~7Å</p>	<p>46-1045 22-0827 26-0911</p>	<p>Predominio de cuarzo. Muy baja proporción de illita.</p>
<p>G15 CCanetNayelli120943</p>	<p>Cuarzo: SiO₂ Trazas de Illita: (KH₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Trazas de feldespato</p>	<p>46-1045 26-0911 9-0465</p>	<p>Predominio de cuarzo. Muy baja proporción de illita.</p>

NOTAS

1. El estudio es cualitativo y las fases se indican en orden decreciente de abundancia.
2. Para una determinación precisa de los filosilicatos sería necesario separar la fracción <2micras y medir las muestras en fracción orientadas: a) sin tratamiento, b) glicoladas y c) calentadas.

Sin otro particular les mando un cordial saludo y quedo a su disposición para dudas o comentarios

Dra Teresa Piñi Puig
Laboratorio de Difracción de Rayos X

México DF a 26 de mayo del 2013

CCP Archivo del Departamento de Geoquímica



A N E X O 2:

Informe del análisis de Fluorescencia de Rayos X



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE GEOLOGIA
APARTADO POSTAL 70-296 CIUDAD UNIVERSITARIA
04510 MEXICO, D. F.

Departamento de Geoquímica
Mayo 06, 2013
LFRX4513

Dr. Carles Canet/Nayeli Soto
Instituto de Geofísica, UNAM
Presente.

A continuación me permito detallar el análisis de elementos mayores por FRX realizado a la muestra que recientemente nos envió para su estudio, así como el análisis por DRX del cual se anexa la gráfica.

MUESTRA	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PXC	Suma	SnO
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C4-3E	56.30	0.438	22.098	5.464	0.017	1.101	0.638	0.350	4.603	0.719	5.92	97.65	2.31
C4-3	60.352	0.437	19.584	4.442	0.043	1.28	0.48	0.362	3.663	0.437	6.83	97.91	1.86
G-6	4.234	0.030	1.225	62.812	0.003	0.039	0.102	0.001	0.423	1.058	26.03	95.96	0.15
G-4	24.836	0.216	8.384	38.862	0.010	0.478	0.143	0.193	2.431	1.106	18.66	95.32	0.24
C4-3C	56.396	0.349	9.173	9.719	0.01	0.768	4.26	0.624	1.526	0.202	9.3	92.33	2.18
G-2	40.583	0.324	9.53	28.026	0.015	0.552	0.122	0.38	2.754	0.724	14.41	97.42	0.095
CONC	14.502	2.399	5.842	5.612	0.038	0.767	0.022	0.213	0.287	0.681	2.57	32.93	62.8
C4-2	81.499	0.383	9.757	2.513	0.007	1.020	0.085	0.298	1.180	0.150	1.43	98.32	0.54
G-10	66.173	0.732	8.969	9.894	0.065	0.739	0.466	0.089	1.934	0.322	10.45	99.83	0.71
G-15	83.696	0.378	6.898	3.269	0.051	1.172	0.527	0.327	1.840	0.091	2.02	100.27	0.00
C4-1	78.892	0.431	11.124	2.542	0.008	1.129	0.094	0.261	1.399	0.173	1.62	97.67	0.67
G-8	69.56	0.459	11.134	7.676	0.036	0.709	0.367	0.996	3.376	0.336	4.61	99.26	0.38
C4-3D	53.929	0.35	9.088	18.359	0.007	0.815	0.217	0.981	1.832	0.305	12.36	98.24	0.63
C4-3A	62.506	0.404	9.883	11.354	0.009	0.824	0.176	1.083	1.599	0.278	9.79	97.91	1.51
C4-3B	71.81	0.462	12.407	4.756	0.011	1.068	0.683	0.367	2.062	0.293	3.48	97.40	1.25

En análisis por FRX se realizó con la muestra como se recibió. Los elementos mayores se midieron en el programa Controlm.qan, usando muestra fundida con 95 % de TBL:MBL 1:1.

La pérdida por calcinación (PXC) se determinó calentando 1g de muestra a 950°C por una hora.

Sin más por el momento, quedo de usted,

Atentamente,

Quím. Rufino Lozano Santa Cruz
Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X-LUGIs

Ccp. M. en C. Emiliano Campos Madrigal. Secretario Técnico. IGLUNAM
Ccp. Dr. Carles Canet Miquel. Jefe del Departamento de Geoquímica. IGLUNAM



A N E X O 3:

Informe del análisis en Microscopio Electrónico de Barrido con Energía Dispersiva (SEM-EDS)



Instituto de Geofísica
Universidad Nacional Autónoma de México
Departamento de Recursos Naturales

Proyecto: Bolivia

Informe: Microscopio Electrónico de Barrido
con Energía Dispersiva (SEM-EDS)

Dr. Carles Canet Miquel

A continuación se presentan los resultados de los análisis obtenidos mediante el Microscopio Electrónico de Barrido con Microanálisis de Rayos X (SEM-EDS) de las muestras CONC, C4-1 Y C4-2.

Las láminas delgadas CONC, C4-1 y C4-2 fueron examinadas previamente mediante microscopio petrográfico, empleando en esta técnica luz transmitida y luz reflejada con el objetivo de seleccionar los ejemplares minerales que se estudiarían con mayor detalle. Posteriormente, las láminas fueron recubiertas con una fina capa de carbón para ser analizadas mediante la técnica de SEM-EDS.

Las especies minerales que se identificaron son las siguientes:

Mineral	Abreviatura
Casiterita	Css
Coalín	Cln
Clorita	Chl
Coiraíta	Crt
Cuarzo	Qtz
Goethita	Gt
Jarosita	Jr
Moscovita	Ms
Pirita	Py
Plumbojarosita	Pjr
Rutilo	Rt
Sigloíta	Sg
Turmalina (variedad Schorl)	Tml
Zircón	Zrn

MUESTRA CONC

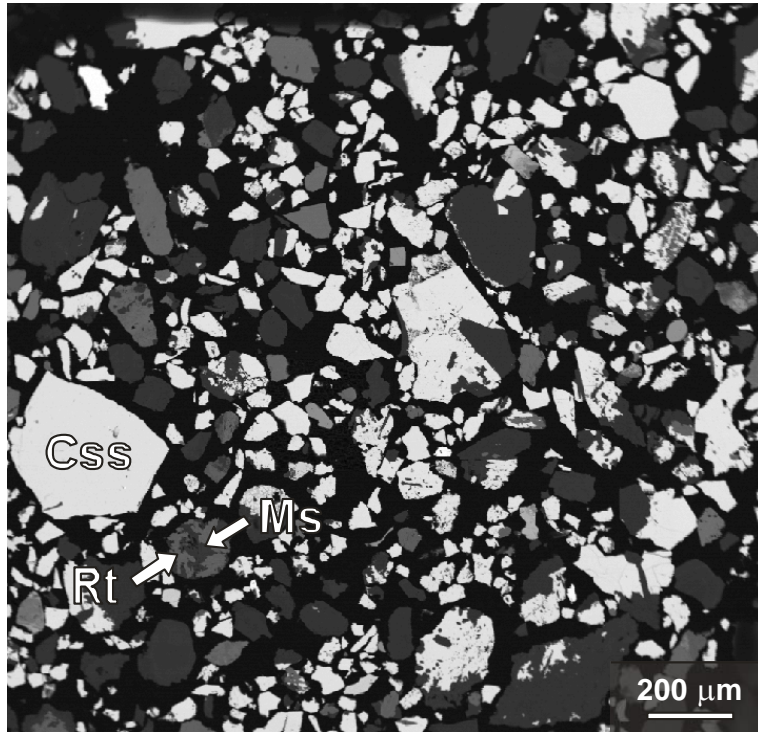


Figura 1. Como se puede observar el tamaño de los granos no es uniforme. De lado izquierdo se distingue un grano de casiterita (ver espectro 1) de gran tamaño (300 μm aproximadamente) y a su lado un grano de alrededor de 100 μm que contiene rutilo y moscovita.

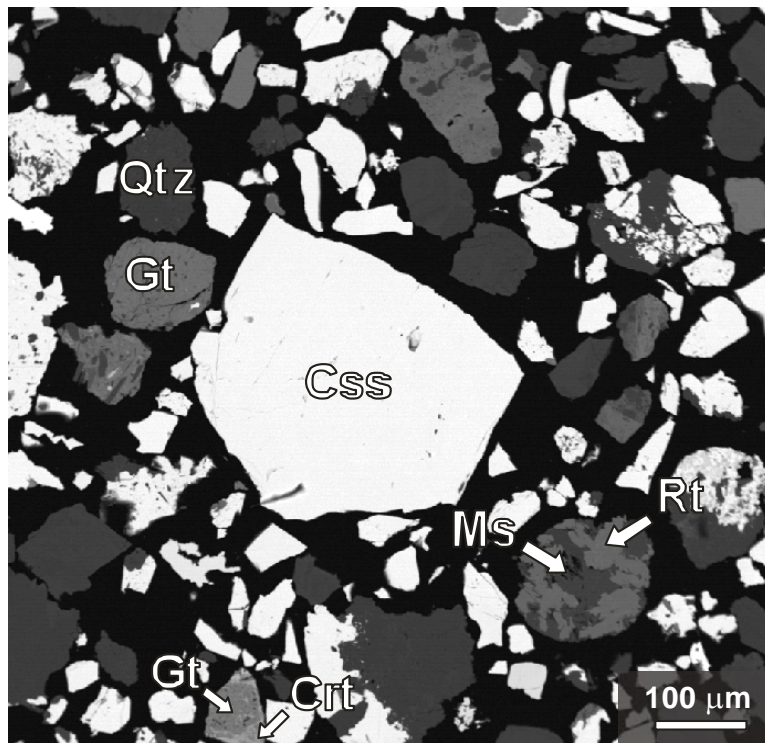


Figura 2. En la imagen se ven granos de cuarzo, goethita y casiterita (parte superior izquierda), uno de los granos de la parte inferior derecha contiene rutilo (ver espectro 2) y moscovita con hierro en su composición (ver espectro 3), el fragmento de la parte inferior izquierda presenta goethita (la zona más oscura) con coiraíta (la zona más clara).

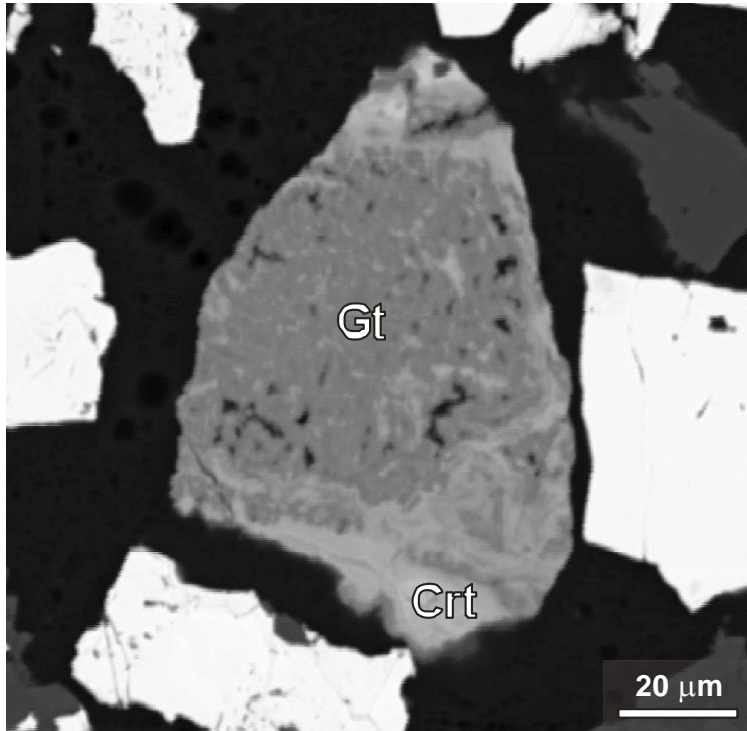


Figura 3. Se muestra con mayor detalle el grano de la parte inferior izquierda de la figura 2, el cual esta constituido por goethita en las regiones más oscuras y una especie más clara que corresponde al mineral coiraíta, el cual contiene Plomo, Estaño, Arsénico y Fierro (ver espectro 4).

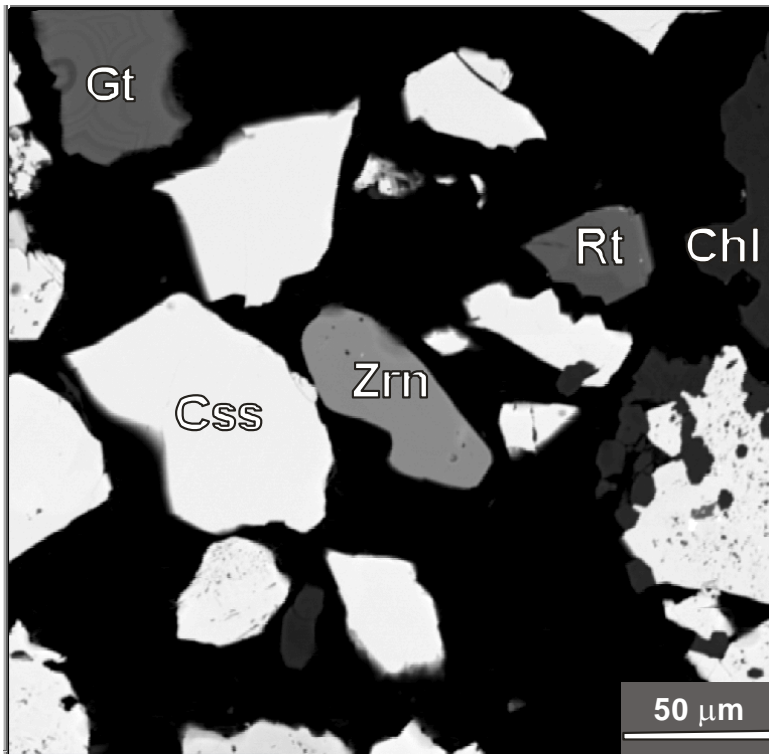


Figura 4. Se puede apreciar en la parte superior izquierda un grano de goethita. En el centro se distingue casiterita y zircón (ver espectro 5). De lado derecho tenemos un grano de rutilo y parte de otro grano constituido por clorita.

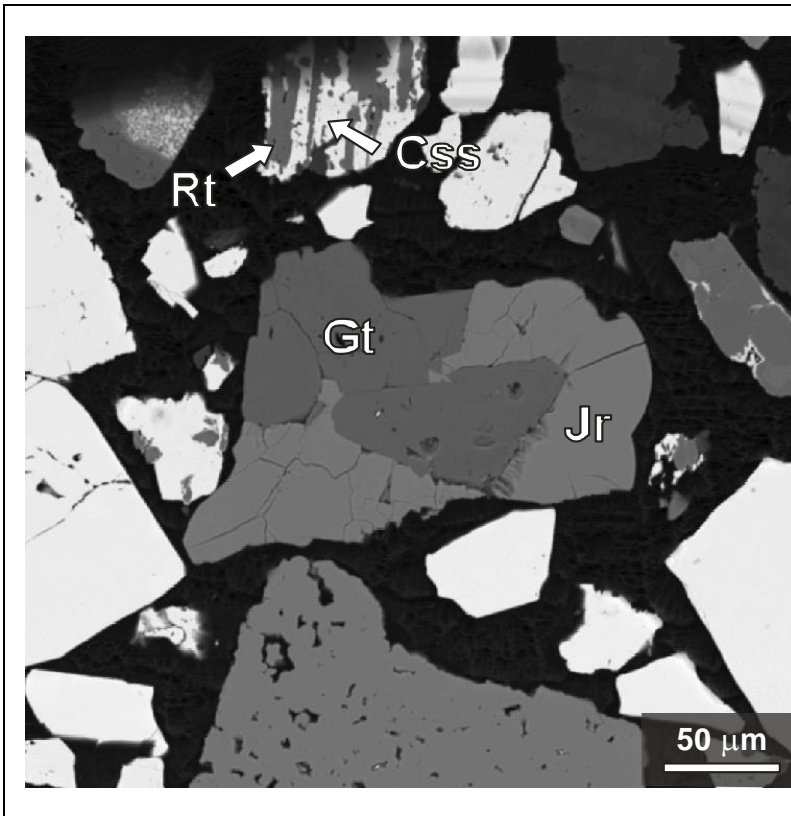


Figura 5. En esta figura se puede reconocer en la parte superior un grano constituido por casiterita y rutilo. En la parte central se aprecia un grano con goethita y jarosita, esta última rodea a la goethita.

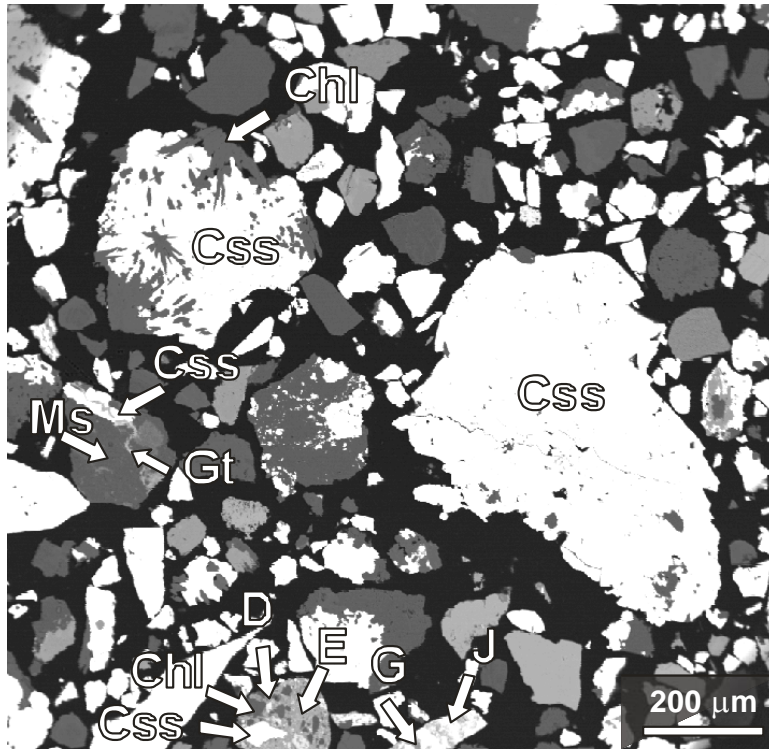


Figura 6. Se observan granos de diferente tamaño, no obstante los más grandes corresponden a casiterita. En la parte superior izquierda la casiterita presenta clorita en sus alrededores. Más abajo se observa un grano con menor proporción de casiterita acompañado por goethita (franja delgada) y el área más oscura corresponde a moscovita. De lado derecho resalta un grano de casiterita de 700 μm aproximadamente.

En la parte inferior se observa un fragmento de roca constituido por casiterita, clorita y dos especies minerales no definidas denominadas: D que contiene plomo, azufre, aluminio, fósforo, hierro, sílice y potasio, además su composición varía pues hay zonas que en las que disminuye el hierro y el potasio (ver espectro 7 y 8) y E que contiene aluminio, plomo, azufre, fósforo y silicio (ver espectro 9). A un lado de éste último se observan otras dos fases no definidas: G que contiene azufre, hierro, fósforo, potasio, silicio y aluminio (ver espectro 10), y J que contiene estaño, hierro, fósforo, azufre, silicio y aluminio (ver espectro 11).

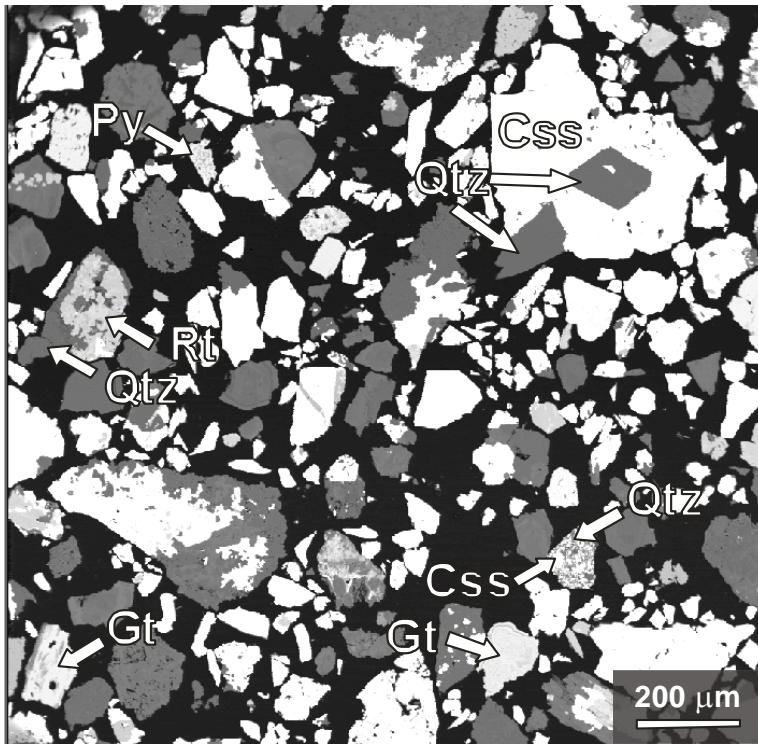


Figura 7. En la parte superior izquierda de la imagen se reconoce un pequeño grano de pirita, mientras que al a derecha resalta un fragmento grande de casiterita con cuarzo en su interior. En la parte central izquierda se observa un grano de rutilo con cuarzo y en el área inferior se distinguen granos de goethita y un grano de casiterita con cuarzo.

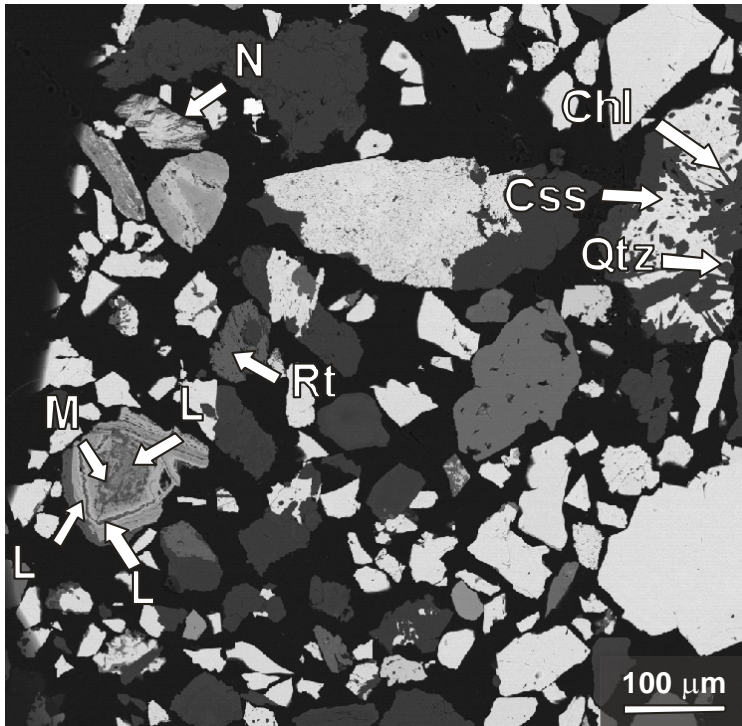


Figura 8. En la imagen se percibe un grano zonado localizado en la parte inferior izquierda. En dicho grano no se definió una fase mineral a la cual se le denominó L, cada banda tiene una composición similar de estaño, hierro, azufre y silicio variando principalmente el estaño en las bandas oscuras el contenido de estaño es menor que en las zonas claras (ver espectro 12 y 14), en la zona central se encontraron una fase M de potasio, hierro, azufre y silicio, y otra de azufre, estaño, fósforo e hierro (ver espectro 13), y en la parte superior se observa una especie N constituida por estaño, silicio, aluminio, hierro, azufre y fósforo (ver espectro 15).

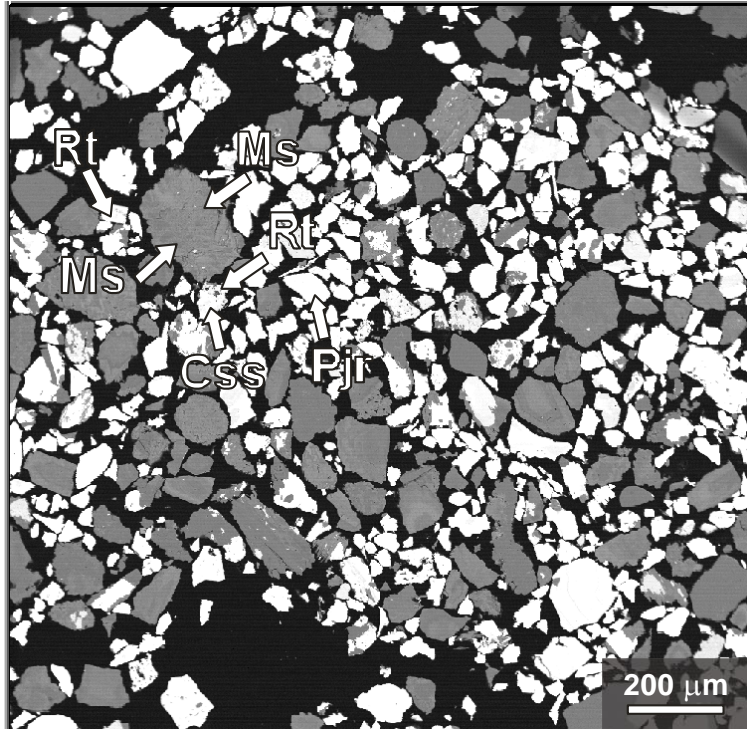


Figura 9. Se analizó la parte superior izquierda granos de rutilo, casiterita y moscovita. No obstante el grano de mayor tamaño contiene en las partes más oscuras moscovita con impurezas de hierro, sodio, magnesio y poco plomo (ver espectro 17). El grano que está más a la derecha corresponde a plumbojarosita (ver espectro 16).

MUESTRA C4-1

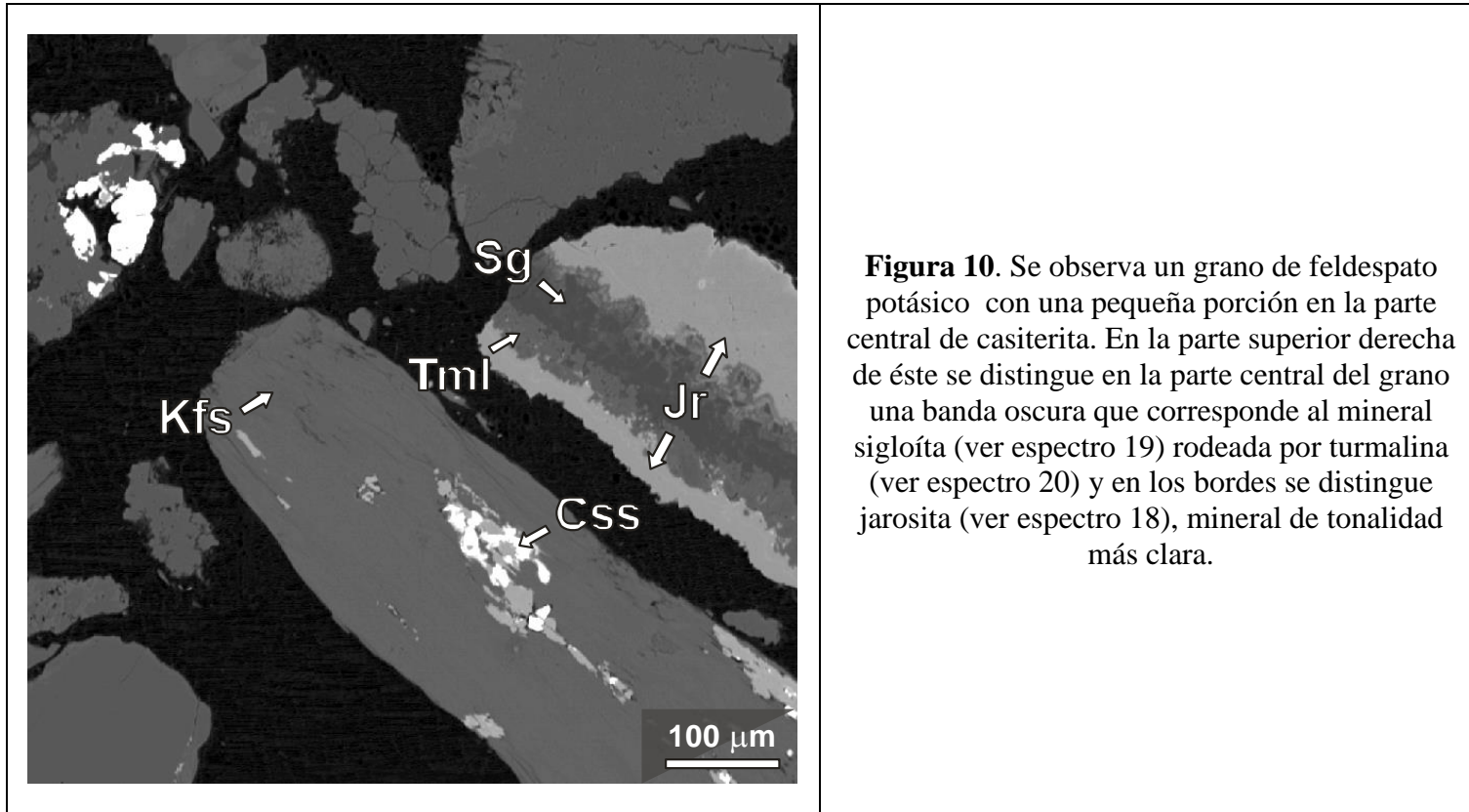


Figura 10. Se observa un grano de feldespato potásico con una pequeña porción en la parte central de casiterita. En la parte superior derecha de éste se distingue en la parte central del grano una banda oscura que corresponde al mineral sigloíta (ver espectro 19) rodeada por turmalina (ver espectro 20) y en los bordes se distingue jarosita (ver espectro 18), mineral de tonalidad más clara.

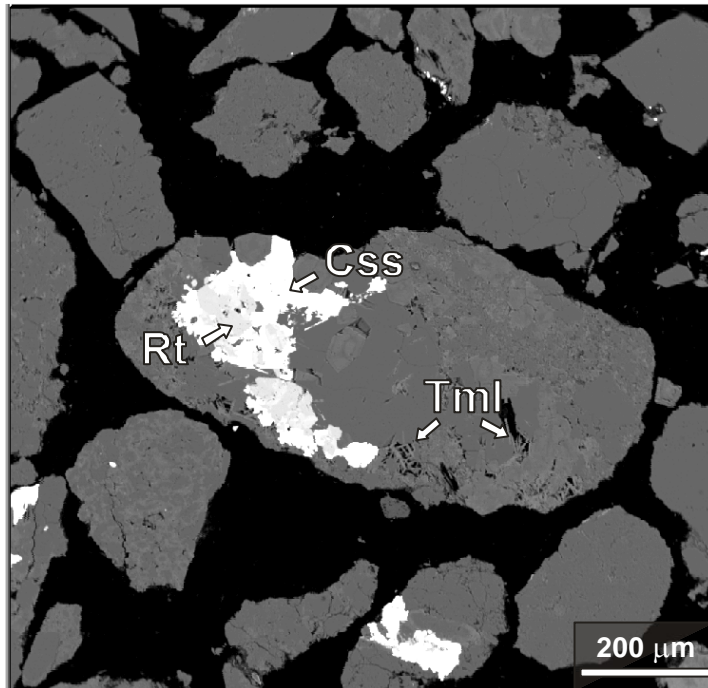


Figura 11. En la parte central se encuentra un grano constituido por turmalina (zona más oscura) y rutilo rodeado de casiterita (zona más clara)

MUESTRA C4-2

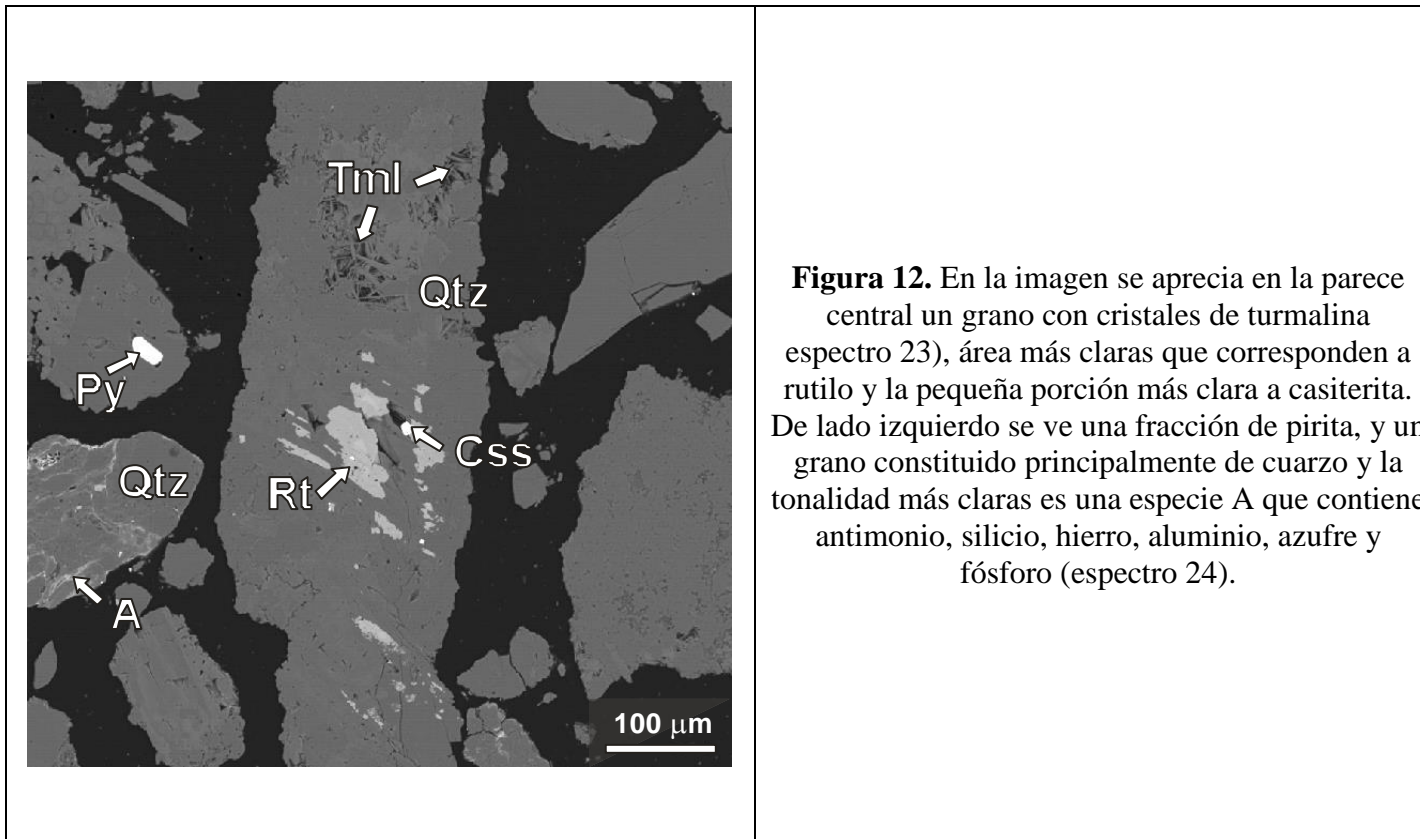


Figura 12. En la imagen se aprecia en la parte central un grano con cristales de turmalina (espectro 23), áreas más claras que corresponden a rutilo y la pequeña porción más clara a casiterita. De lado izquierdo se ve una fracción de pirita, y un grano constituido principalmente de cuarzo y la tonalidad más clara es una especie A que contiene antimonio, silicio, hierro, aluminio, azufre y fósforo (espectro 24).

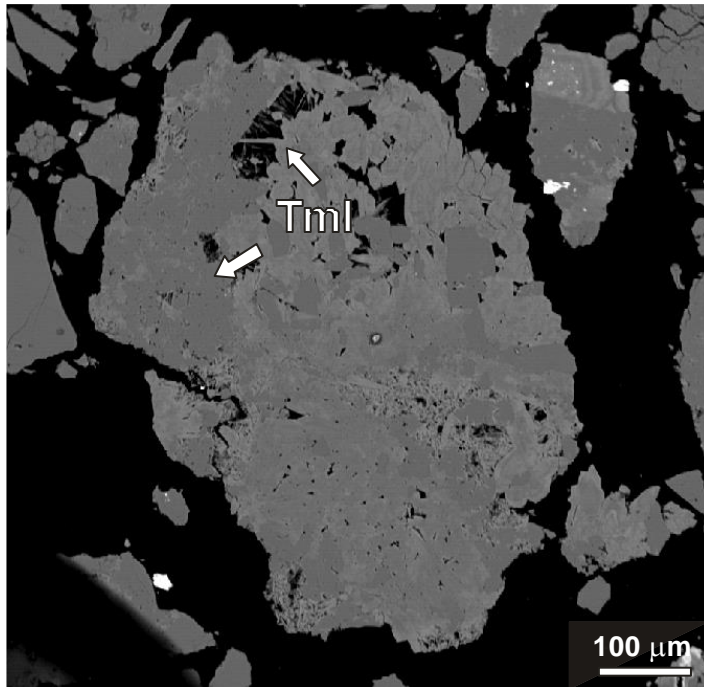


Figura 13. Cristales de turmalina.

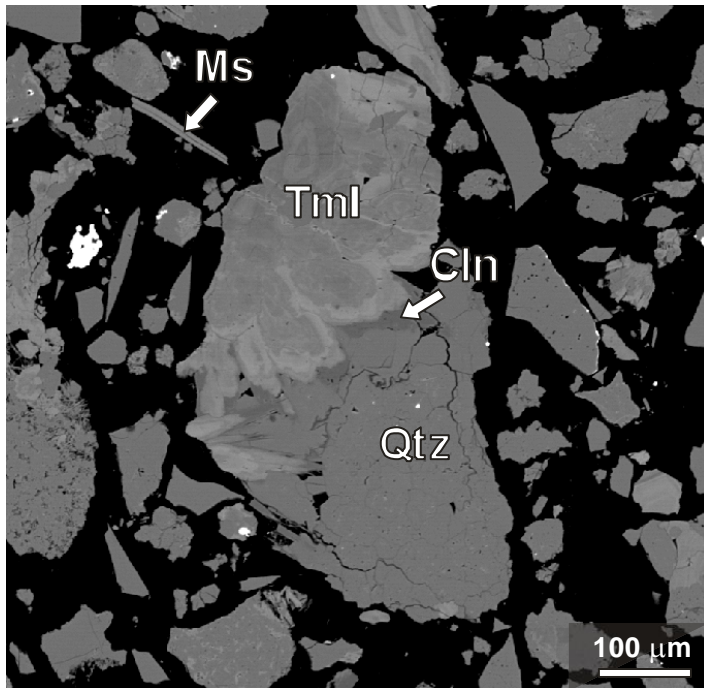
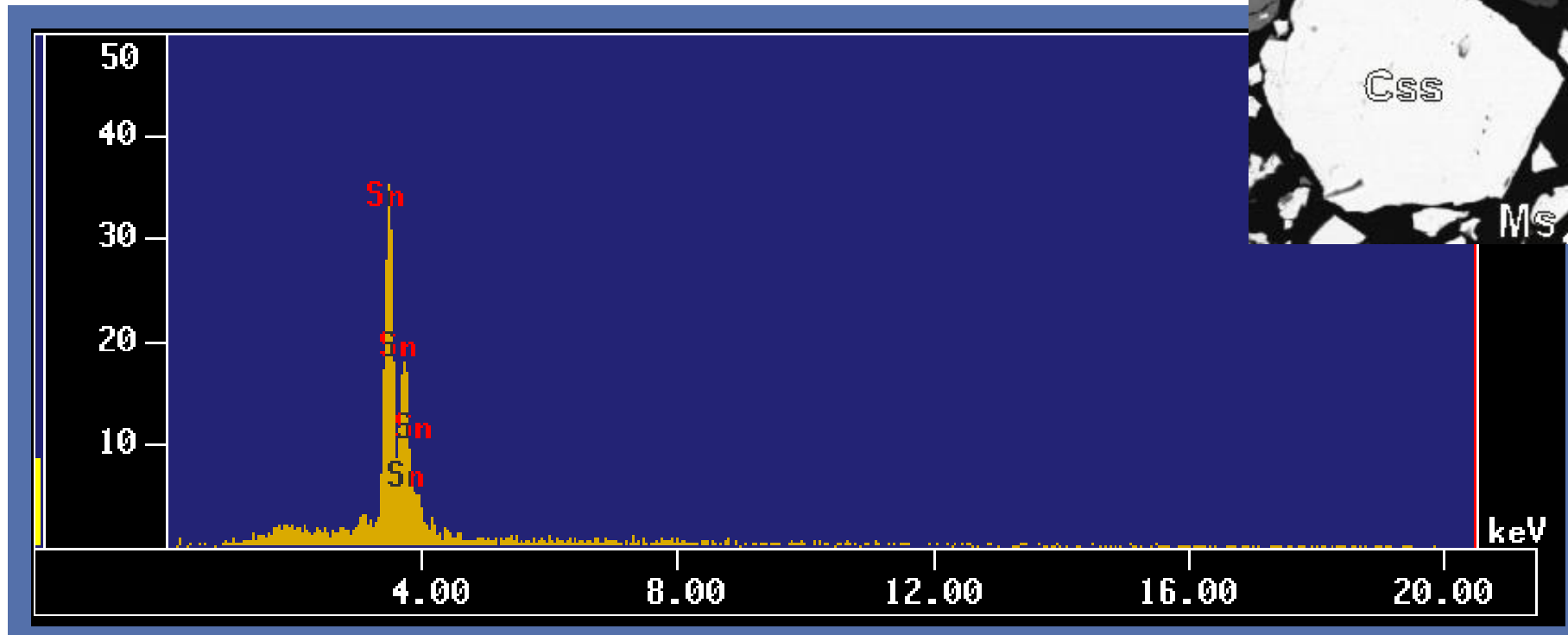


Figura 14. Se muestra en la imagen un fragmento de poco espesor y de una longitud considerada de moscovita, y en el centro, se observa un grano con cuarzo, turmalina y caolín.

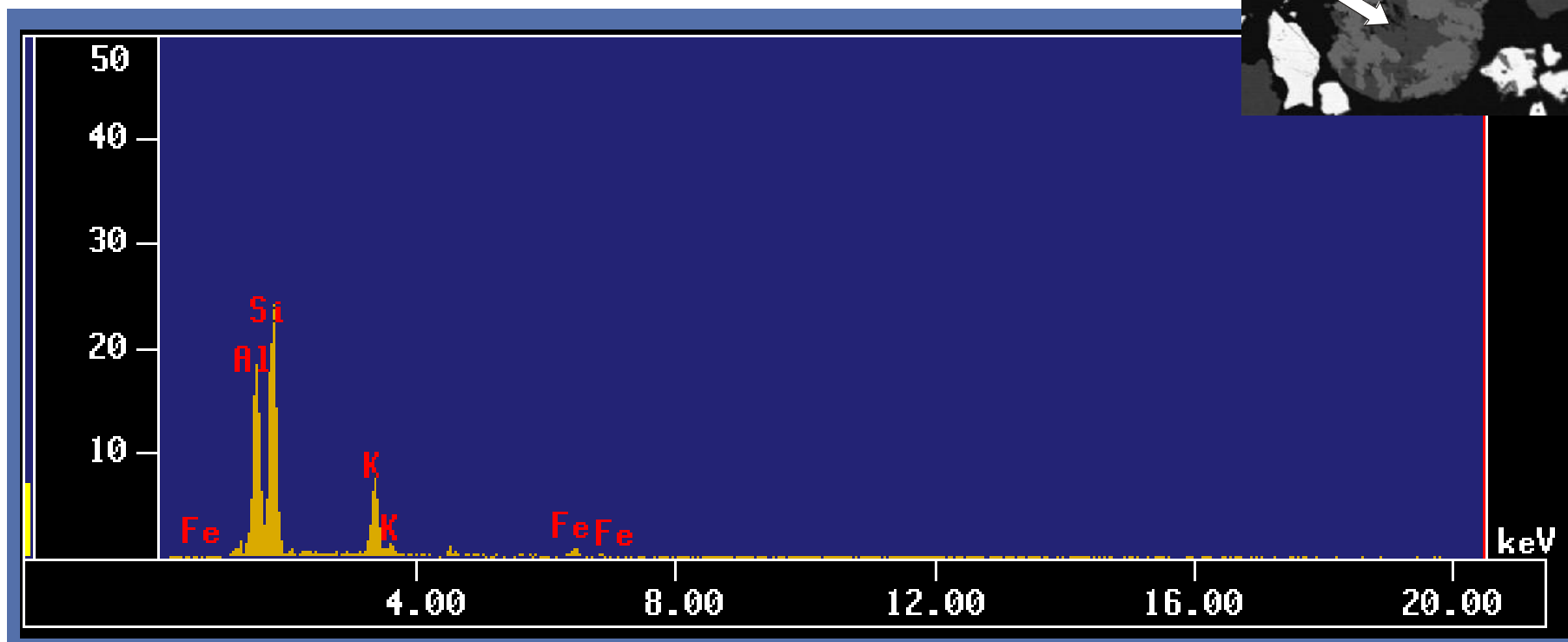
ESPECTROS

Espectro 1



Mineral: Casiterita
Fórmula química: SnO_2

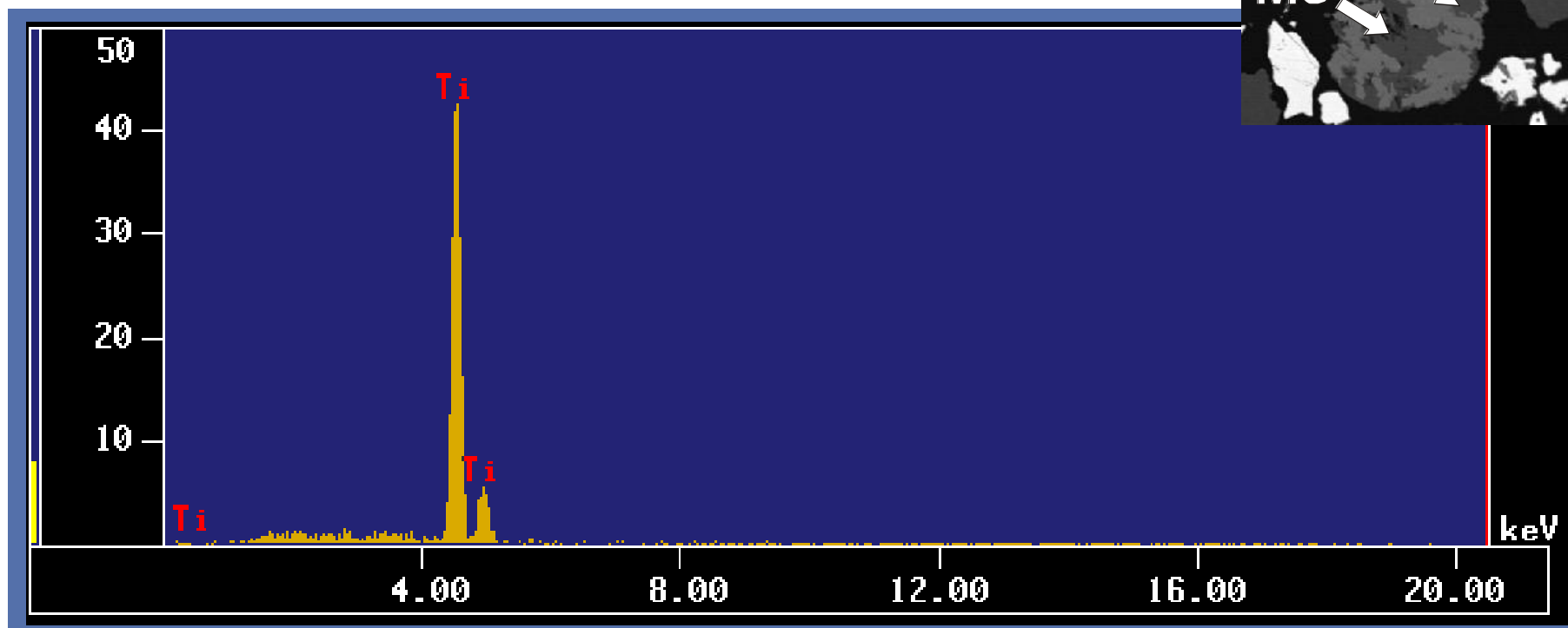
Espectro 2



Mineral: Moscovita

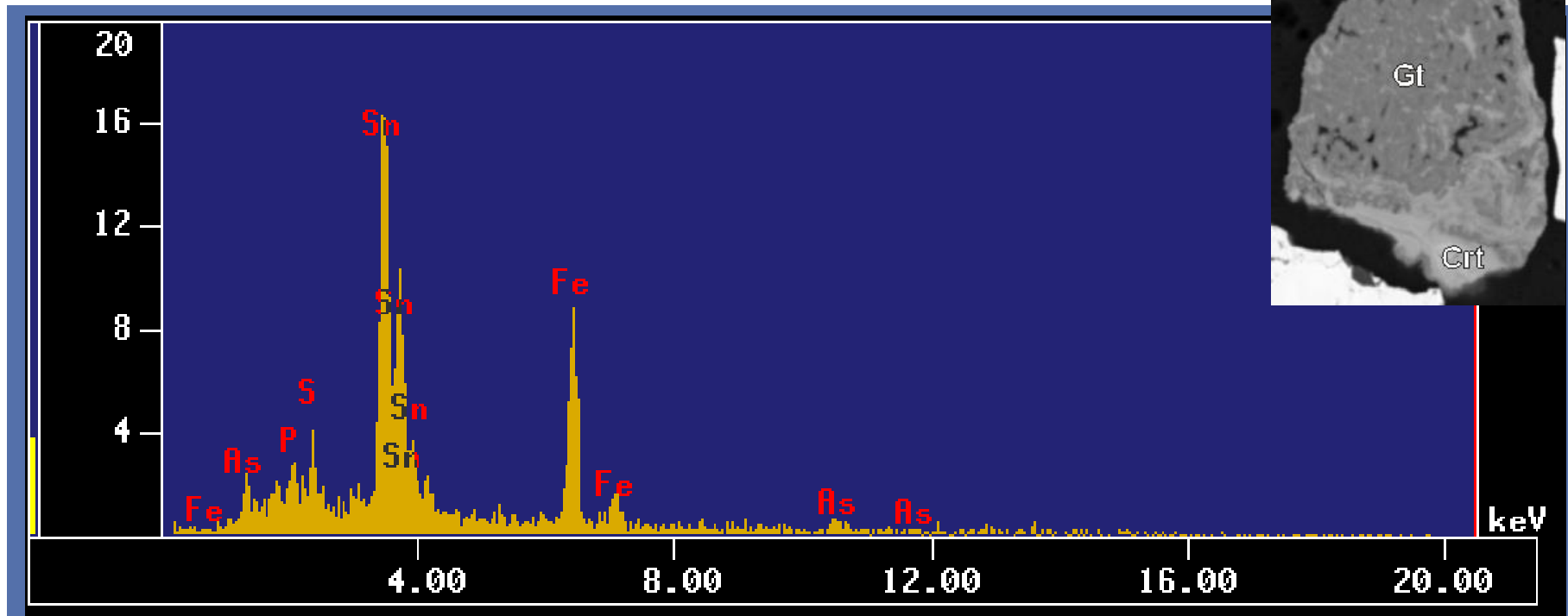
Fórmula química: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Espectro 3



Mineral: Rutilo
Fórmula: TiO_2

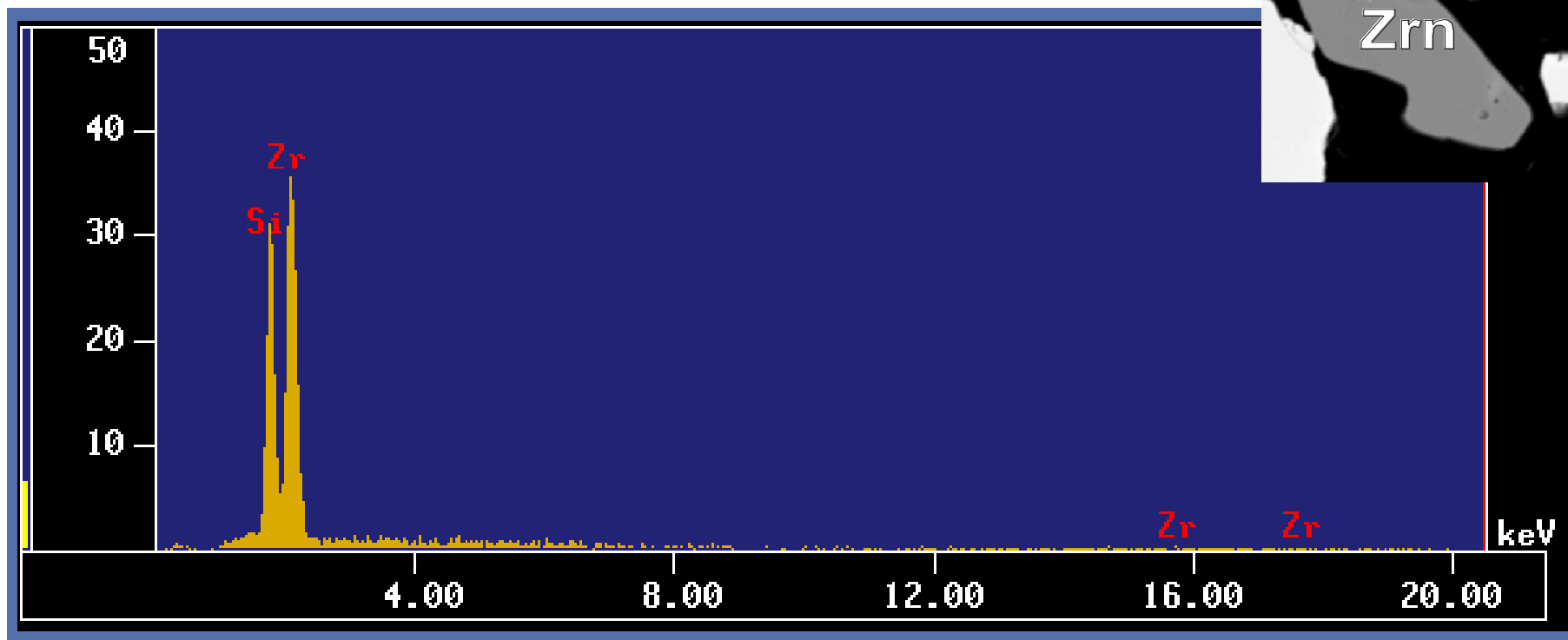
Espectro 4



Posible mineral: Coiraíta

Formula química: $(\text{Pb},\text{Sn})_{12,5}\text{As}_3\text{Sn}_5\text{FeS}_{28}$

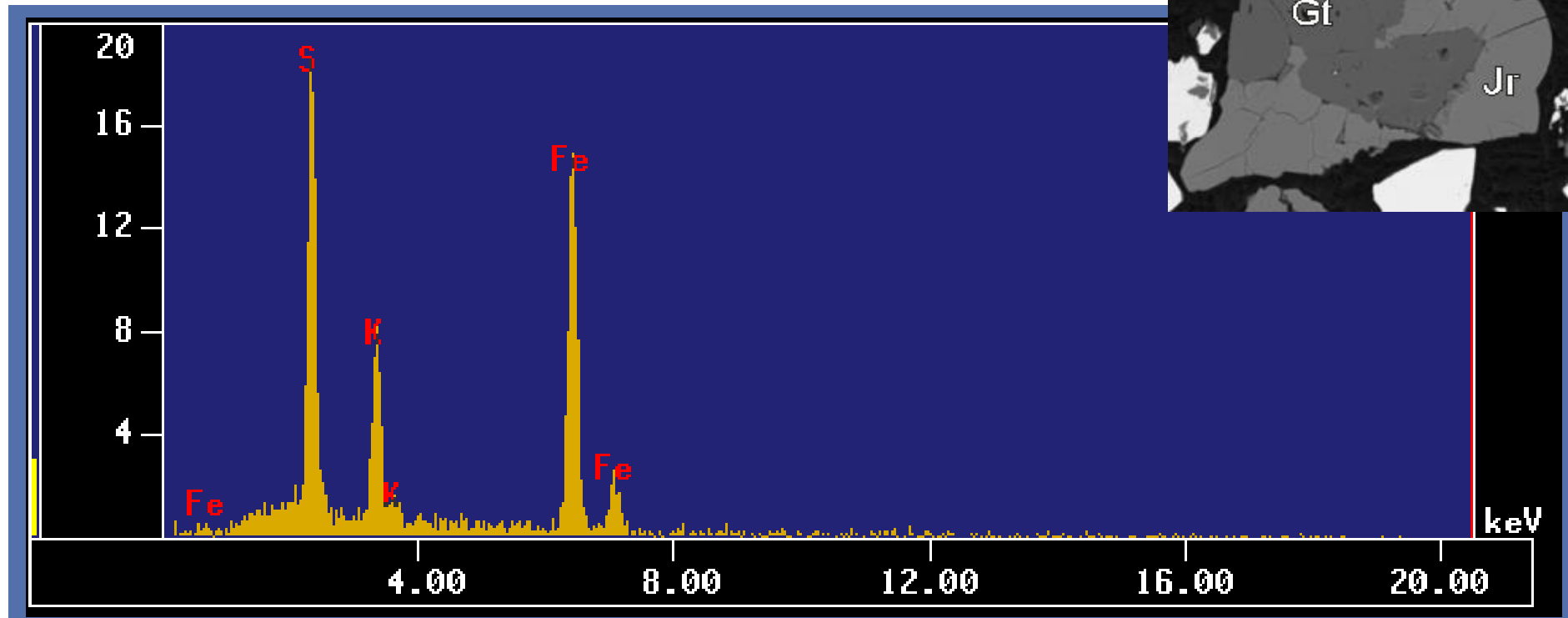
Espectro 5



Mineral: Zircón

Fórmula química: ZrSiO_4

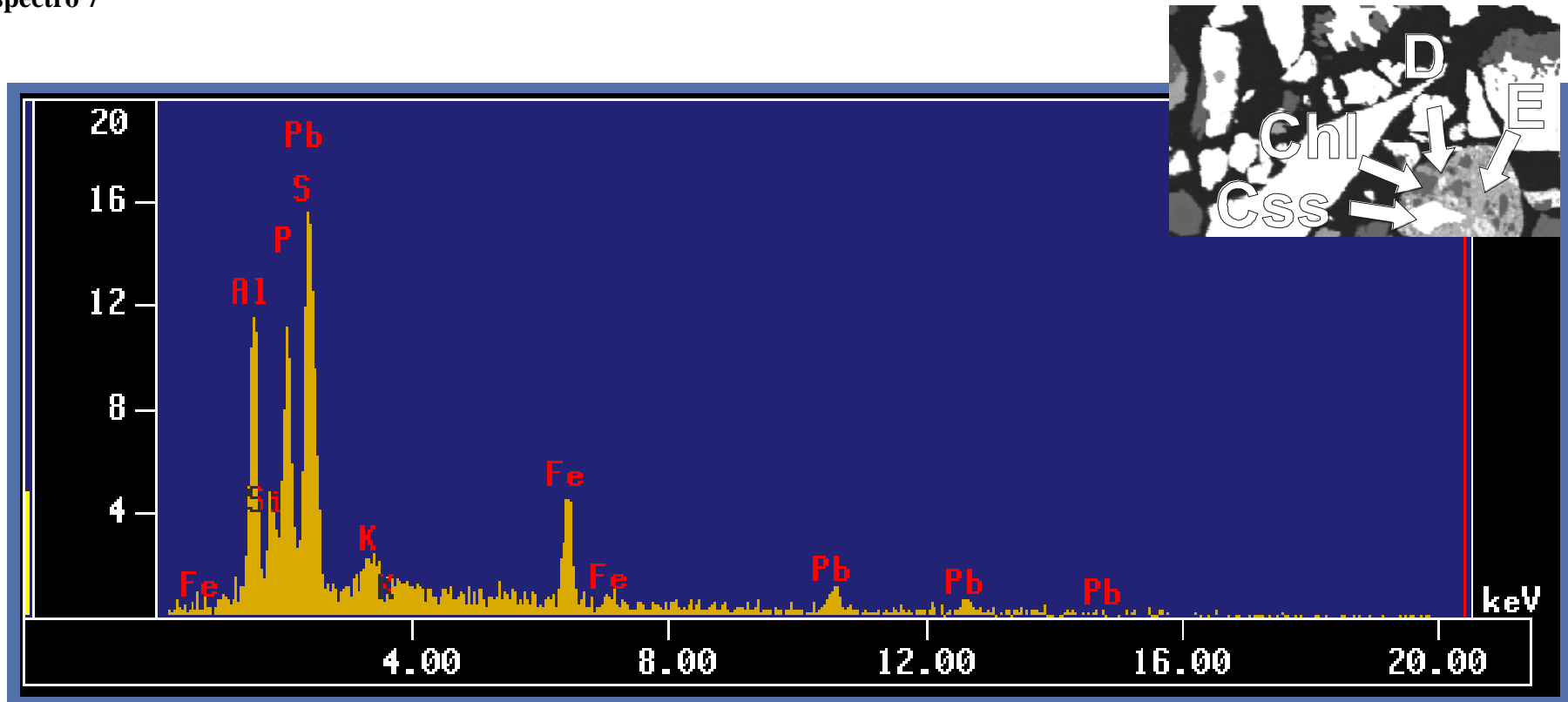
Espectro 6



Posible mineral: Jarosita

Fórmula química: $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Espectro 7



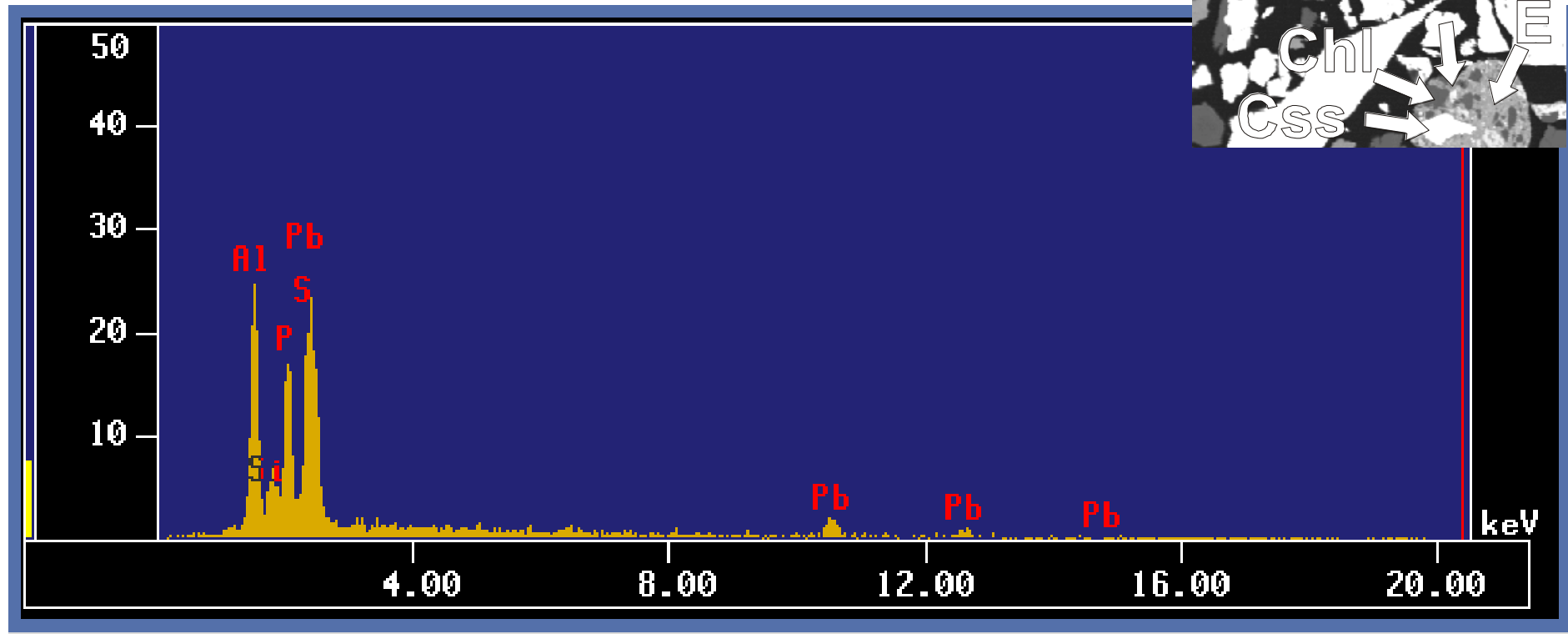
Especie D

Posible mineral: Corkita

Fórmula química: $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$

Ambiente: Mineral secundario de baja temperatura común de zonas de oxidación de depósitos hidrotermales de metales base. Sólo que en su composición química no tiene Silicio.

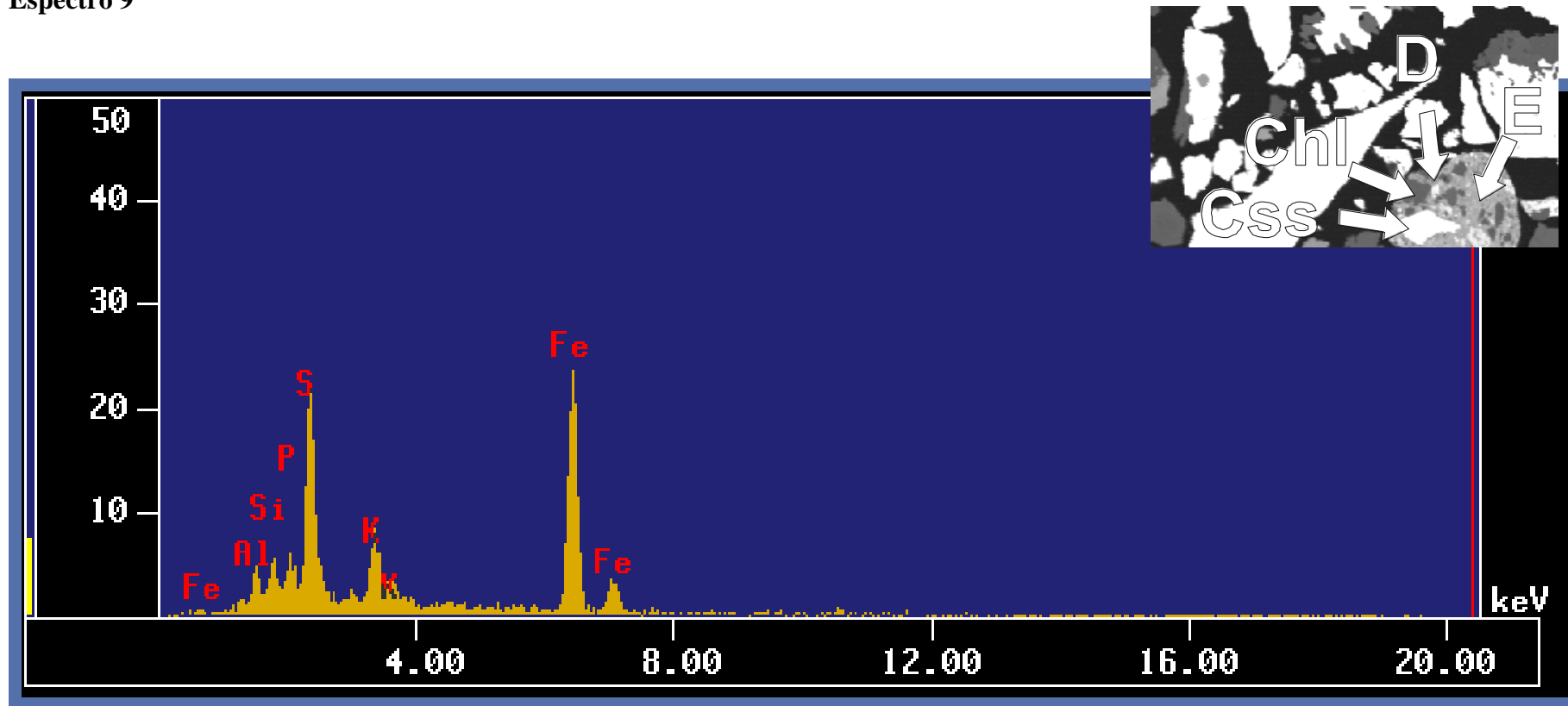
Espectro 8



Especie D

Similar Al espectro anterior sólo que las cantidades de los elementos disminuyen.

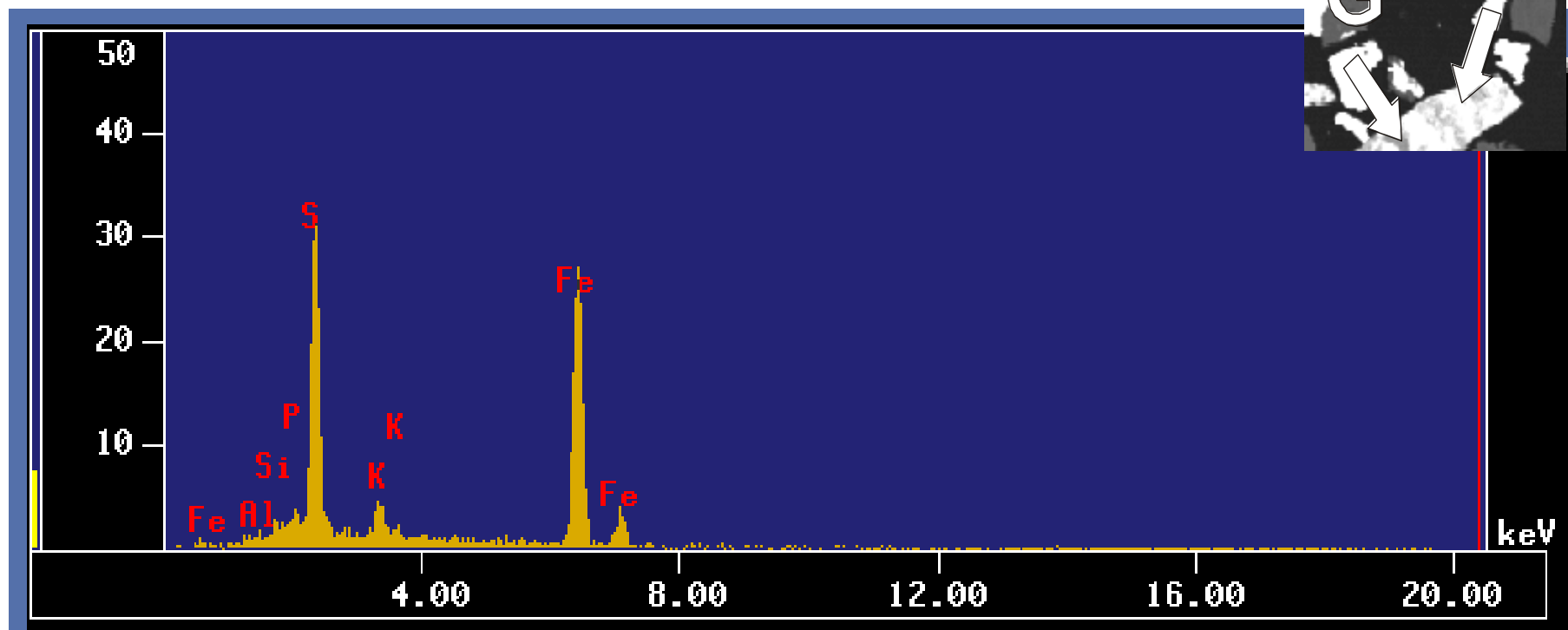
Espectro 9



Especie E

Propuesta: En la siguiente fase disminuye el contenido de Al y Pb pero incrementa la Fe.

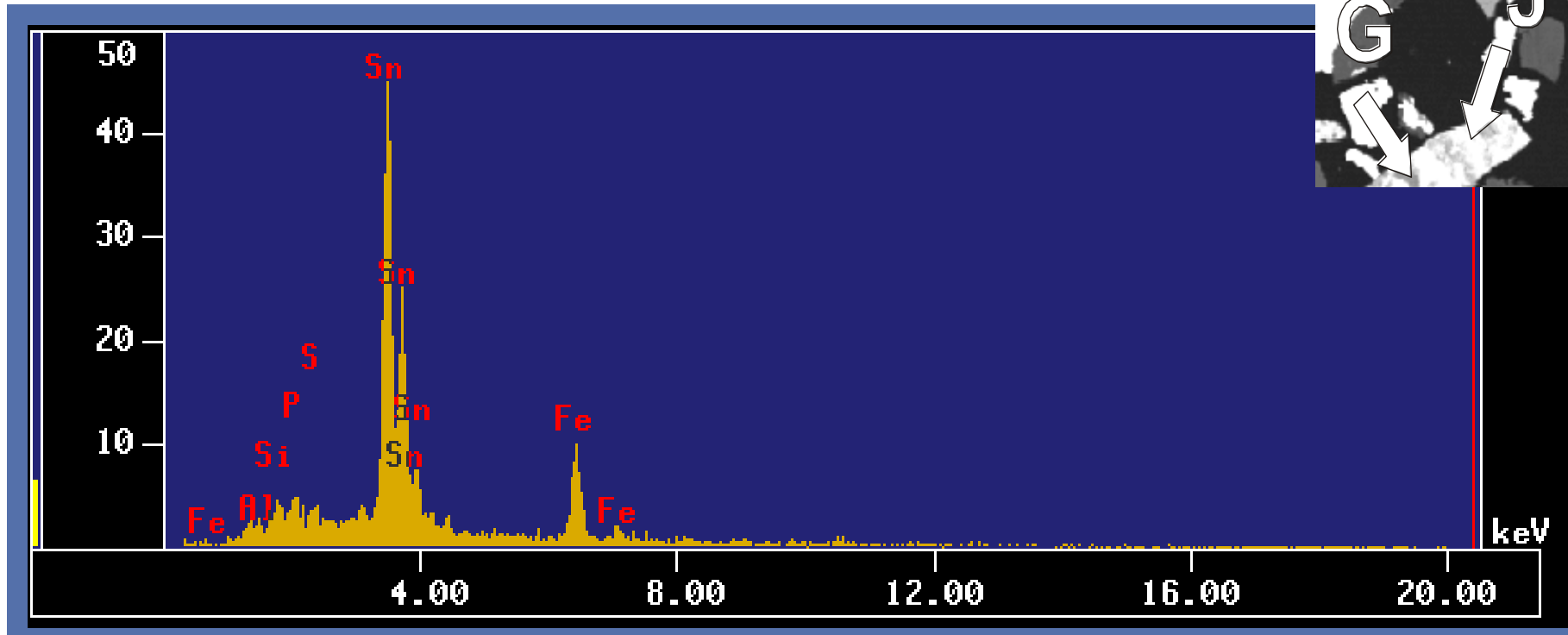
Espectro 10



Especie G

No se identificó la fase mineral.

Espectro 11



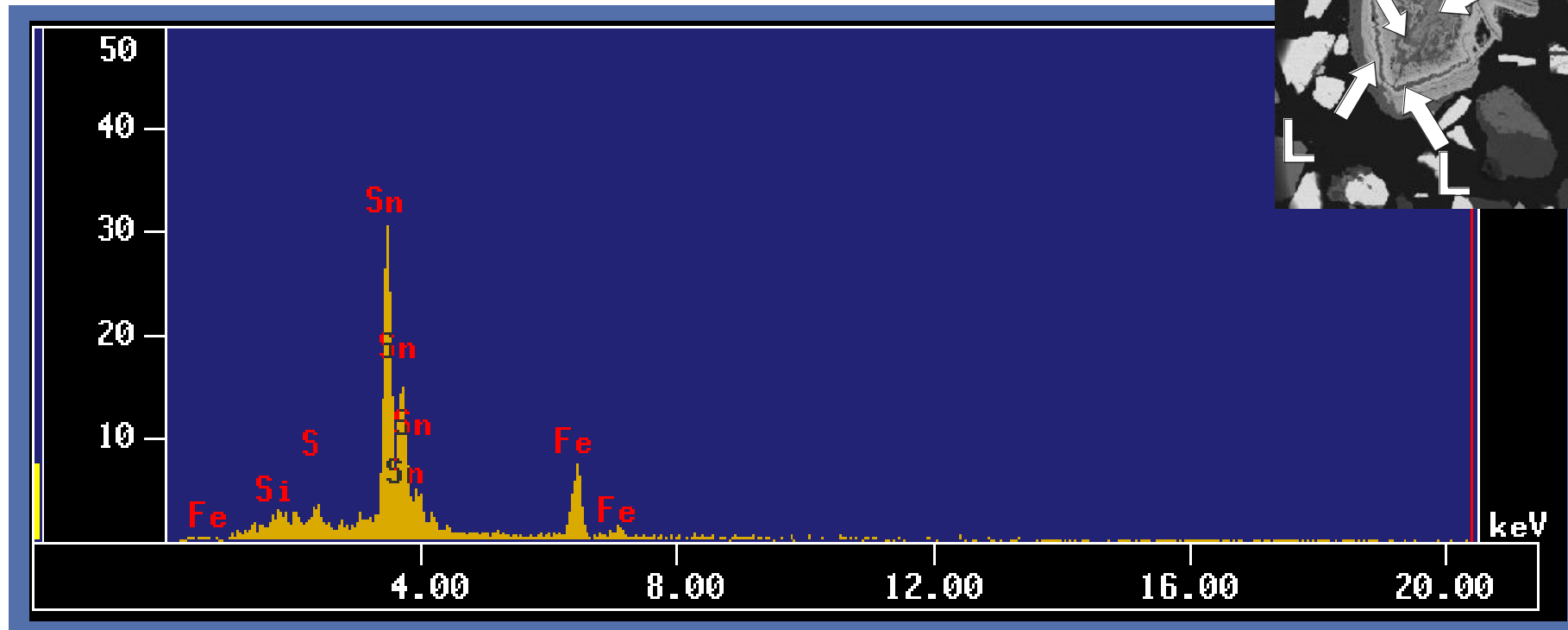
Especie J

No se identificó la fase mineral.

Propuesta:

- Varlamoffita. $(\text{Sn, Fe})(\text{O, OH})_2$

Espectro 12

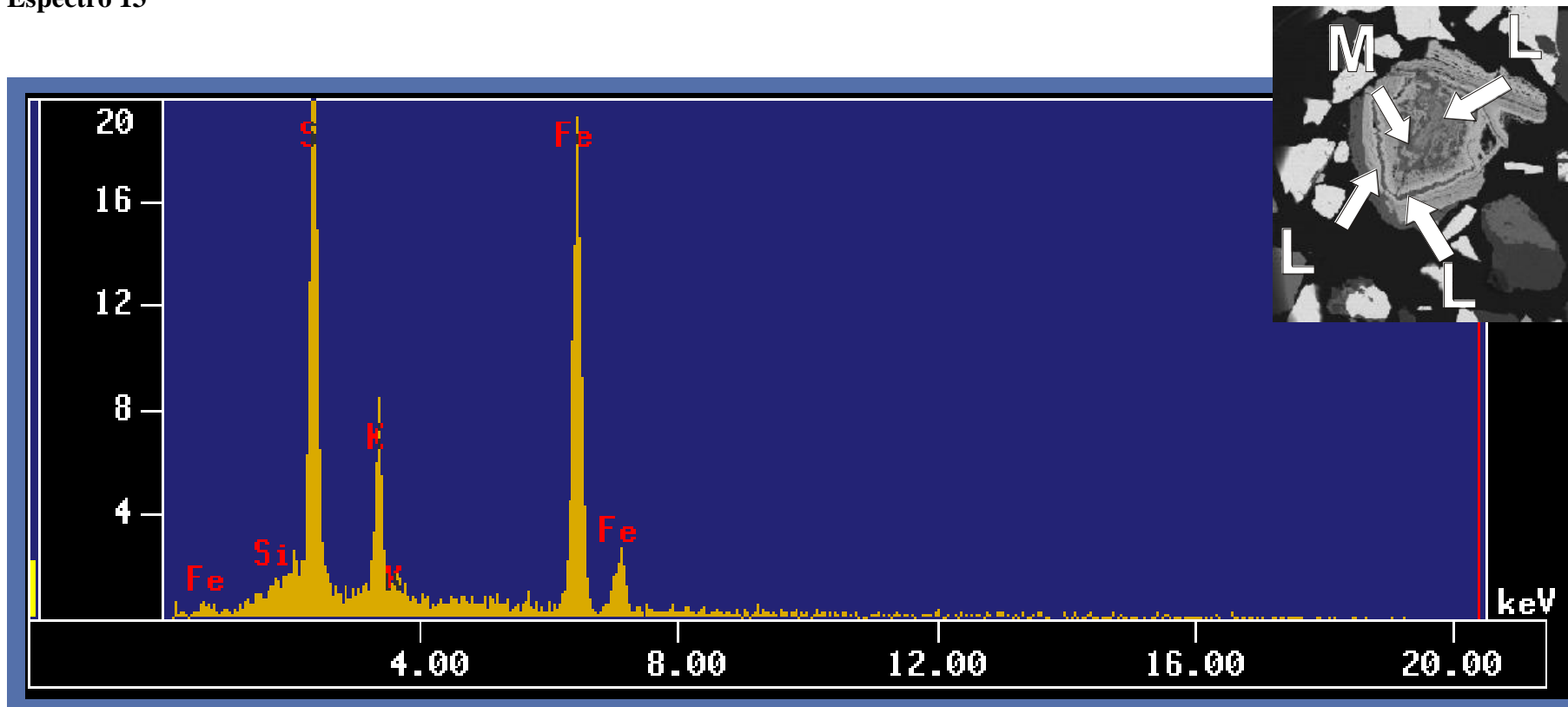


Especie L

Propuestas:

- Taellita rica en estaño. $(\text{Pb},\text{Sn})\text{SnS}_2$.
- Herzenbergita. SnS
- Jeanbandyita rica en hierro. $(\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})\text{Sn}^{4+}(\text{OH})_6$
- Varlamoffita. $(\text{Sn}, \text{Fe})(\text{O}, \text{OH})_2$

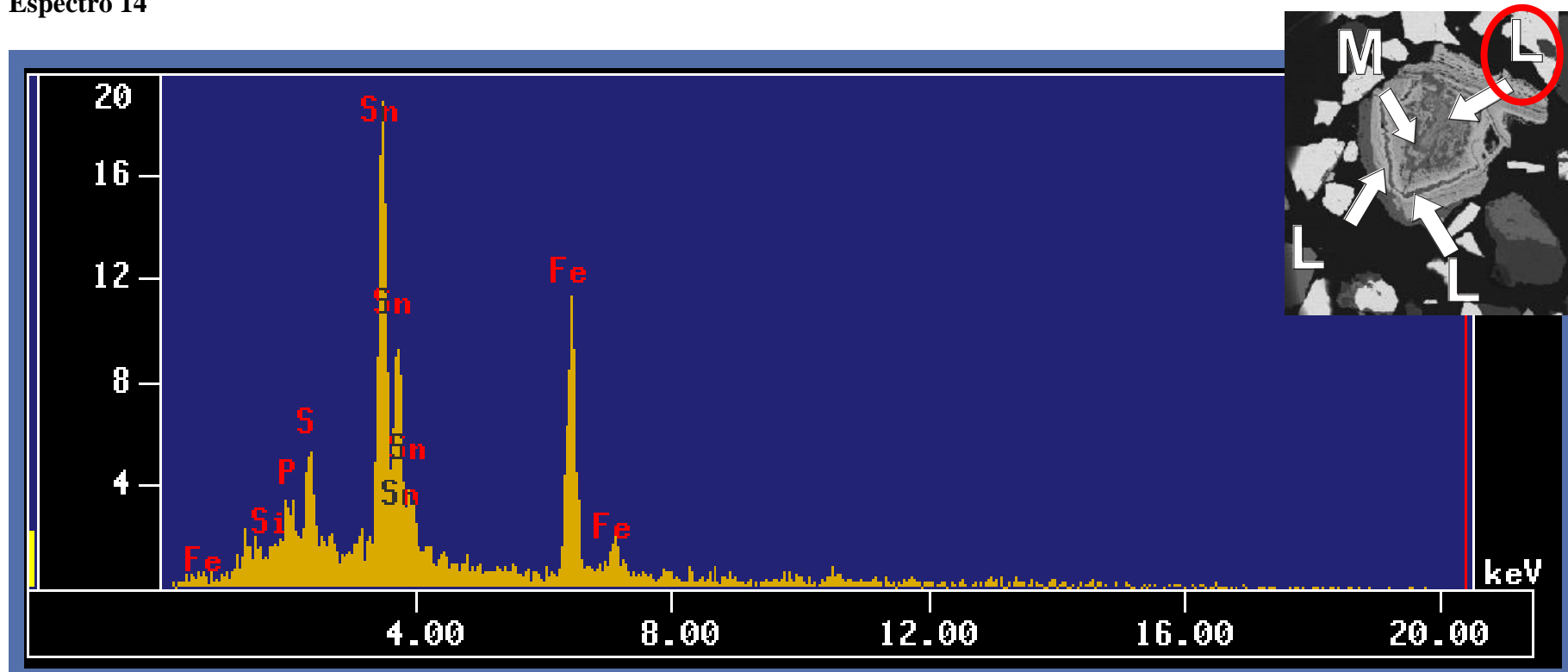
Espectro 13



Especie M

Por el momento no hay propuestas para este compuesto.

Espectro 14

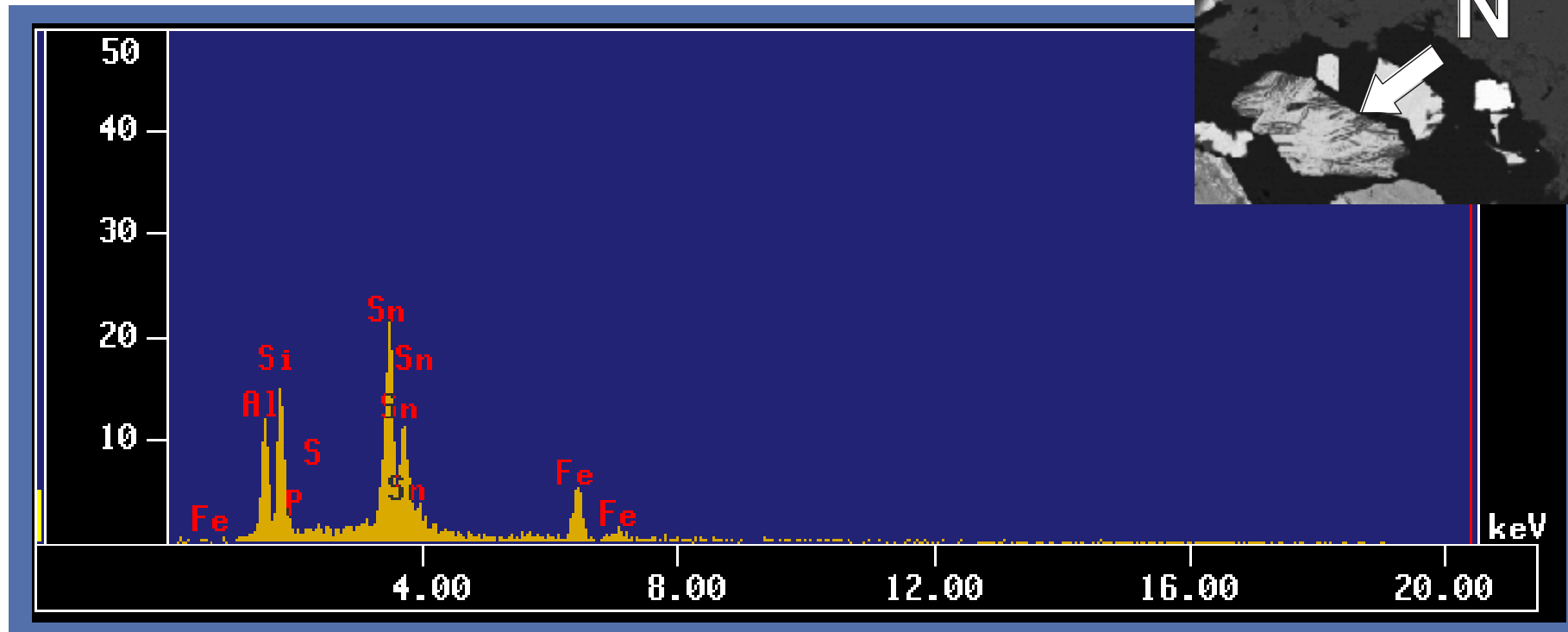


Especie L

Propuestas:

- Taellita rica en estaño. $(\text{Pb},\text{Sn})\text{SnS}_2$.
- Herzenbergita. SnS
- Varlamoffita. $(\text{Sn}, \text{Fe})(\text{O}, \text{OH})_2$
- Jeanbandyita rica en hierro. $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Sn}^{4+}(\text{OH})_6$

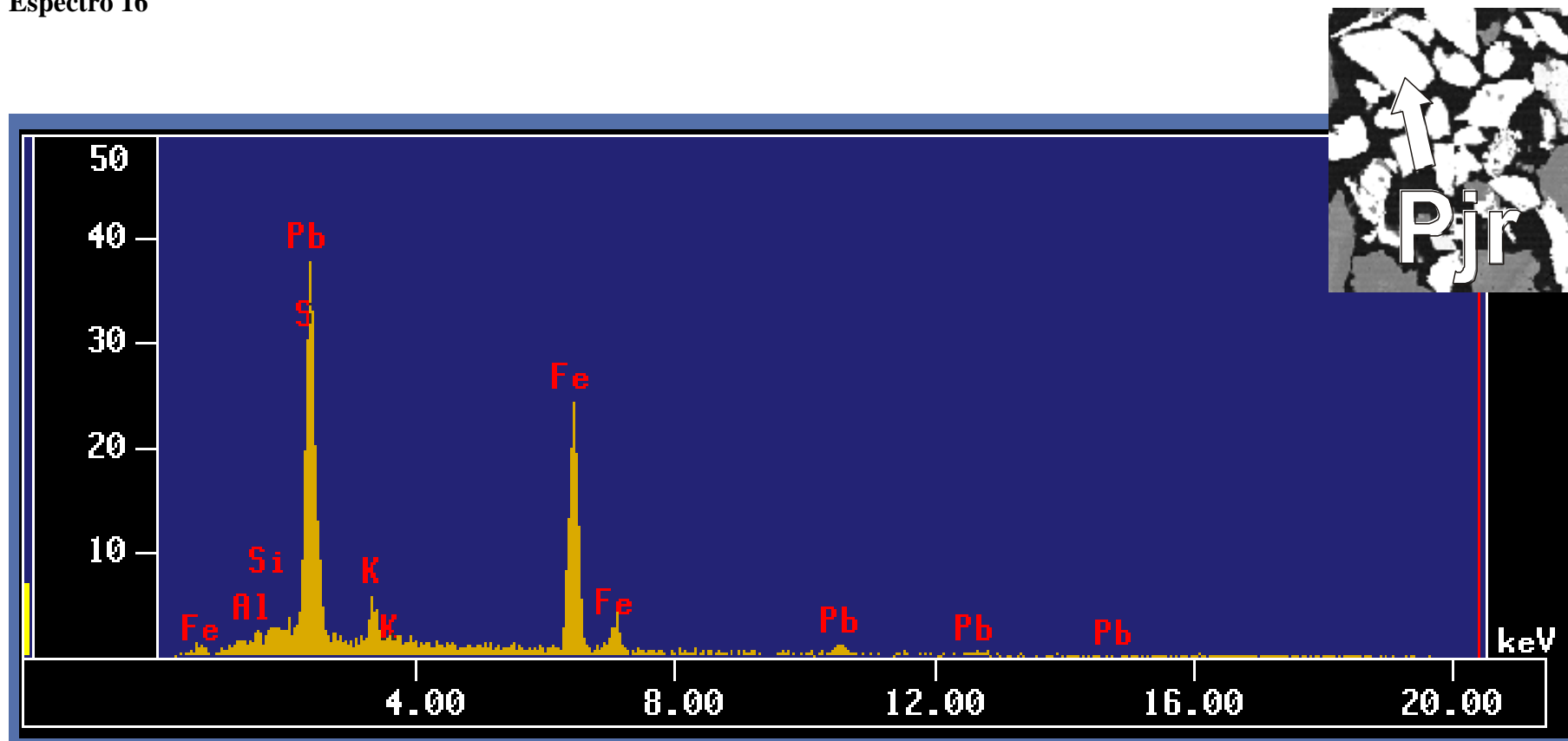
Espectro 15



Posibles minerales:

- Varlamoffita. $(\text{Sn}, \text{Fe})(\text{O}, \text{OH})_2$
- Jeanbandyita rica en hierro. $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Sn}^{4+}(\text{OH})_6$

Espectro 16

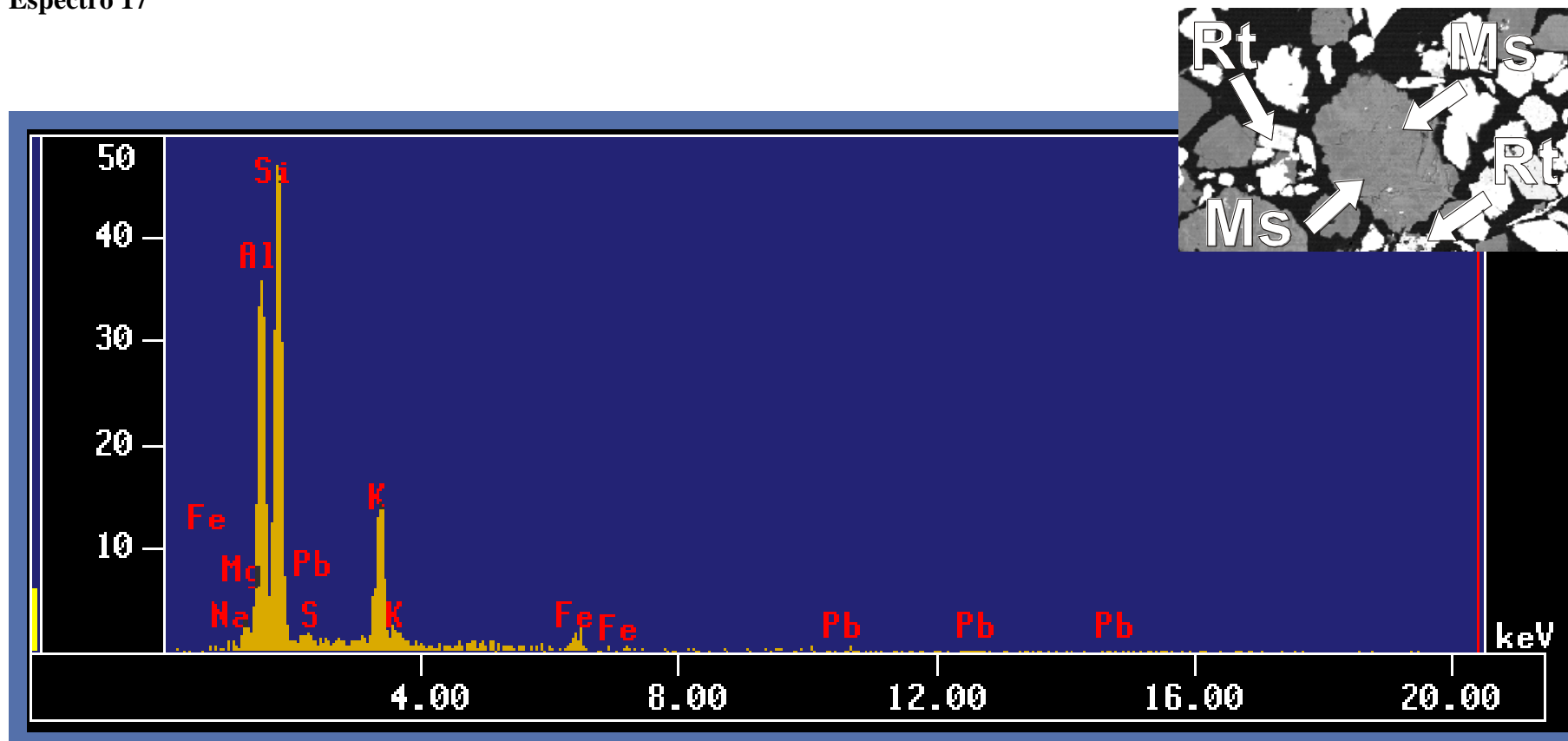


Posible mineral:

Mineral: Plumbojarosita.

Fórmula química: $\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Espectro 17



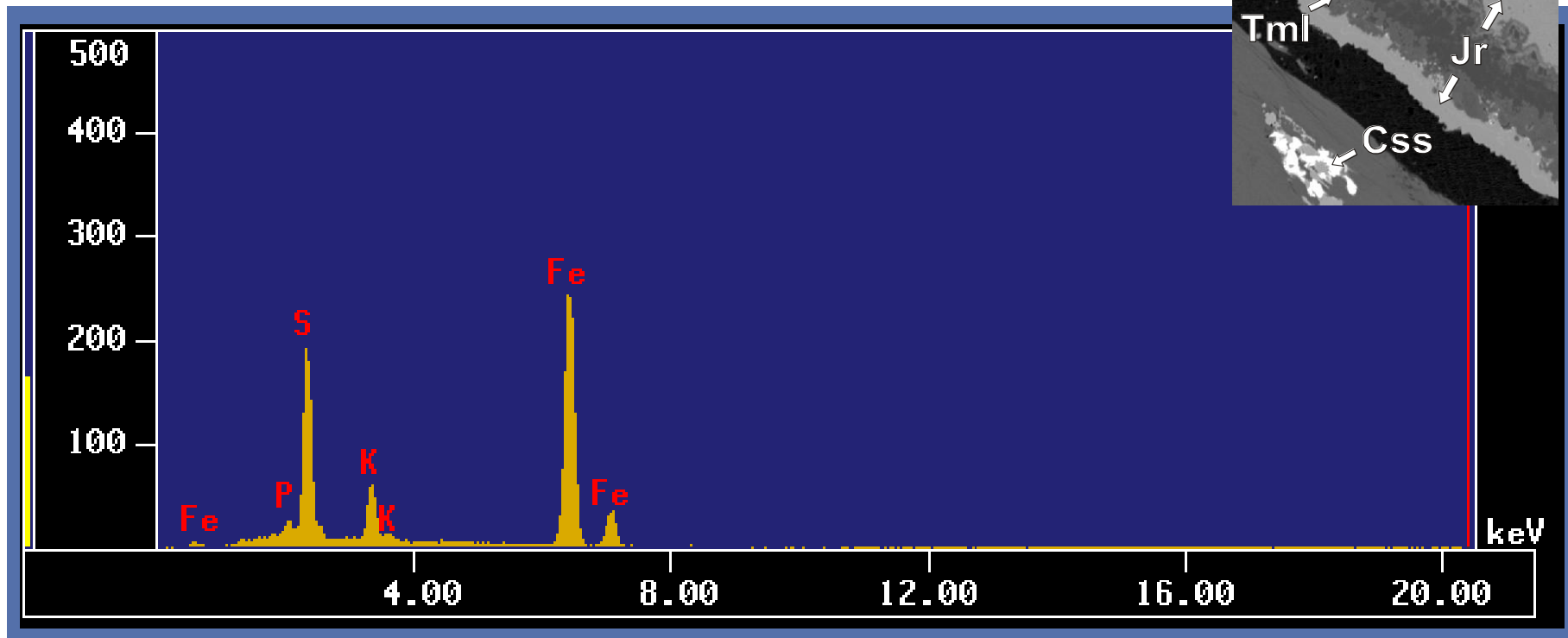
Mineral: Moscovita con muchas impurezas

Fórmula química: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Impurezas que puede tener el mineral: Cr, Li, Fe, V, Mn, Na, Cs, Rb, Ca, Mg

MUESTRA C4-1

Espectro 18

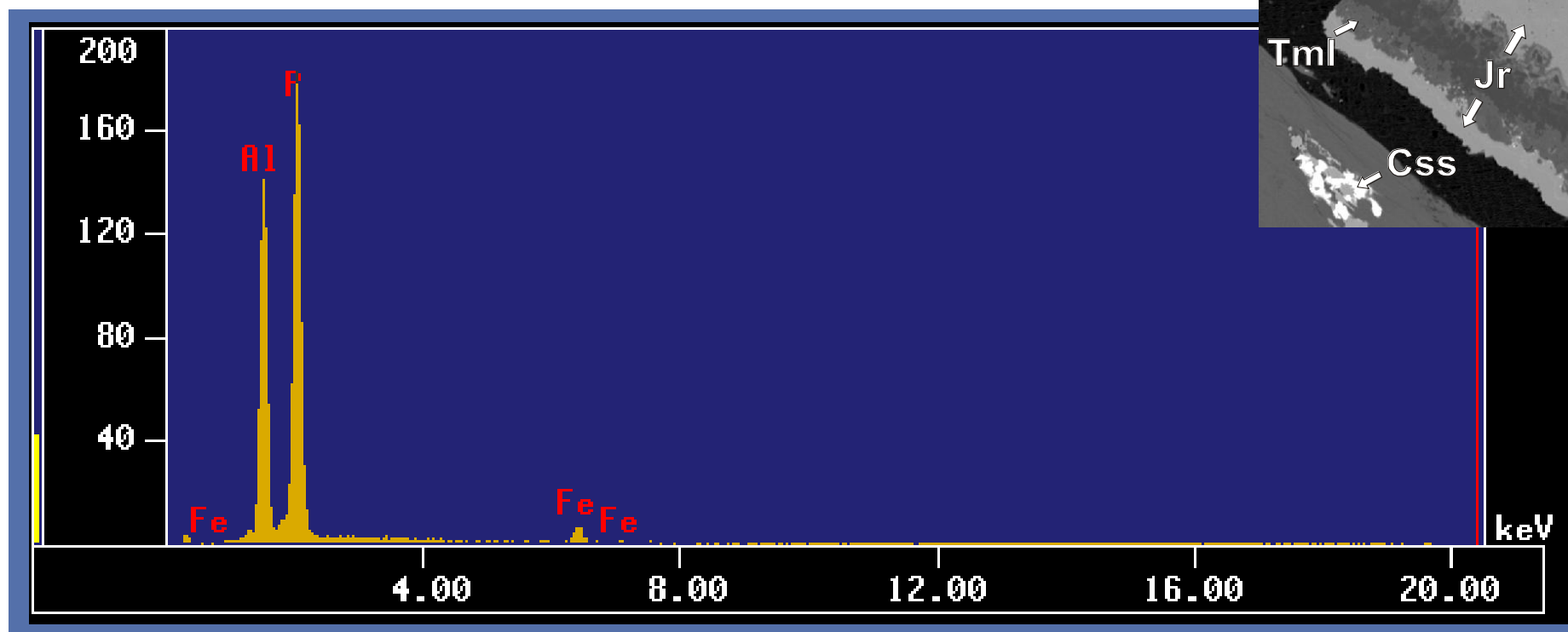


Mineral: Jarosita

Fórmula química: $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Observaciones: alto contenido de Fe

Espectro 19

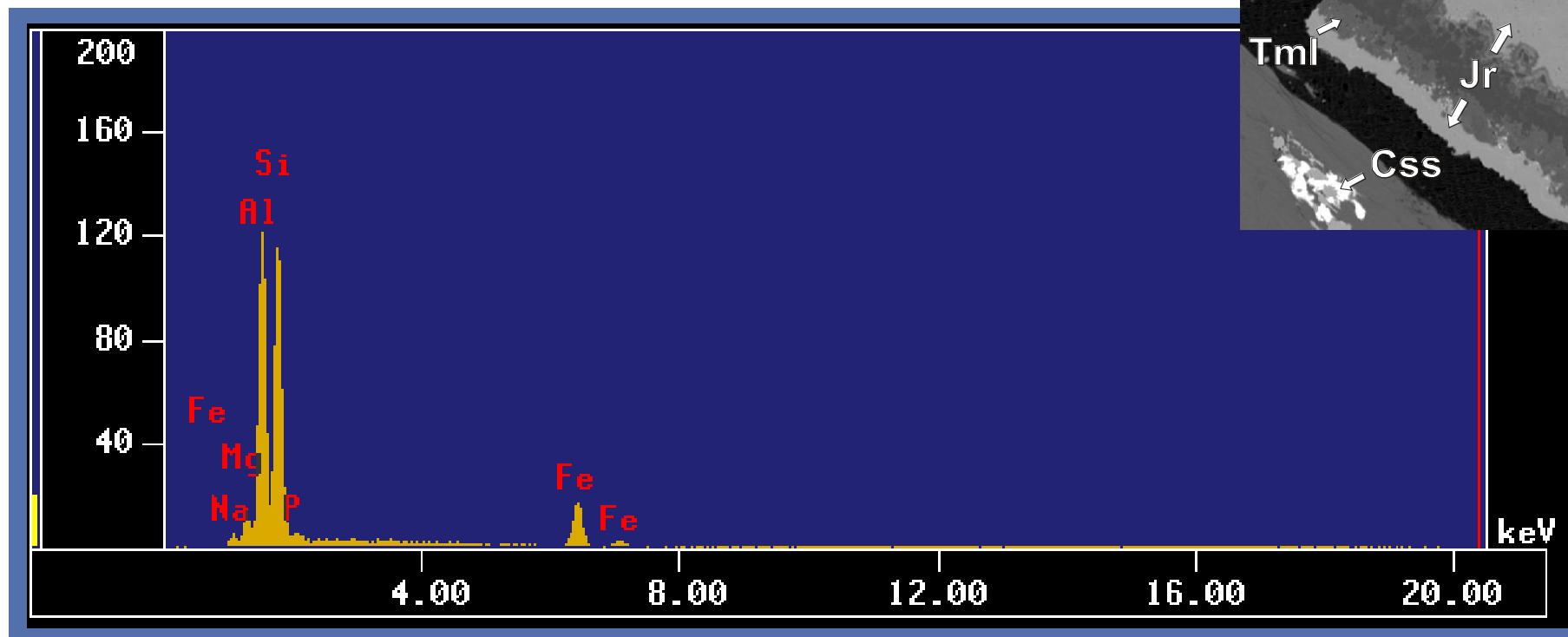


Mineral: Sigloíta

Fórmula química: $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Observaciones: el nombre de este mineral se debe a que fue descubierto en la Mina Siglo Veinte, Llalagua, en la Provincia de Bustillos, Departamento de Potosí, Bolivia.

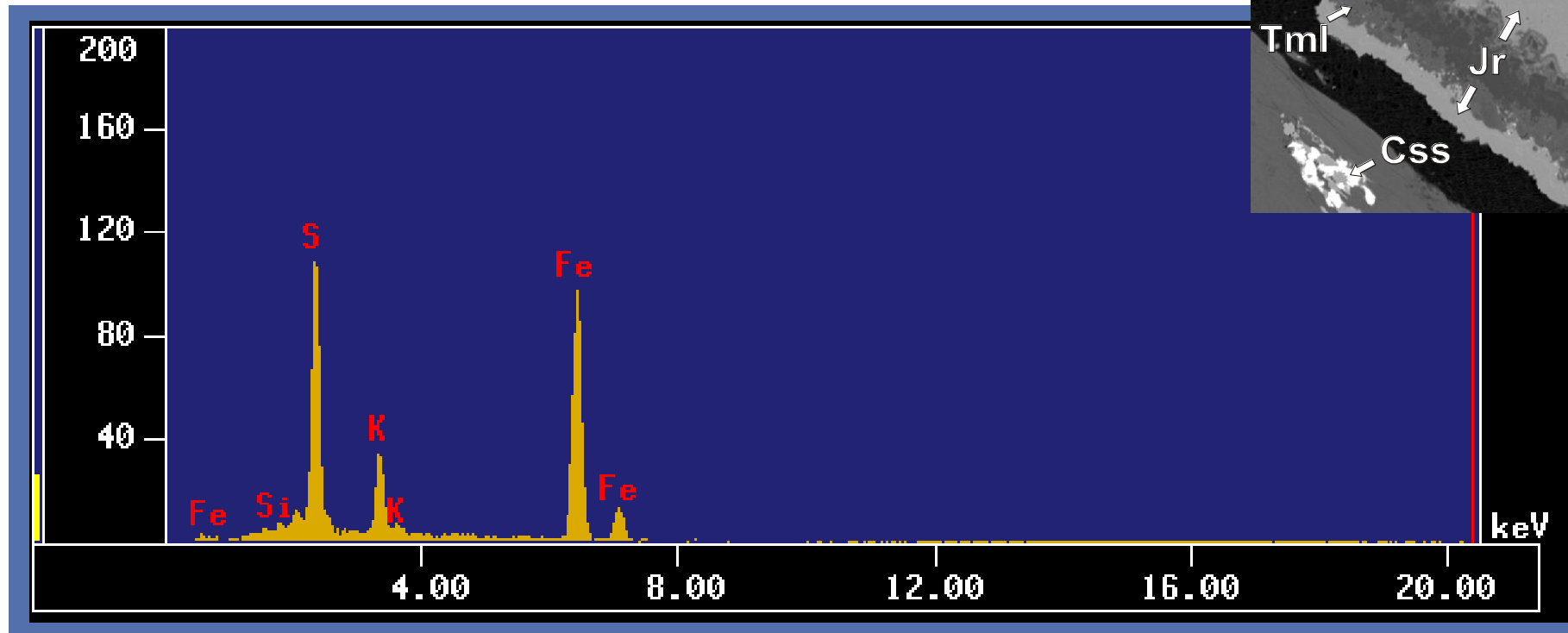
Espectro 20



Mineral: Turmalina

Fórmula química: $\text{NaFe}^{++3}\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$

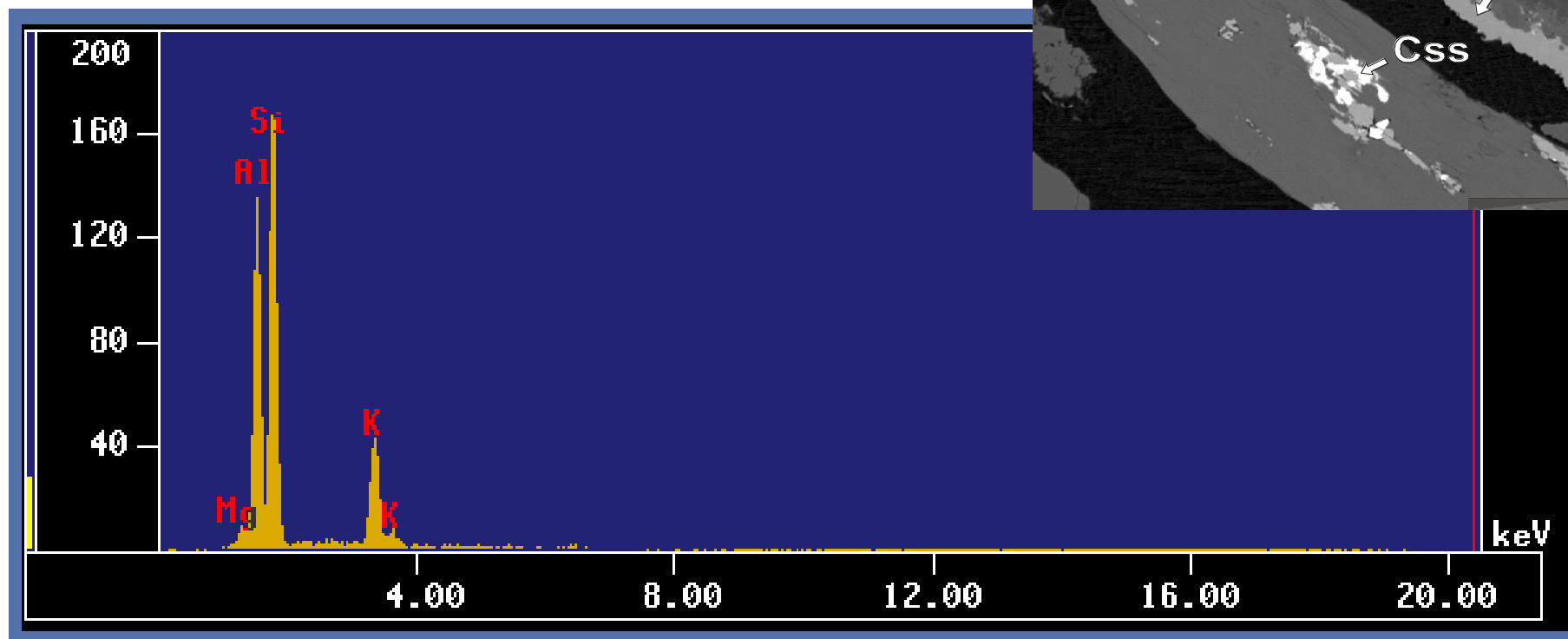
Espectro 21



Mineral: Jarosita

Fórmula química: $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

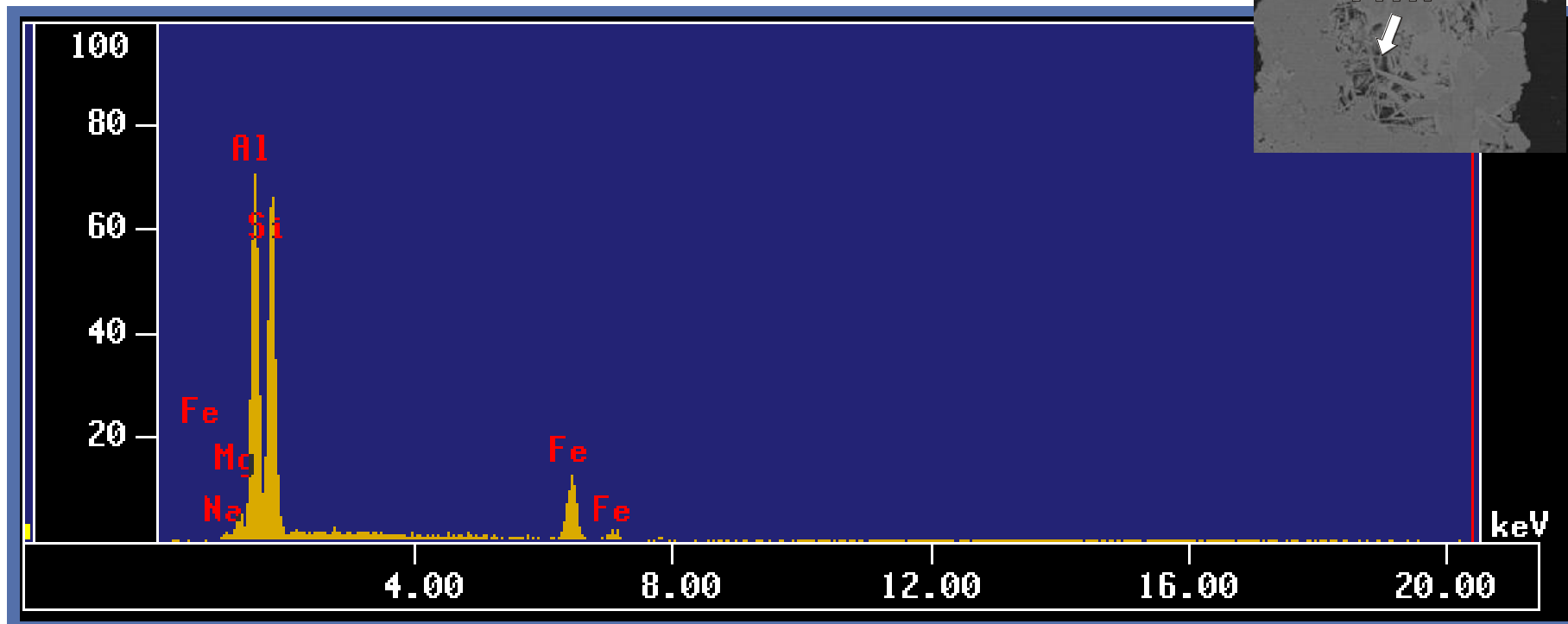
Espectro 22



Mineral: Feldespato potásico
Fórmula química: KAlSi_3O_8

MUESTRA C4-2

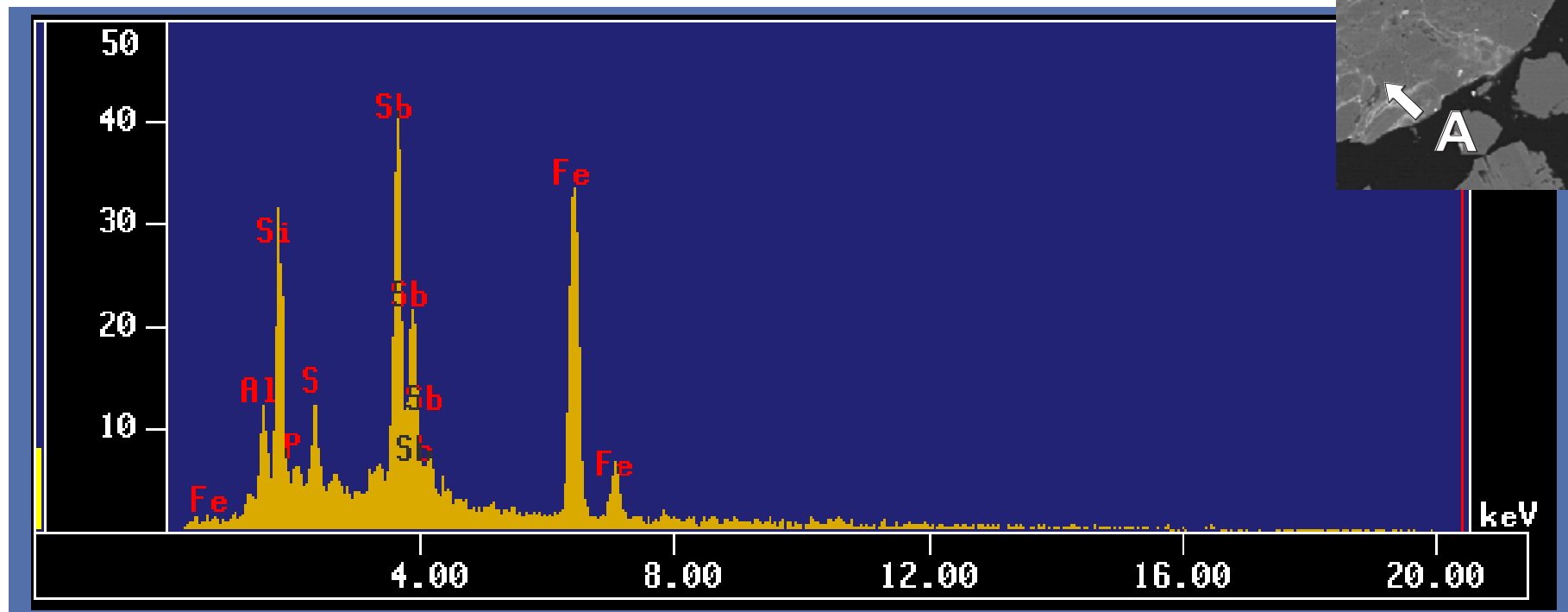
Espectro 23



Mineral: Turmalina

Fórmula química: $\text{NaFe}^{++3}\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$

Espectro 24



Especie A

Mineral propuesto: Franckeita

Fórmula química: $\text{Fe}^{2+}(\text{Pb}, \text{Sn}^{2+})_6 \text{Sn}_2^{4+} \text{Sb}_2 \text{S}_{14}$

Elaborado por:
Nayelli Soto Hernández

Ciudad Universitaria a 19 de septiembre de 2013.



A N E X O 4:

**Límites permisibles para los
constituyentes tóxicos en el extracto
PECT establecidos en la NOM-052-
SEMARNAT-2005**

**LÍMITES PERMISIBLES PARA LOS CONSTITUYENTES TÓXICOS EN EL
EXTRACTO PECT ESTABLECIDOS EN LA NOM-052-SEMARNAT-2005**

TABLA 2

LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES PARA LOS CONSTITUYENTES TOXICOS EN EL EXTRACTO PECT

No. CAS¹	Contaminante	LMP² (mg/L)
CONSTITUYENTES INORGANICOS (METALES)		
7440-38-2	Arsénico	5.0
7440-39-3	Bario	100.0
7440-43-9	Cadmio	1.0
7440-47-3	Cromo	5.0
7439-97-6	Mercurio	0.2
7440-22-4	Plata	5.0
7439-92-1	Plomo	5.0
7782-49-2	Selenio	1.0

¹ No. CAS: Número del Chemical Abstracts Service (Servicio de Resúmenes Químicos)

² LMP: Límite Máximo Permissible