



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Manresa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Caracterización física y mineralógica de las colas de Llallagua Bolivia, para el aprovechamiento de Sn y tierras raras

Autor: Miquel Sendrós Gàlvez

Tutora: Dra. María Pura Alfonso Abella

EPSEM

Manresa, 6 de julio 2021

Índice

Agradecimientos	4
Resumen	5
Abstract	6
Introducción	7
Objetivos	9
Antecedentes	9
Situación geográfica	10
Geología	12
Geología Regional	12
Geología Local	13
Minería	14
Minería Regional	14
Mineria Local	15
Muestreo	17
Desmontes	17
Métodos analíticos	18
Granulometría	18
Análisis químico	18
Difracción de rayos X	19
Microscopía Óptica	19
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	20
Análisis de liberación mineral (MLA)	20
Resultados	21
Caracterización de los desmontes	21
Riolita	21
Riodacita	22
Grauvaca	24
Caracterización de las arenas, lamas colas y concentrado	25
Granulometría	25
Composición química	27
Mineralogía	30
Análisis de liberación mineral	34
Casiterita	34
Monacita	37

Xenotima	38
Florencita	38
Tamaño de liberación de las menas del concentrado	39
Discusión	40
Análisis económico de la producción de la planta de Catavi	40
Separación de tierras raras en el concentrado	41
Posibles formas de separacion de tierras raras	42
Conclusiones	43
Bibliografía	44

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a la profesora de la EPSEM María Pura Alfonso Abella por su ayuda como tutora y directora a la hora de realizar este trabajo, también al profesor Hernan Sudzuki, actualmente de la Universidad de Cantabria, al profesor Miguel Ruiz de la Universidad técnica de Oruro UTO por su continuo respaldo durante la realización de este trabajo. También al profesor Rubén Néstor Zambrana, que nos ayudado a la realización del muestreo.

También estoy muy agradecido al Centre de Cooperació i Desenvolupament (CCD), y a todos sus miembros, ya que gracias a ellos he podido ir a Bolivia para realizar ensayos in situ y recoger muestras para la realización de este trabajo.

A Maite García Vallès de la Universitat de Barcelona por su colaboración en las tareas analíticas.

Finalmente, mis compañeros miembros de la ONG Minería para el Desarrollo, especialmente a Arnau Martínez y Roger Gaona.

Resumen

La mina Siglo XX se encuentra en la localidad de Llallagua, siendo considerado a principios del siglo pasado como el depósito de estaño más grande del mundo. Esta mineralización de estaño forma parte del cinturón de estaño central Andino en el este de la cordillera de los Andes.

En este trabajo se caracterizó química y mineralógicamente el material de alimentación, concentrado y las colas de la planta de procesamiento de Llallagua-Catavi para valorar la posibilidad de un mejor aprovechamiento del estalo de estos recursos al igual que algún otro subproducto que pudiera presentarse con el fin de mejorar la producción de la explotación.

Las técnicas utilizadas han sido fundamentalmente el análisis químico y caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y mineralogía cuantitativa automatizada (MLA).

El material que entra a la planta son principalmente las colas de un procesamiento anterior y se divide en arenas o lamas finas. También se incluyen los desmontes, que es el material estéril extraído durante la explotación para llegar a la mineralización.

El concentrado de este material contiene un 57,41% de casiterita. Además, presenta un 1,61% de monacita, que es importante ya que aparte de ser un mineral de gran importancia económica, las tierras raras son un material muy importante a nivel estratégico. Principalmente la casiterita se encuentra liberada en un 57,6% aunque también se puede encontrar en asociaciones binarias principalmente con cuarzo, turmalina y moscovita, el total de liberada y asociación binaria constituyen el 90%. Respecto a la monacita, la mayoría se encuentra liberada cerca del 57,5% y la asociación binaria está principalmente en contacto con los mismos minerales que la casiterita.

Respecto a las colas finales, los materiales más abundantes son el cuarzo, la moscovita y la turmalina, también hay una cantidad de 2400ppm de estaño lo que representa que se arrojan alrededor del 13,75% del estaño de la alimentación, y finalmente la cantidad de monacita en las colas es muy pequeña, de 170,5ppm.

En el caso de la eficiencia de la planta de tratamiento se pierden anualmente cerca de 40 toneladas de estaño lo que representa un total de 1,1 millones de euros anuales. Es decir, que por cada 1% que se reduzcan estas pérdidas se incrementarían los ingresos en 80.000 euros anuales.

En el momento de reaprovechar las tierras raras lo mejor es separar el óxido de neodimio, ya que es un elemento con un alto valor económico que reportaría unos ingresos extras a la empresa de 3 millones de euros.

Abstract

The Siglo XX mine is located in the town of Llallagua. At the beginning of the last century it was considered the largest tin deposit in the world. This tin mineralization is part of the central Andean tin belt in the eastern Andes.

In this work, the feed material, concentrate and the tailings of the Llallagua-Catavi processing plant were chemically and mineralogically characterized to assess the possibility of a better recovery of tin, as well as any other by-product that could contain in order to improve the production of the exploitation.

The techniques used have been chemical analysis and mineralogical characterization by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and automated quantitative mineralogy (MLA).

The main material that feeds the plant is the tailings from a previous processing, which consists of sands or limes. It also includes dumps, which is the sterile material extracted during exploitation to reach mineralization.

The concentrate of this material contains 57.41% of cassiterite. In addition, there is 1.61% monazite, which is important because it is a mineral of great economic importance and rare earths are a very important material at the strategic level. Cassiterite is mainly liberated in 57.6% although it can also be found in binary associations mainly with quartz, tourmaline and muscovite. The total liberated and binary association constitute 90%. Regarding monazite, about 57.5% is liberated and the binary association is mainly in contact with the same minerals as cassiterite.

Regarding the final tailings, the most abundant materials are quartz, muscovite and tourmaline, there are also a 2400ppm of tin, which represents that around 13.75% of the tin from the feed is lost. Finally, the content of monazite in the tailings is very small, just 170.5ppm.

In reference to the efficiency of the treatment plant, about 40 tons of tin are lost annually, which represents a total of 1.1 million euros per year. In other words, for every 1% these losses are reduced, income will increase by 80,000 euros per year.

Finally, to reuse rare earths the best will be to separate the neodymium oxide, because it is an element with a high economic value that will generate extra income for the company valued at 3 million euros.

Introducción

La mina Siglo XX, ubicada en Llallagua (Bolivia) es una de las mayores explotaciones de Casiterita a nivel mundial. Esta mina, también llamada la Salvadora, fue considerada la mina de estaño más rica del mundo en el siglo pasado. La producción de Llallagua ha llegado a alcanzar más de 500000 toneladas desde que se abrió a gran escala, a principios del siglo XX, hasta los años 1930 (Ahlfeld, 1936).

Actualmente las actividades mineras de Llallagua representan un aporte importante a la economía boliviana. Principalmente operan a través de cooperativas mineras, siendo la más importante la cooperativa Catavi Siglo XX, estas operan desde 1986. Alrededor del 38% de la población de la zona se dedica exclusivamente a la extracción minera.

Actualmente Bolivia ocupa en quinto lugar en cuanto a producción de estaño, detrás de China, Indonesia, Birmania y Perú. Los últimos años ha producida alrededor de 17.000 t/año, siendo en 2020 13.000 tm (Figura 1). Cuenta con un 9% de las reservas mundiales de Sn (USGS, 2021).

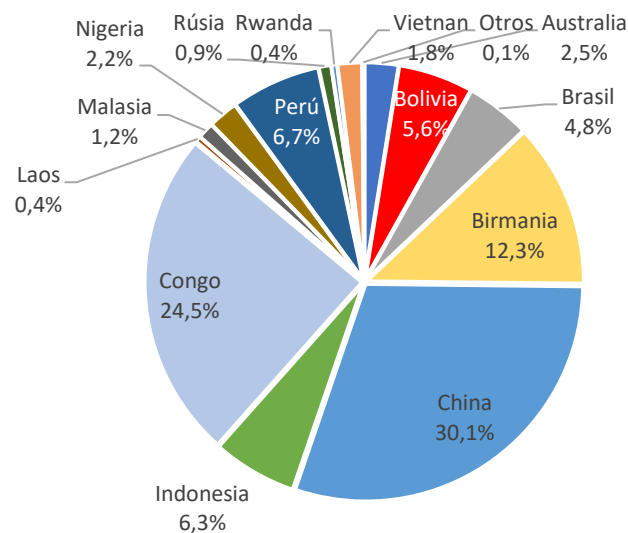


Figura 1. Porcentaje mundial en la producción de estaño en 2020 (datos de USGS, 2021).

El precio del estaño está adquiriendo valores muy elevados, lo que hace que la minería del mismo sea cada vez más importante. En la primera mitad de 2021, el precio del estaño se disparó a máximos históricos paso de 17.295 € a 26.058 € estamos hablando de un incremento del 52%, este aumento se produjo ya que la pandemia retrasó las exportaciones de este mineral desde Sudamérica y redujo las exportaciones de este metal desde Indonesia, se prevé que a principios de 2022 el precio del estaño se reduzca y se establezca en 19.366 € por tonelada un 35% menos del precio actual (<https://www.rankia.com/blog/metales-preciosos/5063785-precio-estano-dispara-medida-que-aumenta-demanda>).

El depósito de Llallagua es una mineralización de tipo pórfido, en la cual la casiterita es la mena de estaño y se encuentra diseminada y en un conjunto de vetas y vetillas anastomosadas. También hay que tener en cuenta que una parte muy importante de las reservas de estaño de Llallagua se halla en los desmontes y colas de procesamiento procedentes de la minería de Llallagua, donde se encuentran alrededor de 20,7 millones de toneladas con un promedio de 0,3% de estaño (Alfonso et al., 2019). Estos residuos

están siendo reprocesados pero en las nuevas colas generadas todavía hay leyes significativas de estaño. Esto convierte a esta zona minera en un ejemplo claro de la falta de sostenibilidad. Se ha gastado una gran cantidad de energía para explotar el estaño de estas minas y el resultado ha sido un aprovechamiento muy bajo. Los costes ambientales derivados de la generación y manipulación de cantidades tan elevadas de materiales no se ven recompensados por la producción.

En la actualidad hay una gran consciencia de que la minería se ha aplicado de una manera poco eficiente y produciendo una gran contaminación ambiental. Se considera que eso debe acabarse y que esta actividad se debe realizar de una manera sostenible. Para que la industria minera se pueda considerar como sostenible se deben tener en cuenta varios factores (Figura 2). Uno de ellos es el aprovechamiento óptimo de los recursos minerales, ya que estos son no renovables, por lo tanto, demos aprovechar lo más posible, la conservación de los recursos es el principio principal en minería.



Figura 2. Principios de la minería sostenible según Laurence (2011).

Otro principio es la protección de la demanda ya que sin demanda esta no existiría. Otro factor se trataría de la seguridad operacional, ya que la minería es una de las profesiones donde muchos trabajadores están sometidos a condiciones complicadas y por eso se les ha de asegurar un mínimo de seguridad.

Otro punto es la reducción de la afectación de la minera en el medio ambiente ya sea con restauraciones del medio una vez finalizada la explotación o reduciendo la contaminación atmosférica o ambiental de la zona durante su extracción. La adopción de prácticas de manejo apropiadas en los sitios mineros es obligatoria y cualquier fallo en su implementación será seguida por complicaciones a largo plazo como el drenaje ácido de minas.

Finalmente con el cumplimiento de estos principios se mejoraría la aceptabilidad de la opinión pública ya que la minera se enfrenta a oposición popular y de grupos ambientalistas (Oyarzun et al., 2011). Desde el punto de vista de la sostenibilidad una mina debe tener licencia social para operar (Laurence, 2011).

Otro aspecto que hace interesante el estudio de la caracterización química y mineralógica de los materiales de Llalagua es que aquí se encuentran abundantes minerales con tierras raras, principalmente monacita (Betkowski et al. 2017). Los elementos del grupo de las tierras raras se consideran una materia prima mineral esencial en un futuro, para desarrollar las tecnologías limpias. La gran dependencia de

la China para la obtención de estos elementos, hace que sea necesario explotar como subproducto los relaves después del procesamiento de arenas con casiterita que puedan contener una alta concentración en tierras raras (Zglinicki et al., 2020).

Objetivos

La finalidad de este trabajo es realizar un estudio mineralógico que permita valorar el grado de aprovechamiento de las menas procesadas en la planta de procesamiento de Llallagua-Catavi y valorar mejoras en este aprovechamiento mediante un estudio de la mineralogía de procesamiento. La finalidad es que este estudio sirva de referencia para mejorar el sistema de procesamiento actual por uno más eficiente, es decir, valorar técnicas con las cuales se pueda recuperar más cantidad, con mejores leyes en el concentrado y de una forma más limpia para el medio ambiente.

Para conseguir este fin los objetivos específicos planteados son los siguientes:

- Realizar un muestreo de los materiales de alimentación, concentrado y colas del procesamiento.
- Efectuar análisis químicos de los diferentes materiales muestreados en la planta de Catavi para valorar las pérdidas del Sn.
- Determinar, a través de los análisis químicos si, además del estaño, existen otros metales susceptibles de aprovechamiento como subproducto.
- Ejecutar un estudio de la mineralogía de procesamiento.
- Hacer una estimación de las pérdidas que se producen debido a la falta de un aprovechamiento óptimo en la planta.

Antecedentes

Existen diversos estudios geológicos que abordan el yacimiento de Llallagua. Los primeros datan de los años 30 y en ellos se describe la geología del depósito, así como su mineralogía, incluso Turneure (1935) describe la secuencia de cristalización de los minerales que forman el depósito.

Posteriormente los estudios se detallan en Grant et al (1979, 1980). Sillitoe (1975) definió este depósito como de tipo pórfido.

Algunos estudios recientes hacen referencia a la monacita, especialmente utilizada para realización de geocronología del depósito (Kempe et al., 2008; Betkowski et al., 2017). La formación de la mineralización de los minerales con una concentración de tierras raras en el yacimiento Llallagua. Primaria ígnea en el pórfido alterado se encuentra monacita junto a monacita, xenotima y fluorapatito coexisten con la casiterita dentro de la vena hidrotermal. La monacita ígnea es muy rica en Th por el contrario la monacita hidrotermal se caracteriza por su baja concentración en Th (Betkowski et al., 2017).

La monacita del yacimiento de Llallagua se caracteriza por tener un contenido bajo en elementos radiogénicos. La formación del mineral ha sido a partir de la precipitación directa de fluidos hidrotermales. Esta monacita tiene una cantidad más alta de uranio que de torio, es muy rica en europio y tiene una *zonificación oscilatoria* controlada por una interacción alta en tierras raras, pero baja en fósforo, calcio, sílice y yodo (Catlos & Miller, 2017)

Para que los residuos originados durante la actividad minera no originen una elevada contaminación ambiental, una de las soluciones que se puede llegar a implementar es

la de utilizar los residuos como materias primas para la fabricación de vidrio (Arancibia et al., 2013).

La contaminación producida por las emisiones de la planta de procesamiento de Catavi ha sido presentada por Romero et al. (2014). En este trabajo se indican las altas emisiones de arsénico, pero que, sin embargo, a pesar de las concentraciones totales relativamente altas de Sn, As y Pb en las colas fuertemente oxidadas de Llallagua, los lixiviados ácidos presentan bajas concentraciones disueltas de estos elementos tóxicos, ya que han sido naturalmente atenuados. La casiterita que contiene Fe, altamente insoluble y resistente a la intemperie, es la principal fase sólida que controla la movilidad de Sn y As. Además, la jarosita también puede estar contribuyendo a la baja movilidad de As en el sitio de estudio. Asimismo, la formación de plumbojarosita fijaría el Pb de los residuos.

En lo que hace referencia a procesamiento mineral no existen publicaciones relacionadas con la mineralización de Llallagua, aunque si diversos informes y trabajos finales de máster. Respecto a trabajos finales de carrera o de máster, han sido varios los que se han centrado en Llallagua.

Zambrana (2010) realiza una valoración ambiental de la contaminación producida por el vertido de las aguas y residuos del procesamiento en la planta de Catavi. Además, determina que en las colas de la mina se ha determinado que aún se puede encontrar un porcentaje de estaño. Además, en estos residuos se hallan materiales sulfurosos cosa que provoca una contaminación cuando se depositan estas colas en el río.

Ruiz (2011) realiza una caracterización de la resistencia de las rocas presentes en los residuos de la mina de Llallagua y de su planta de procesamiento. Indica que en los desmontes de la mina siglo XX se puede encontrar 4 tipos de rocas diferentes: Riolita, Dacita, Grauvaca y lo que él denomina roca de Veta, que se trata del cuarzo que rellena las vetas que contienen casiterita. El objetivo de este estudio fue el de conocer las características de rotura de estos materiales, necesarias para valorar el sistema de molienda a emplear en el procesamiento.

Freixas (2014) realiza una estimación del volumen de los distintos tipos de residuos de Llallagua. Determina que la ley del mineral varía según la profundidad. En la parte inferior van desde hasta más de 0,8 mientras que en la parte superior están entre 0,20 y 0,6. El volumen total de escombreras de arenas es de 11,373,692 m³ en los cuales se encuentran 2.660.374,61 toneladas de estaño recuperable.

Soto (2014) presenta un estudio mineralógico de los residuos de la mina de Llallagua y discute aspectos ambientales y económicos.

Gavilán (2017) realiza un estudio sobre el papel de las cooperativas en la minería artesanal del estaño en Bolivia, basado principalmente en la experiencia adquirida en Llallagua.

Situación geográfica

La Mina siglo XX se halla en las proximidades de la ciudad de Llallagua, en Bolivia y de Catavi, población contigua a Llallagua y localizada también en el municipio de Llallagua. Aunque ambas se encuentran en el departamento de Potosí, la gran ciudad más

cercana es Oruro, situada a 95 Km de distancia, en cambio a la ciudad de Potosí hay 248 km.

Llallagua se encuentra en el altiplano boliviano, a una altitud media de 3900 m. sobre el nivel del mar. Las características climáticas de esta zona son las de la llamada Puna, o meseta de alta montaña, que es típica de la cordillera andina. Su clima es el de alta montaña, presenta grandes variaciones de temperatura entre el día y la noche y suaves variaciones a lo largo del año, siendo la temperatura media de unos 9 °C. es una zona árida, con precipitaciones durante unos 6 meses al año, de diciembre a abril.

Llallagua cuenta con una población de 40865 habitantes y Catavi de 3800 habitantes, la mayoría de los cuales viven directa o indirectamente de la minería.

Las instalaciones mineras en esta zona se concretan en tres tipos (Figuras 3 y 4).

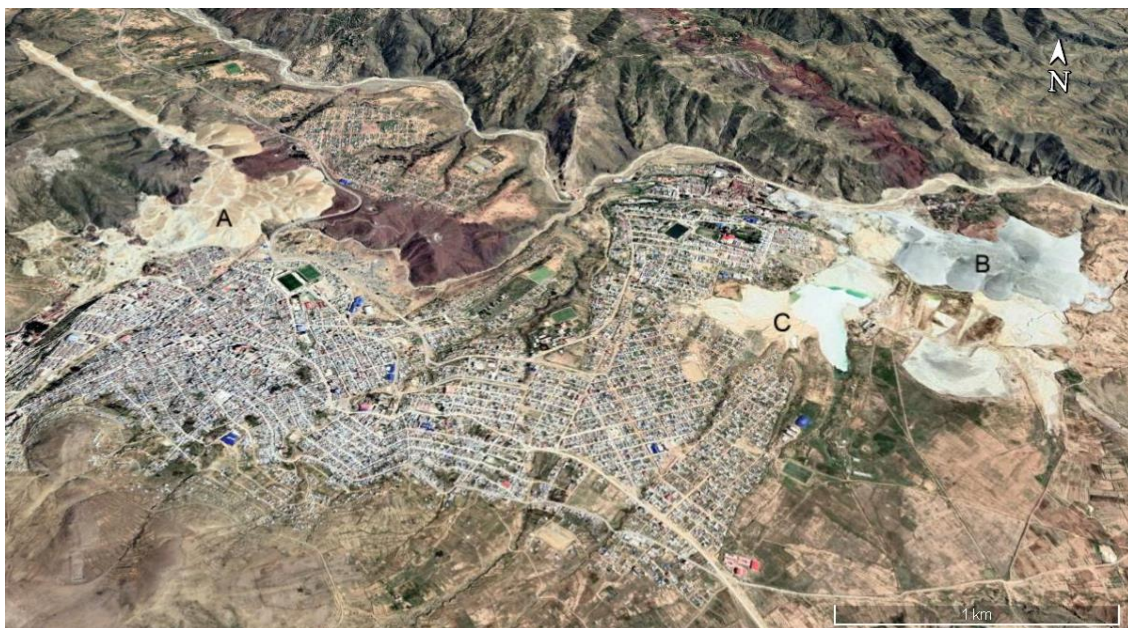


Figura 3. Imagen de satélite donde se observan las escombreras y colas de la mina de Llallagua. En la parte inferior se presentan las imágenes de las zonas A, desmontes, B, colas arenas y C, colas finas.

1. La mina La Salvadora, o mina Siglo XX, es una mina subterránea de gran extensión debajo de la superficie y varios niveles. Encima de la mina de forma superficial se encuentran los desmontes de la mina.
2. Las grandes escombreras formadas por desmontes resultantes de la eliminación del material estéril para llegar a la zona mineralizada; las arenas y materiales finos procedentes del procesamiento del material que llega a planta para obtener el concentrado.
3. La planta de tratamiento ubicada en Catavi. Alrededor de esta planta se encuentran los desmontes. La planta de tratamiento de la mina se encuentra en Catavi.



Figura 4. Ubicación de los diferentes residuos de la minería de Llallagua-Catavi. A) desmontes, al frente se observa la ciudad de Llallagua; B) arnenas, C) colas finas, o lamas, a las orillas de la laguna Kenko.

Hidrográficamente destaca la presencia de un río situado a la parte norte de los residuos mineros y al lado de la planta de procesamiento. Este río se halla altamente contaminado, ya que las aguas procedentes del procesamiento en la planta van directamente al río. También destaca la presencia de la laguna Kenko, a la cual van las colas finas o lamas, por lo que sus aguas presentan una elevada acidez.

Geología

Geología Regional

El yacimiento de Llallagua forma parte del cinturón de estaño central andino en el este de la cordillera de los Andes y está asociado a la subducción, el cual se extiende a lo largo de unos 1000 km, desde el Norte de Perú hasta el sur de Argentina (Figura 5) (Sillitoe et al., 1975; Betkowski et al., 2017).

El cinturón de estaño está relacionado con el magmatismo orogénico andino, se cree que este cinturón se formó en dos grandes periodos, en el primero fue gracias a plutones graníticos introducidos durante el Mesozoico temprano y el segundo por erupciones plutónicas y volcánicas durante el Terciario medio (Betkowski et al., 2017).

La mineralización porfídica de estaño se encuentra en pequeños *Stocks* y en complejos volcánicos de composición riodacítica, se caracteriza por unas alteraciones hidrotermales como: brechas similares a *Stockwork* y brechas hidrotermales (Sillitoe et al., 1975; Dietrich et al., 2000).

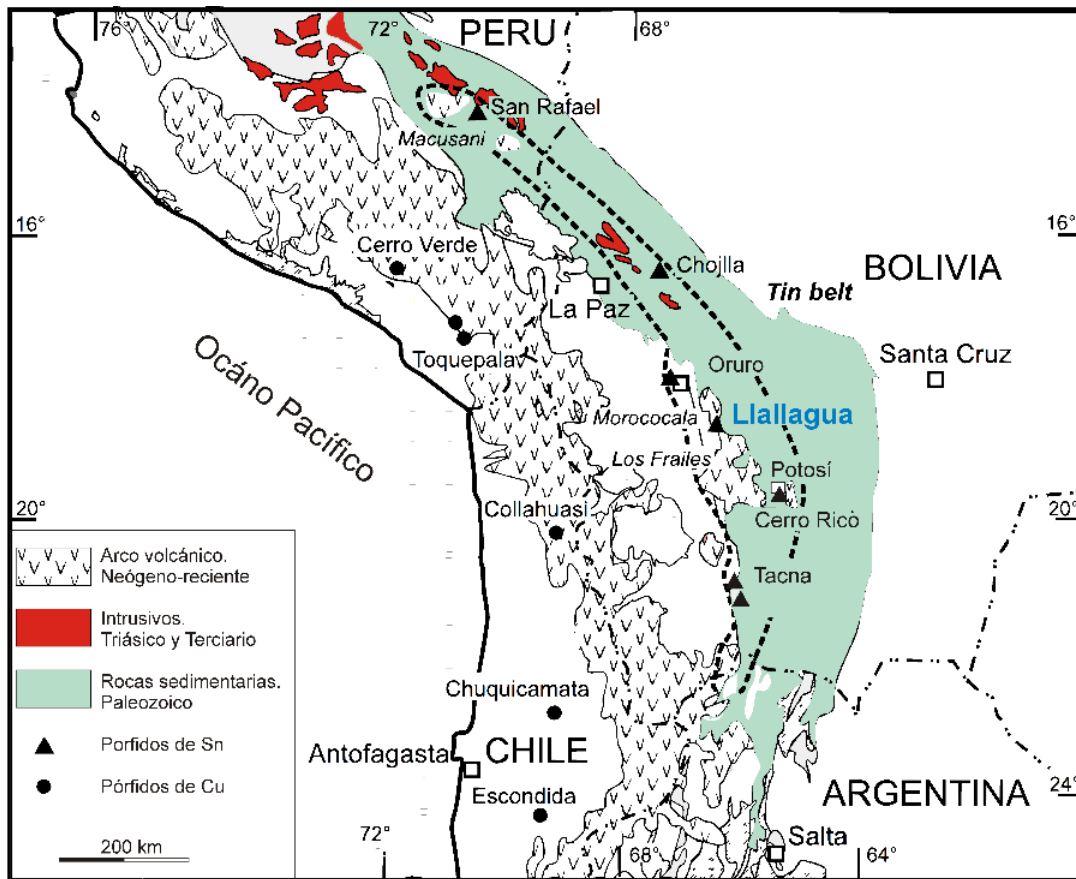


Figura 5. Cinturón de estaño central andino, con la localización de los depósitos principales (modificado de Dietrich et al., 2000).

Geología Local

En el caso de Llallagua la mineralización de estaño se halla íntimamente ligada al stock de la Salvadora, del oligoceno inferior. Este stock instruye en un anticlinal formado por rocas metasedimentarias de edad silúrica intruido en rocas clásticas metamórficas de baja ley del Silúrico al Devónico plegadas (principalmente grauvaca con arenisca, lutita y cantidades menores de conglomerados. Aflora en superficie en un área que forma una elipse de 1.1 x 1.7 km². Se trata de un stock subvolcánico compuesto por cuatro litologías: núcleo riodacítico que se clasifica en ígneo riodacítico brecha que se encuentra cerca de los contactos, diques riodacíticos transversales y brechas hidrotermales (Dietrich et al., 2000). Estas brechas probablemente se hayan originado en un evento explosivo (Hyrl and Petrov, 2006).

En el depósito se han registrado 47 vetas principales y unas 1500 pequeñas, la mayoría en dirección NE-SW y con un fuerte buzamiento hacia el NW o SE según la zona. La mineralización se halla diseminada y en vetas (Dietrich et al., 2000). La mayoría de las vetas mineralizadas están cortando el stock de la salvadora, aunque en algunos casos se halla también en las vetas que cortan la serie sedimentaria paleozoica.

Llallagua es un ejemplo de depósito telescópico, en los que los minerales de alta temperatura, como la casiterita y la pirrotita, han sido depositados en un ambiente de baja presión, cerca de la superficie. Los sulfuros de baja temperatura fueron superimpuestos más tarde, lo que da una gran complejidad a la mineralización de Llallagua ((Hyrl and

Petrov, 2006). Algunas vetas contenían más del 25 % en casiterita. Actualmente ya queda vetas donde el contenido en SnO₂ es

El stock se halla fuertemente alterado y casi todo el feldespató original ha sido transformado. Los grados de alteración más fuertes incluyen la sericitización y turmalinización. La turmalinización es más intenso en la parte central del stock y en profundidad, define los centros de actividad hidrotermal de alta temperatura. La sericitización se produjo en los niveles superiores del stock. Otras alteraciones que se pueden encontrar en la periferia del stock sería la cloritización i argilización. El stock se encuentra atravesado por brechas ígneas e hidrotermales que muestran alguna relación con zonas de turmalinización (Betkowski et al., 2017).

El mineral más abundante es la turmalina, la secuencia de cristalización comienza con cuarzo y turmalina, seguido de la casiterita y bismutinita. La mineralización es de origen hidrotermal con una primera etapa en la cual se depositaron las vetas de estaño mineralizadas que estaban compuestas por brechas de cuarzo, casiterita con estaño, turmalina, bismuntinita, wolframita y fluorapatito con menor cantidad de monacita (Betkowski et al., 2017).

Los fosfatos como la xenotima y la monacita se encuentran como fases accesorias. La fluorapatita es uno de los primeros minerales formados en la veta que se encuentra unidos con la precipitación del cuarzo. La monacita puede ser muy abundante ya que se encuentra asociada con la mineralización de las vetas de Casiterita. Por el contrario, la xenotima se encuentra en cantidades mucho más pequeñas (Betkowski et al., 2017).

Minería

Minería Regional

En el caso de Bolivia la explotación de metales es una parte muy importante de la economía nacional, estos metales pueden ser el estaño en forma de Cassiterita o estanita en este caso una de las minas mas importantes se trataria de la mina siglo XX en Llallagua, también se explota la plata en forma de argentita este material se encuentra principalmente en la zona del Cerro Rico de Potosi ,también se extrae oro en forma de oro nativo en la zona de los yungas (una cordillera cercana a la capital) y otros como el cobre o el plomo.

A parte de metales Bolivia también es rica en otro tipo de materias primas como pueden ser el Petróleo en la zona de Santa Cruz de la Sierra en la parte mas selvática del país. En la actualidad también se han encontrado cantidades muy importantes del litio en las zonas de Uyuni principalmente en el Salar, este descubrimiento reportara un auge importante en la economía nacional ya que se trata de un metal estratégico.

La forma de explotar estas reservas en Bolivia se realiza mediante unas técnicas muy rudimentaria, es decir con poca tecnología y con una medidas de seguridad muy pobres cosa que hace que sean frecuentes los accidentes. Las explotaciones en Bolivia se gestionan de tres formas diferentes: El sector privado que en 2013 represento el 70% de las exportaciones nacionales, cooperativas mineras que represento un 21 % y finalmente minería estatal que represento un 9%.

En 2014 Bolivia tuvo unas exportaciones de minerales con valor de 2800 millones de dolares, considerablemente inferior a las que tuvo en 2013 (3083 millones de euros) i en 2012 (3800 millones de euros). Estas exportaciones se basan principalmente en los

3 metales mencionados anteriormente (Au,Ag i Sn) que producen unas 20 mil toneladas de metal fino anuales (Tabla1).

Tabla 1. Distribucion de la produccion anual de estaño en Bolivia en 2014 (http://www.energiabolivia.com/index.php?option=com_content&view=article&id=2197&Itemid=113).

Empresas	Producción tm/año	Ley % Sn	Reservas tm
Catavi	980.700	1,37	606.910
Huanuni	192.948	2,74	1.013.621
Colquiri	487.925	1,29	1.835.275
San José	199.764	0,64	817.089
Chorolque	196.959	1,51	1.217.946
Animas	14.147	0,84	420.913
Siete Suyos	38.485	0,67	748.941
Caracoles	216.365	2,24	518.947
Viloco	74.100	1,46	214.766
Bolivar	28.637	1,42	1.129.479
Santa Fe	57.000	1,3	53.463
Morococala	81.624	1,15	169.223
Japo	108.612	1,75	2.060.697
Tasna	-	1,75	11.920
Colavi	42.395	1,08	150,459
Totales	3039.731		12.696.287

Minería Local

En el caso de la Mina de Siglo XX o también llamada la Salvadora fue a principios del siglo pasado la mina de estaño más grande del mundo con una ley en las menas que iba de 12% a 15%. Esta mina cuenta con una producción de más de 500.000 toneladas de estaño explotadas hasta la fecha y un recurso de baja ley de 1.000.000 de estaño (Alfonso et al., 2019).

Esta mina fue la primera industria minera en Bolivia, y de ella nació el sindicalismo minero. La mineralización fue descubierta en 1557 por el capitán Juan del Valle cuando buscaba plata. El estaño en aquella época tenía poco valor. A inicios del siglo XX recobró interés y la mina fue trabajada por tres compañías, entre las que se encontraba la empresa minera Uncía, que construyó el ingenio Victoria y la empresa La Salvadora, propiedad de Simón Patiño (Oporto Ordóñez, 2017). La empresa La Salvadora producía muy pocos beneficios hasta que se descubrió un filón con una ley de estaño muy alta, que provocó el inicio de la mina tal y como se conoce ahora. Fue propiedad de Simón Patiño y fue la razón con la que generó toda su fortuna hasta el 1952. En este año se decretó la nacionalización de las minas y pasaban a ser del estado boliviano. Para administrar las minas se creó la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL). En los años sucesivos dos aspectos coincidieron que hizo que la explotación perdiera interés económico. Por un lado, se produjo una gran bajada de los precios del estaño; por otro lado, la ley de la mena fue bajando lo que hizo que ésta ya no fuera una gran fuente de beneficios (Alfonso et al., 2019).

En la actualidad se sigue explotando la mina S.XX, aunque a parte también se extrae material de los desmontes que se acumularon durante las actividades del pasado los cuales se encuentran ubicados en las localidades de Llallagua y Catavi. En Llallagua se puede encontrar el desmonte con el material más grueso es decir el que aún no ha recibido un tratamiento o procesamiento, en cambio en Catavi se encuentran los desmontes después del procesamiento, y en este caso se diferencian en dos los primeros es material grueso que se va colocando en los desmontes pero por el contrario el material más fino se mezcla con agua y se tira a la laguna Kenko.

Se estima que hay una cantidad de colas de 20,7 millones de toneladas con una ley del 0,3% de estaño, actualmente estas colas se están reprocessando en la planta de tratamiento de Catavi con una recuperación del 48% (Alfonso et al., 2019).

La Cooperativa Multiactiva Catavi-Siglo XX opera en un sector del Ingenio Victoria, llamado Planta C-4, y el proceso es gravimétrico en mesas vibrantes (Figura 6).

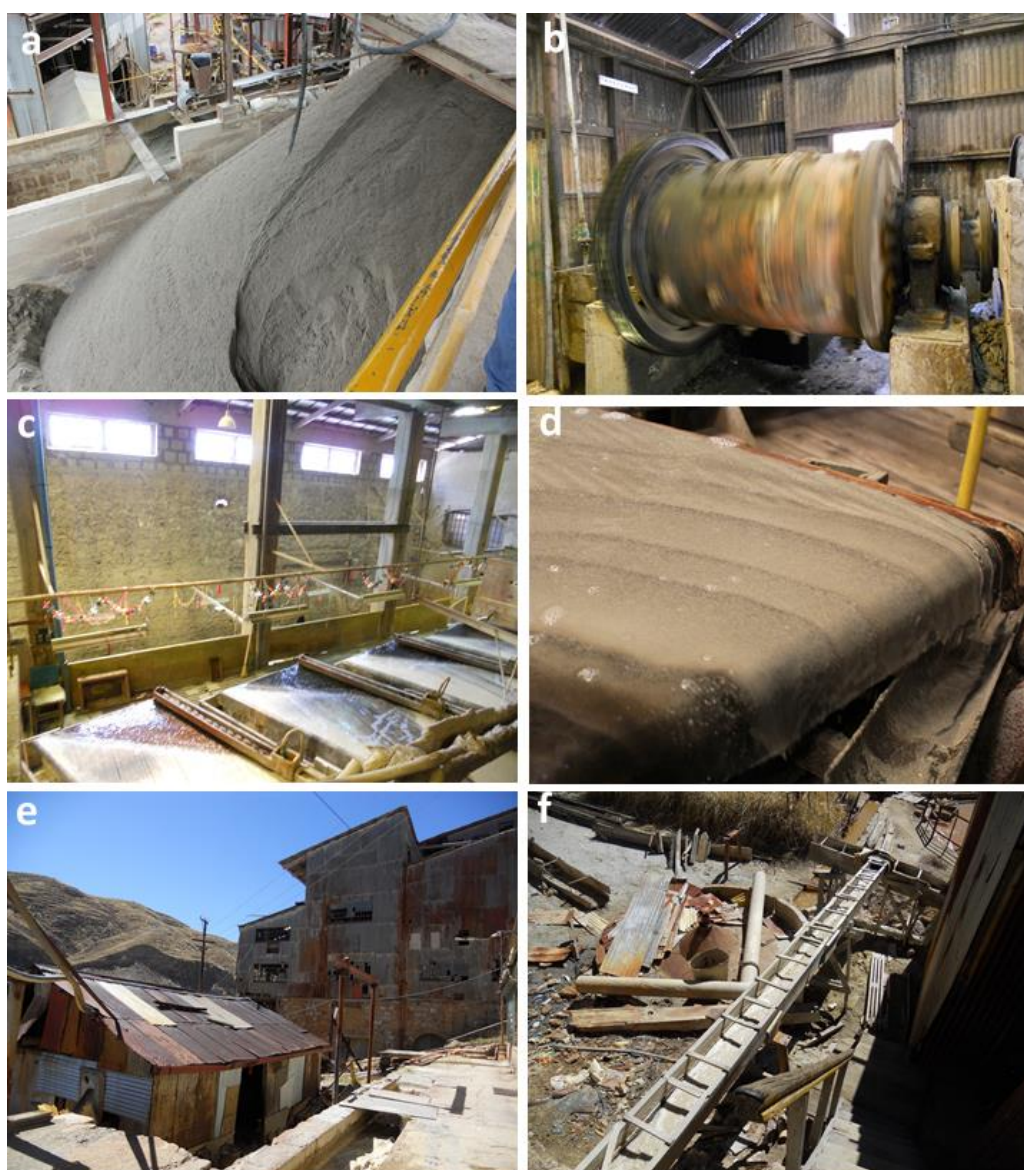


Figura 6. Planta de procesamiento. a) alimentación, b) molino, c, d) mesas de sacudidas, e) vista exterior de la planta, f) salida de las aguas después del procesamiento por un canal que va al río.

Muestreo

Para realizar este estudio se han recogido muestras representativas de varios lugares de la explotación:

Material de alimentación de la planta: se han muestreado tanto los desmontes como las arenas y lamas finas. Los desmontes son el material más grueso extraído para alcanzar la mineralización.

Concentrado: se trata del material una vez procesado, es el material que se comercializa. Se han obtenido muestras de concentrado en dos momentos diferentes, uno en agosto de 2018 y el otro a comienzos de 2020.

Colas: se trata del material de rechazo que se obtiene de la planta de tratamiento.

Desmontes

Los desmontes forman grandes acumulaciones que bordean en gran parte las poblaciones de Llallagua y Catavi. El tamaño de las rocas de desmonte oscila entre los 4 y 15 cm. Los materiales mas grandes de 15cm y un volumen del 40% y con leyes de 0,5% en estaño hasta el material mas fino de 4 cm con una ley de 0,29 y un volumen del 60%(Ruiz, 2011).

El material de desmontes se ha muestreado para determinar su composición y el comportamiento físico-mecánico (Figura 7).

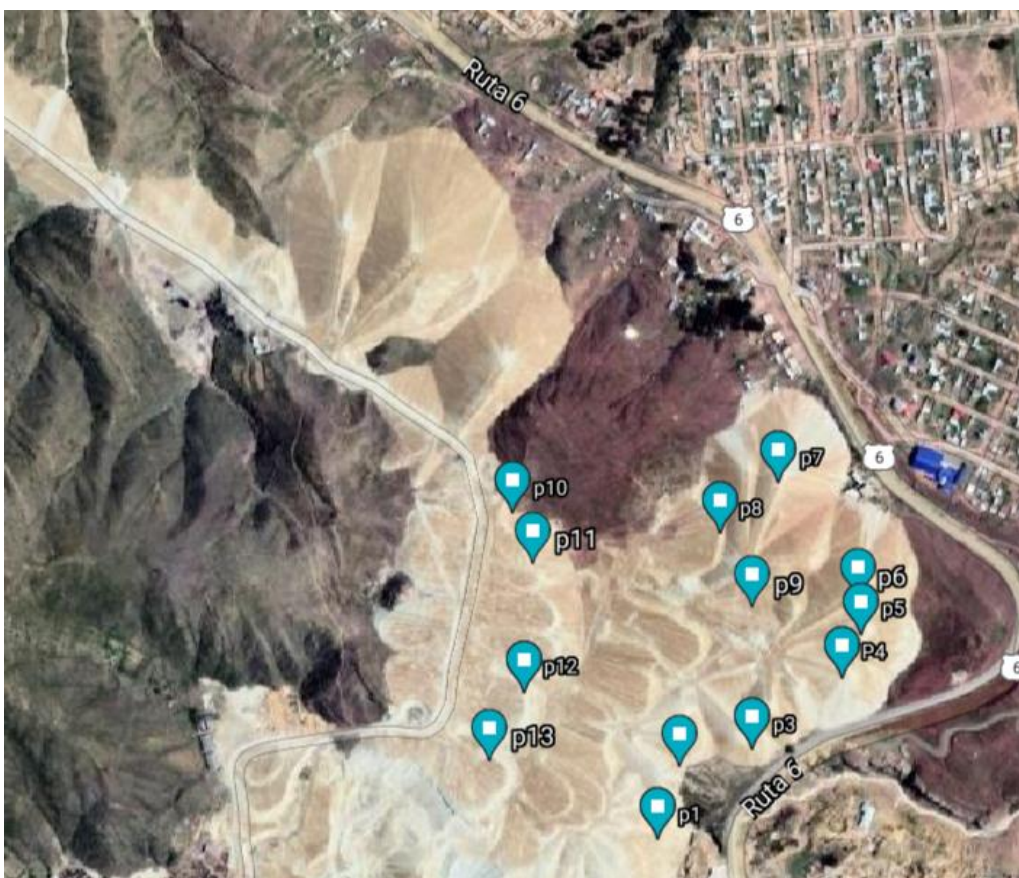


Figura 7. Perimetro de los desmontes de Llallagua con indicacion de donde se recogieron muestras.

Las rocas que constituyen los desmontes se pueden clasificar en 3 tipos diferentes: Riolita, Riodacita y Grauvaca. Una vez clasificadas los tres tipos de rocas se han recogido muestras y mediante un estudio de difracción de rayos X (DRX), de microscopía óptica y una microscopía electrónica se ha realizado un estudio de la composición de cada material.

Las arenas y lamas son de un tamaño muy inferior por lo que se necesita menos cantidad para obtener una muestra representativa. Las muestras utilizadas corresponden a las que se encontraban entrando a procesamiento en el momento de realizar el muestreo de los diferentes puntos de procesamiento.

Métodos analíticos

Granulometría

Los ensayos granulométricos se realizan para determinar la distribución del tamaño de la partícula de una muestra. Para la realización de esta prueba es necesario tener unos tamices con mallas de diferente distribución.

El procedimiento se sigue colocando los tamices de forma descendente es decir los tamices con más diámetro de partícula arriba y los con menos diámetro abajo. Una vez colocadas se pesa la muestra y se deja caer encima de los tamices, esto hará que los diferentes tamaños de partículas se queden almacenados en un rango. Finalmente se recoge el material de los diferentes tamices y se pesa, con esto se obtiene una distribución del tamaño de la partícula.

La cantidad de muestra a utilizar depende del tamaño de partícula, cuanto mayor sea este mayor peso deberá tener la muestra a tamizar. En el concentrado se realizó el ensayo con 256 gramos.

Para los materiales más finos las granulometrías también se han realizado mediante difracción láser. Esta técnica permite una distribución de partículas diferenciando entre muchos tamaños. Se puede utilizar para materiales con un tamaño desde menos de 1 μm hasta varios milímetros. El aparato utilizado ha sido un analizador de partículas LS 13 320 Beckman Coulter.

Análisis químico

Los análisis químicos se realizaron para obtener la siguiente información:

- cuál era el grado de recuperación del Sn
- ley del concentrado
- otros metales de interés (In, TRR), tanto en el concentrado como en el residuo.

Para realizar los análisis las muestras se enviaron a los laboratorios ALS. Para seleccionar el tipo de análisis se ha tenido en cuenta los límites de detección y el rango de valores para los que cada técnica es aceptable, por ejemplo, no podemos usar la misma técnica para analizar Sn cuando se encuentra en unos pocos g/t que cuando se encuentra en más del 50% de la masa total.

También se tuvo en cuenta que algunos de los elementos a analizar tienen carácter refractario. Esto significa que durante la preparación de la muestra para el análisis no se disuelven completamente en los ácidos por lo que hay que buscar técnicas que resuelvan este problema.

El análisis seleccionado realiza primero una fusión de la muestra, luego ésta se somete a digestión y la composición química es analizada mediante análisis de plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

Difracción de rayos X

La difracción de polvo de rayos X (DRX) es una técnica que permite la identificación de minerales de una muestra de manera cualitativa y semicuantitativa. La difracción de polvo es un método de análisis estructural, que permite identificar los minerales por su estructura cristalina. No se trata pues de un método analítico químico.

El equipo de XRD utilizado fue un difractómetro PANalytical XPert PRO MPD alpha1 con un monocromador primario focalizador y un detector Xcelerator. La radiación utilizada fue $K\alpha_1$ Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40mA. Los análisis fueron realizados en los Centros científicos i tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCT-UB). Los espectros se interpretaron mediante el software PANalytical XPert.

Para determinar la mineralogía de los materiales de las escombreras y los productos del tratamiento en la planta de procesamiento se ha realizado diferentes difracciones de rayos x, estos análisis son con una base cualitativa es decir nos van a mostrar que minerales se encuentran en la muestra y además semicuantitativa.

La preparación de la muestra ha consistido en cuartear el total de la muestra original hasta obtener unos gramos, los cuales se han molturado en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula de alrededor de 60 μm . esta muestra se ha introducido en un portamuestras de alrededor de 1,5 cm de diámetro y el polvo se ha presionado hasta que ha quedado una superficie homogénea.

Microscopía Óptica

Este microscopio se utiliza para observar las rocas i minerales de una muestra/probeta i nos permite determinar los minerales presentes en la misma, la textura de la roca, y si hay alguna alteración de los minerales.

Se trata de un microscopio petrográfico. En estos microscopios la observación de muestras pulidas se realiza de dos posibles maneras. En un caso, la luz es transmitida a través de la muestra y estos microscopios cuentan con dos polarizadores, el polarizador que se encuentra debajo de la platina, la función es convertir una luz no polarizada en luz polarizada en un plano, el analizador que este situado en la parte superior del microscopio que se trata de una placa de polarizante, cuando el analizador normalmente se encuentra a 90 grados con el polarizador y una vez se activan los dos nos permite ver la muestra con polarizadores cruzados. De esta manera solamente se pueden observar minerales transparentes a la luz, de tal manera que las muestras son de placas muy finas de la roca o mineral y observamos la imagen que pasa a través de la muestra.

En el caso de minerales opacos a la luz (principalmente los óxidos y los sulfuros) la observación que se realiza es la imagen de la superficie, que depende de la luz que se refleja en ella.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la interacción de electrones que son emitidos hacia una muestra con los átomos de la misma. Cuando se irradia una muestra con un haz de electrones, parte de ellos son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de rayos X, i además electrones secundarios, retrodispersados, y otros. La dispersión de electrones secundarios y retrodispersados producen una imagen tridimensional de alta resolución de la superficie de la muestra.

Esta técnica Permite la observación de detalles muy precisos de la morfología de las muestras. Se puede utilizar para estudiar diferentes tipos de materiales: Metales, cerámicas, polímeros, composites y materiales orgánicos.

Este microscopio cuenta con un filamento que genera un haz de electrones que impacta en la muestra, estos electrones al interactuar con la muestra que se quiere estudiar devuelven distintas señales que son interpretadas por distintos detectores y nos devuelve. Con esto se puede obtener la forma y topografía de la muestra, su composición y la textura.

También esta herramienta nos permite obtener fotografías de alta resolución de las muestras con una aproximación de entre 10000 y 300000 dependiendo de la capacidad del microscopio.

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un Hitachi-TM1000 ubicado en el departamento de Ingeniería Minera, Industrial y TIC de la Universidad Politécnica de Cataluña en el Campus de Manresa.

Análisis de liberación mineral (MLA)

El área de aplicación clave de esta técnica fue proporcionar una capacidad de análisis automatizado y de rutina para cuantificar la mineralogía y las texturas de la mineralogía del mineral (mineralogía modal, liberación, asociación, etc.) para ayudar al desarrollo, optimización y resolución de problemas de la planta de procesamiento de minerales.

Proporciona información sobre:

- Granulometría (partículas)
- Mineralogía (% de fases minerales, textura,
- Granulometría (granos)
- Liberación
- Asociación mineral

Esta técnica se basa en combinar la imagen de la EEB análisis y la identificación de minerales por rayos X para proporcionar una valoración tanto cualitativa como cuantitativa de la liberación de minerales(Fandrich et al., 2007)

Análisis de Imágenes EEB: Las imágenes son un factor muy importante para la identificación i la cuantificación del mineral. Un MLA logra genererer imágenes de hasta 2µm y que se vean con calidad,gracias a estas imágenes y a su tecnica nos permite

distinguir las fases minerales dentro de una partícula. En este proceso se encuentran dos fases: la primera es la desaglomeración de partículas se trata en de mediante técnicas intentar identificar individualmente las partículas que forman la muestra. Una vez se han identificado se pasa a la segmentación de la muestra en esta fase se trata de identificar las diferentes fases minerales i define los límites.(Fandrich et al., 2007).

Identificación por rayos X: En esta fase el MLA utiliza tres técnicas de rayos X diferentes:

- Análisis de rayos X puntuales: Se realiza un análisis de rayos X para cada región dentro de una partícula segmentada, esta imagen se relaciona con su correspondiente partícula y grano con la imagen.
- Análisis de rayos X por área : En esta fase se recopilan trazados sobre una fase, el perímetro de la fase no se escanea para evitar una posible contaminación.
- Mapeo de rayos X: Con esta técnica se realiza una cuadrícula sobre una partícula completa, y se recopilan datos de rayos X en cada punto de la cuadrícula para así poder identificar al mineral.(Fandrich et al., 2007).

Se ha realizado un MLA para estudiar la liberación de partículas con una muestra de concentrado. Se llevó a cabo en la Universidad de Tasmania utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental FEI MLA650. Las mediciones de MLA se realizaron a 20 kV con una resolución de píxeles de 1,5 micrones utilizando el método XBSE, que recopila un rango de imágenes de la EEB a una resolución específica, segmenta las imágenes en diferentes granos minerales según el contraste de la EEB y las características de textura, y recopila una única DE espectro en el centro de cada grano mineral identificado.

Resultados

Caracterización de los desmontes

Riolita

La riolita es una roca con textura porfídica es decir se puede encontrar una matriz con los granos muy pequeños. La mayoría de los cristales grandes están constituidos por cuarzo que se encuentra en forma de grandes cristales (Figura 8 a, b). También se observa una gran cantidad de micas las cuales están muy alteradas y se han transformado en cloritas (Figura 8 c, d).

También se ha observado algo de feldspato que al estar muy alterado es muy difícil distinguir si es feldspato sodico o feldspato potasico.

De metales se han encontrado óxidos de hierro, rutilo y casiterita. Cosa que indica la existencia de estaño y titanio. También se han encontrado bastantes cristales de monacita. Se ha observado que estos puntos de monacita se encuentran al lado de zonas donde hay micas.

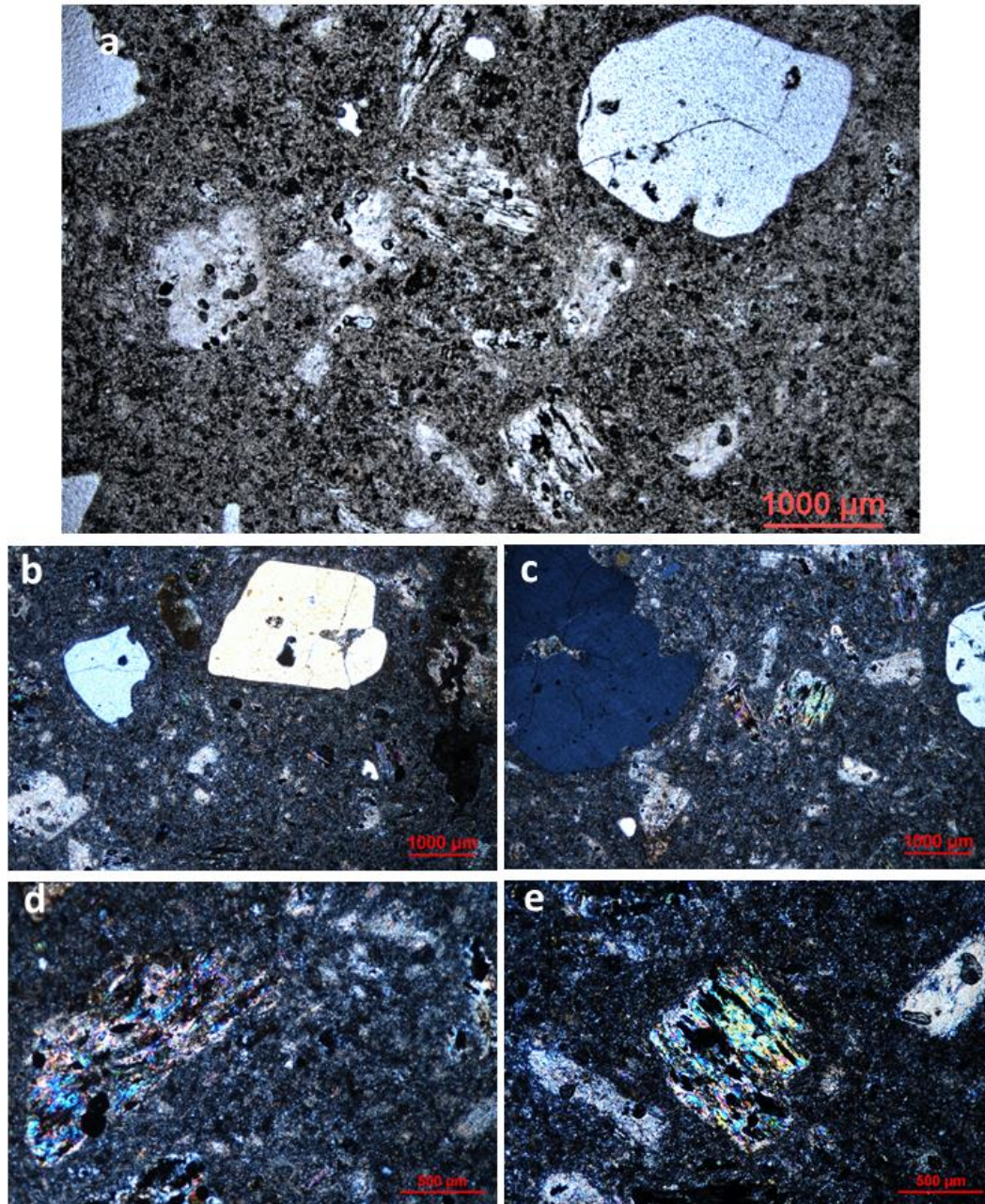


Figura 8. Imágenes al microscopio óptico de luz transmitida, con analizador, en la que se observa la textura porfídica de la riolita. a y b, con grandes cristales de cuarzo y c y d, con moscovita.

Riodacita

Este tipo de roca también present textura porfídica, se puede observar una matriz con granos muy pequeños (Figura 9). Los cristales de cuarzo la mayoría son de tamaño intermedio aunque también se pueden encontrar cristalizaciones grandes, todos estos grandes cristales de cuarzo se encuentran muy alterados como consecuencia se puede observar la presencia de fracturas.



Figura 9. Muestra de la riolita que se ha utilizado para realizar la muestra. Foto de Arnau Martínez

Las micas se encuentran principalmente repartidas por toda la roca, menos en algunas zonas muy pequeñas en las cuales predominan los cristales de cuarzo o feldspato de tamaño muy pequeño. Algunas de estas micas están muy alteradas, formando clorita, sericiuta o illita. Todo el feldspato se encuentra muy alterado y resulta difícil su identificación (Figura 10).

También se han encontrado abundantes óxidos y algún cristal de pirita.

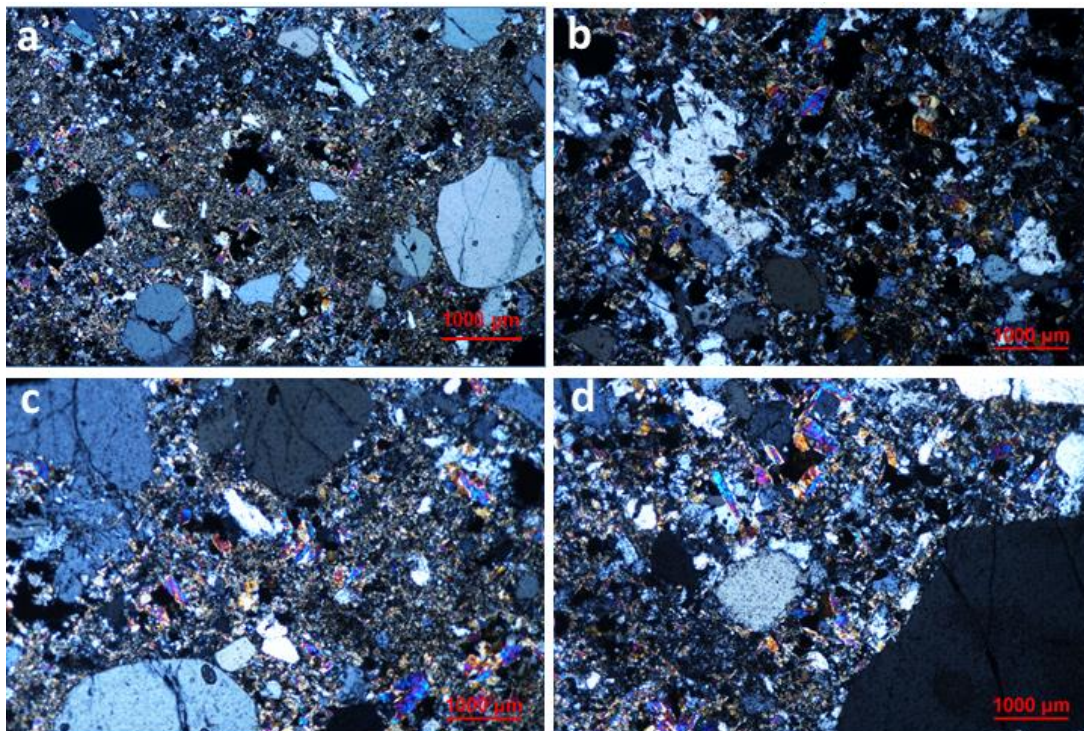


Figura 10. Imágenes al microscopio óptico de luz transmitida, con analizador, en la que se observa la textura porfídica de la riolita. Se observan grandes cristales de cuarzo y una matriz más fina que también contiene cuarzo y moscovita. En la Imagen a aparece un cristal de pirita (negro).

Grauvaca

Este tipo de roca es una brecha cuya matriz está formada por grauvacas. Las grauvacas son areniscas con más del 15 % de matriz. En este tipo de roca se encuentran cristales de cuarzo de tamaños pequeños y otros con tamaño muy grandes (Figuras 11 y 12), estos últimos se encuentran muy alterados y en algunos se puede observar fracturas. En algunas fracturas de estos cristales se pueden localizar micas y en menor cantidad metales.

También en toda la roca se encuentra una gran cantidad de micas muy alteradas, que se concentran sobretodo alrededor de los metales. La cantidad de metales no es muy abundante aunque se puede encontrar una cantidad de óxidos importantes y una pequeña cantidad de pirita y esfalerita.



Figura 11. Brecha formada por una matriz de grauvaca. Foto de Arnau Martinez.

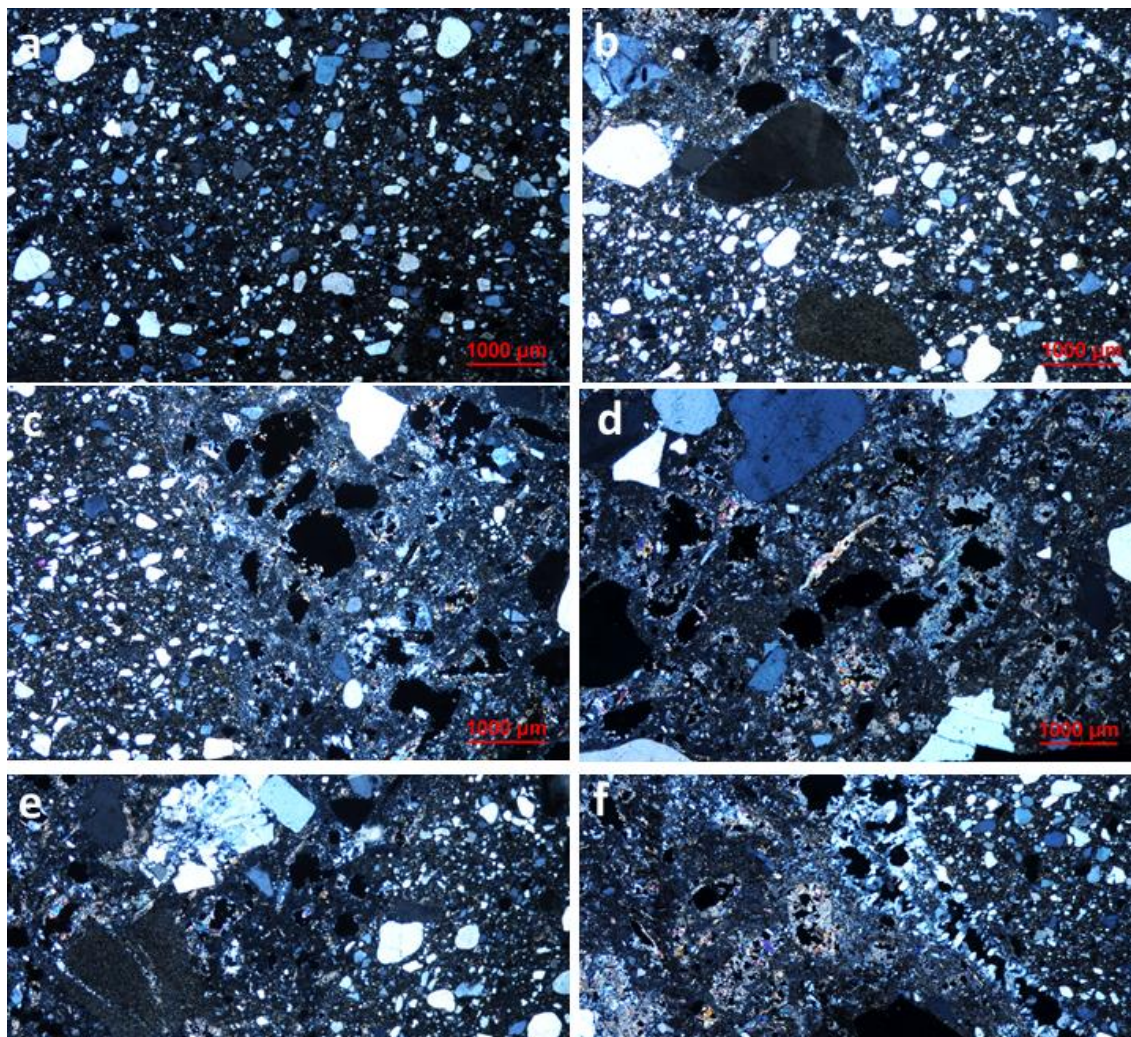


Figura 12. Imágenes al microscopio óptico de luz transmitida, con analizador, en la que se observa la textura de la grauvaca. Se observan cristales de cuarzo y una matriz más fina que también contiene cuarzo y moscovita. En las imágenes c a f aparece cristal de minerales opacos.

Caracterización de las arenas, lamas colas y concentrado

Granulometría

Las granulometrías se han realizado con las 3 muestras diferentes, en este caso se realizaron, se realizaron granulometrías con el material húmedo ya que la precisión es más alta que en seco.

Concentrado: como se puede observar en la Figura 13 que el diámetro de las partículas es muy fino ya que un 89,84% de la muestra se encuentra comprendida entre 0,3-0mm. El intervalo con una concentración más alta es 0,09-0mm con una proporción del 37%. Tampoco se encuentran partículas muy grandes ya que únicamente el 0,6 está comprendido entre partículas de 3-0,6mm.

Colas: mediante tamice se analizaron dos muestras de colas (colas 1 y colas 2) procedentes de los residuos después del procesamiento en dos meses diferentes. En la muestra colas 1 se puede considerar que las partículas son de tamaño intermedio ya que entre 0,6-0,4 se encuentra el 70% de la muestra, destacando el rango de 0,6-0,5 con un 62% de material. El 30% restante se encuentra comprendido en tamaños de

partículas inferiores a 0,4mm. En el caso de la muestra colas las proporciones de diámetro de partícula son bastante regulares desde empezando por el tamiz de 1,25 ja que en los tamices superiores no se ha quedado retenida ninguna partícula.

También se ha realizado el p90, p50 y p10 (Tabla 2).

Tabla 2. Representación de los Valores P90, P10 y P50 en los concentrados y colas, en mm..

	Concentrado	Colas 1	Colas 2
P90	0,30	1,15	0,66
P50	0,21	0,73	0,35
P10	0,05	0,25	0,07

Estos análisis muestran que las colas pueden presentar bastante variabilidad de tamaños, probablemente en función de las características del material de alimentación.

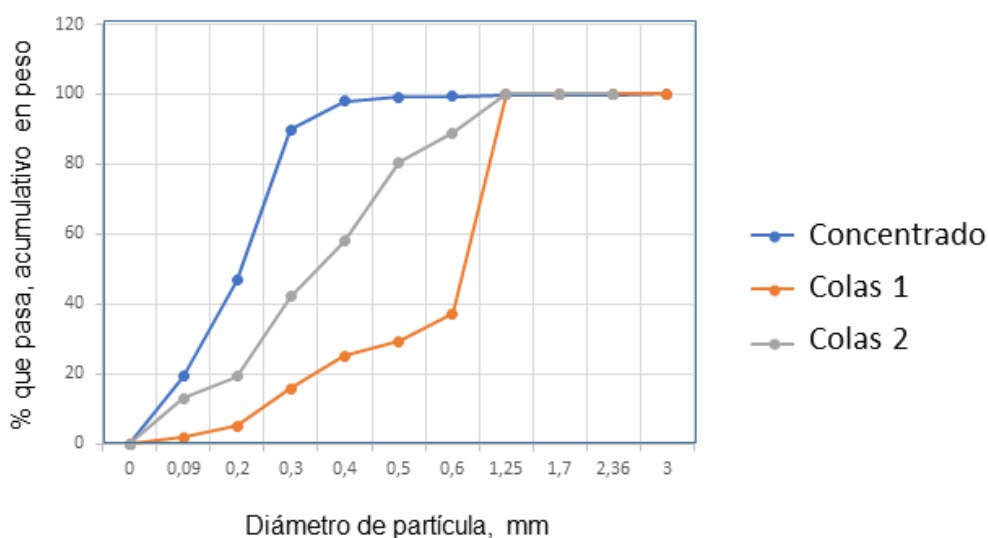


Figura 13. Distribución de tamaños de partícula en el concentrado y dos muestras procedentes de las colas de dos meses diferentes.

El análisis mediante láser permitió diferenciar entre la granulometría de las arenas que entran a planta, es decir, la alimentación, el tamaño resultante después de pasar por el molino y, finalmente la distribución de estos tamaños entre el concentrado y las colas (Figura 14). También se pudo obtener la granulometría del concentrado mediante el MLA. Como se observa en la Figura 14, los tamaños obtenidos mediante láser y MLA son muy similares, cosa que avala la calidad conseguida con ambas técnicas analíticas.

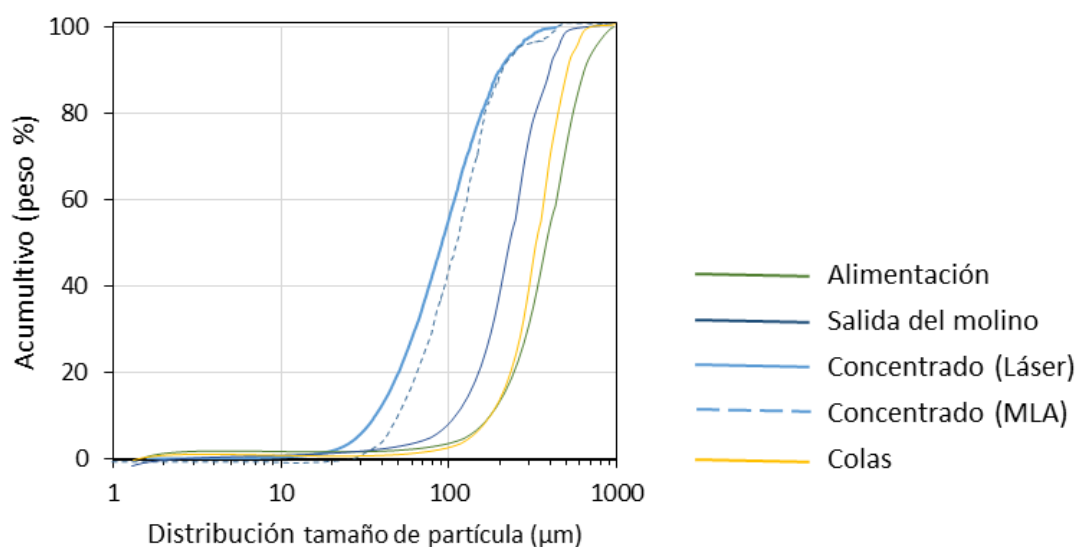


Figura 14. Distribución de tamaños de partícula en la alimentación y material de procesamiento mediante difracción láser. Y en el concentrado también mediante MLA.

Composición química

Para el material de alimentación se ha considerado representativa la composición química obtenida en Arancibia et al (2013), que analiza los elementos mayores y el Sn en las arenas y lamas de Llagua (Tabla 3).

Tabla 3. Composición química, determinada a partir de FRX, de las arenas y lamas alimentación de la planta de procesamiento (Arancibia et al., 2013). P.F. es la pérdida al fuego.

Óxidos (peso %)	Arenas	Lamas-1	Lamas-2
SiO ₂	72.41	67.98	77.50
Al ₂ O ₃	13.31	15.86	10.87
Fe ₂ O ₃	3.60	3.85	2.24
K ₂ O	1.63	3.00	1.48
MgO	1.50	1.33	1.20
TiO ₂	0.63	0.35	0.17
CaO	0.50	0.12	0.11
Na ₂ O	0.41	0.38	0.31
SO ₃	0.37	0.84	0.00
P ₂ O ₅	0.27	0.23	0.19
SnO ₂	0.30	0.24	0.40
P.F.	5.37	6.20	5.73
Total	100.30	100.28	100.20

En las muestras de concentrado y colas se ha realizado el análisis químico para determinar metales de interés y las pérdidas durante el procesamiento, por lo que no se han analizado los óxidos correspondientes a minerales de ganga (Tabla 4). Además de estos análisis se determinó el Sn en el material de alimentación en el momento en que se muestreo uno de los concentrados (LG-35).

Tabla 4. Resultados de los análisis químicos de las diferentes muestras

ppm	Concentrado intermedio LG-4	Concentrado final LG-35	Concentrado final LG-41	Colas LG-2	Colas LG-43
Sn	-	>25000	4.130.000	2340	3.700
W	-	4990	6710	69,8	-
Ag	-	38	-	6	-
Cu	-	160	-	<20	-
Pb	-	2560	-	76,1	-
Zn	-	90	-	40	-
In	-	<0,3	-	1,1	-
Ga	-	63,2	49,5	29,8	-
Ge	-	9,4	-	4,3	-
Nb	-	-	169	-	-
Ta	-	-	12,2	-	-
As	-	2130	-	190	-
Sb	-	674	-	25,5	-
Bi	-	635	-	23,8	-
Ba	-	-	446	-	-
Sr	-	70	58,3	30	-
Zr	-	-	4140	-	-
Y	-	-	349	-	-
V	-	178	145	43	-
Th	-	80,5	66,5	6,4	-
U	-	40,8	32,3	3,5	-
Hf	-	-	99,2	-	-
Ce	3370	5670	4140	74,5	-
Dy	56,3	123	83,9	3,51	-
Er	19,1	47,6	30,1	1,72	-
Eu	31,5	56	40,3	1,09	-
Gd	109,5	210	144,5	3,86	-
Ho	8,5	18,9	13,05	0,63	-
La	1640	2860	2160	37,2	-
Lu	1,4	4,16	2,93	0,34	-
Pr	358	667	431	8,86	-
Nd	1250	2210	1520	40,3	-
Sm	185,5	366	251	5,48	-
Tb	13,3	23,3	16,85	0,6	-
Tm	2,1	5,81	3,75	0,25	-
Yb	11,3	32,7	21,8	1,74	-
Σ RRE	7.056,5	12.294,5	8.859,18	170,5	-

El contenido en Sn del material de alimentación varía en un rango entre 1,2 y 1,7 % en peso. Una vez concentrado este análisis nos indica que hay 41, 3 % de SnO₂. En un análisis realizado en los laboratorios Spectrolab, en Oruro han dado un contenido del 60% en SnO₂. Para obtener este concentrado se pasa por diversas mesas de sacudidas ubicadas en tres niveles diferente. Se ha analizado también un concentrado intermedio.

Después de pasar por todo el circuito de mesas de sacudidas las colas finales arrojan una ley de 0.37 SnO₂, lo que representa alrededor del 13,7% del estaño de la alimentación. Esto significa que éstas aún siguen teniendo interés económico.

También hay otro tipo de metales que destacar el Wolframio que contiene una cantidad de alrededor 0.6 %. El indio es un elemento que se halla en concentraciones relativamente elevadas en algunos depósitos de la Faja estannífera boliviana (Ishihara et al., 2011). En Llallagua los contenidos obtenidos son despreciables.

Lo mismo ocurre con el Nb y Ta; estos metales en algunos depósitos de estaño se encuentran en cantidades significativas, ya que pueden sustituir al Sn en la estructura de la casiterita (Alfonso et al., 2018). Sin embargo, en Llallagua los contenidos resultan despreciables.

Otros elementos que actualmente resultan de mucho interés son el germanio y el galio. En el caso de Llallagua estos también son mayores en el concentrado que en las colas. El germanio aparece en cantidades muy pequeñas, hasta 9 ppm, en cuanto al galio, el concentrado contiene entre 49 y 63 ppm Ga. Esto podría ser de interés para su extracción como subproducto, ya que duplica al contenido medio de Ga en la corteza, que es de 10-20 ppm y es similar al de las menas de bauxita, de donde se extrae como subproducto (Gray et al., 2000).

En el caso de las tierras raras, el concentrado presenta un contenido bastante notorio, ya que oscila entre los 8800 y más de 12.000 ppm, contenidos que podrían ser considerados para su aprovechamiento. Las tierras raras que se encuentran en mayor proporción son el Cerio, el lantano y el neodimio (Figura 15).

En cambio, en las colas el total de tierras raras es de únicamente 170 ppm, con lo que la mayor parte del contenido en tierras raras de los materiales se acumula en el concentrado, quedando aproximadamente un 2% en las colas.

También hay una cantidad muy pequeña pero importante de materiales radioactivos como el Torio y el Uranio ya que pueden generar graves problemas en la salud de los trabajadores.

En el caso del concentrado intermedio, como era de esperar presenta un contenido en tierras raras más bajos que el concentrado final.

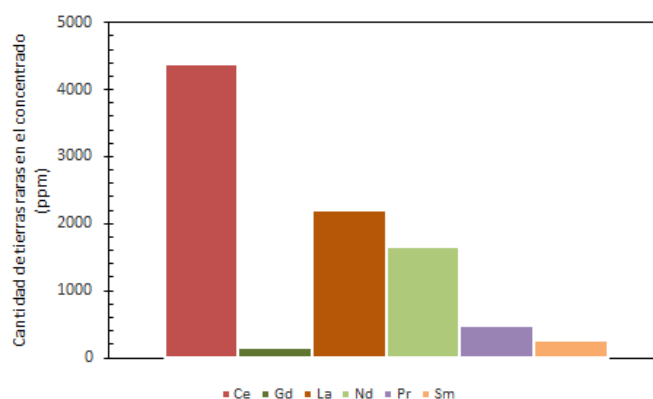


Figura 15. Principales tierras raras; Se han tomado como referencia los tres análisis y se ha realizado un promedio.

Mineralogía

El material de alimentación contiene principalmente cuarzo y turmalina, con cantidades menores de micas. La turmalina es del tipo dravita y chorlo. Las micas son de tipo moscovita, a menudo como sericita e incluso illita. También la biotita está presente, aunque en pequeñas cantidades. La casiterita es el óxido metálico más importante y el único determinado mediante DRX.

Una vez procesado este material estos minerales siguen trayectorias diferentes. La diferencia entre ellos se puede observar en los diagramas de DRX (Figura 16).

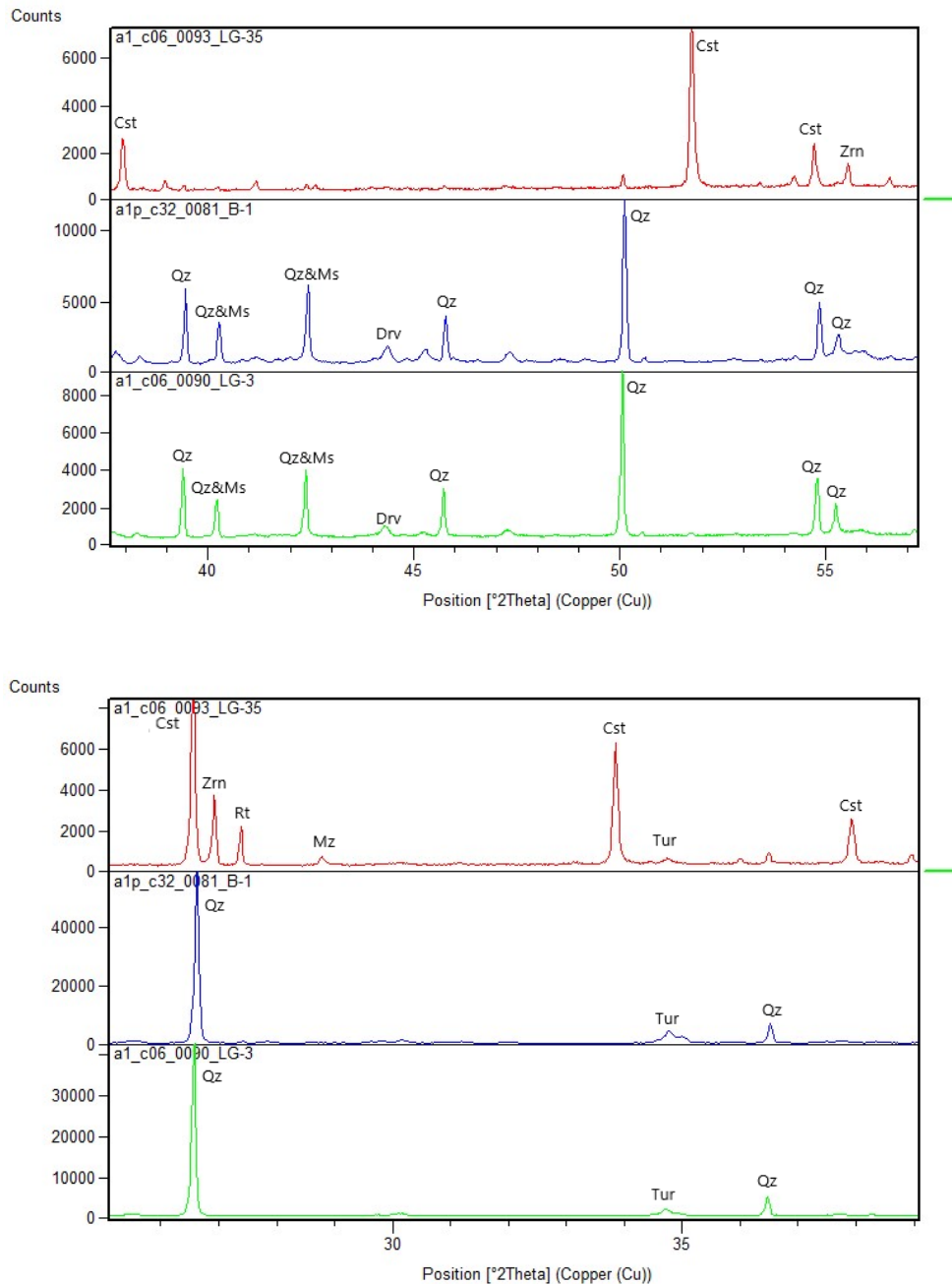


Figura 16. Comparación de los diagramas de DRX del concentrado (LG-35), Alimentación (B-1) y colas de procesamiento (LG-3), Qz, cuarzo; Ms, moscovita, Drv, dravita; Tur, turmalina, Cst, casiterita; Zrn, circón, Rt, rutilo; Mz, monacita.

Tanto el material de alimentación como el concentrado y colas contienen cuarzo, pero éste es mucho más abundante en alimentación y colas. Lo mismo ocurre con la moscovita y turmalina, siendo en el concentrado la casiterita el mineral predominante. El circón y el rutilo también se hallan enriquecidos en el concentrado. La monacita se puede apreciar en el concentrado. La Monacita se trata de un fosfato de tierras raras que puede contener cualquiera pero las más comunes son cerio, neodimio, lantano y samario, su formulación es: $(Ce,Nd,La,Sm)PO_4$.

Las colas finales, representan la mayoría del material de alimentación y, por tanto, muestran una composición mineralógica similar a la de la alimentación, únicamente con menores cantidades de minerales pesados, como la casiterita, el rutilo, el circón y la monacita.

La observación al SEM permite confirmar que en el concentrado la casiterita representa únicamente a la mitad de los componentes (Figura 17a), así como que la mayoría de partículas de casiterita contienen también alguna proporción de otros minerales (Figura 17b).

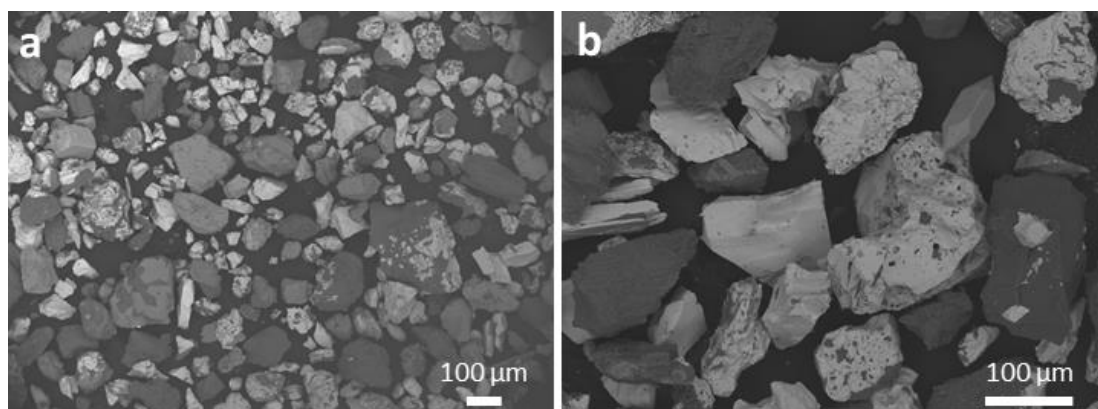


Figura 17. Imágenes SEM del concentrado. a) vista general, los fragmentos de color claro corresponden a casiterita. b) detalle donde se observa que las partículas de casiterita tienen impurezas de otros minerales.

Además de los minerales identificados en DRX otros se presentan ocasionalmente y su presencia ha podido ser corroborada mediante su observación en el SEM, como la jarosita (Figura 18a). Estas observaciones nos ayudan a determinar la morfología de los minerales presentes, como en el circón en el que generalmente vemos un aspecto homogéneo o una ligera zonación (Figura 18b). También se concentran las cantidades menores presentes en la alimentación de pirita, galena y goethita.

En cuanto a la presencia de monacita, la observación al SEM permitió observar diversos granos de este mineral. Normalmente aparece en cristales idiomórficos, con tamaños inferiores a los 100 µm, liberados o asociados a turmalina o cuarzo (Figura 19).

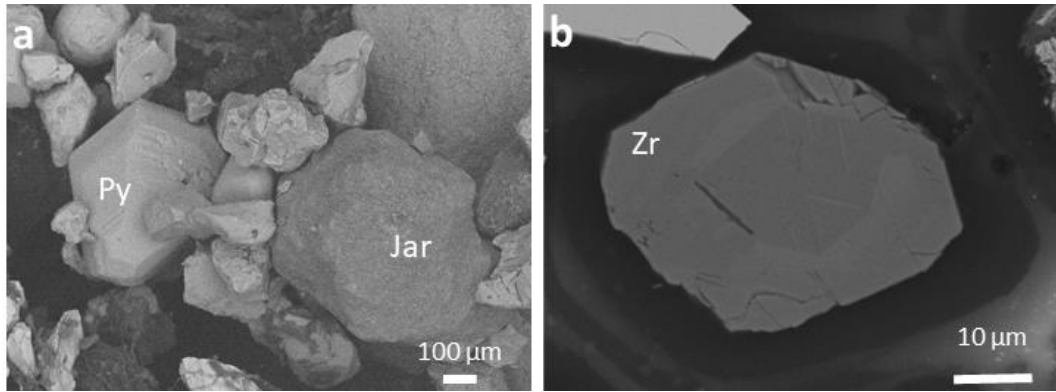


Figura 18. Imágenes SEM el concentrado. a) vista general, los fragmentos de color claro corresponden a casiterita. b) detalle donde se observa que las partículas de casiterita tienen impurezas de otros minerales.

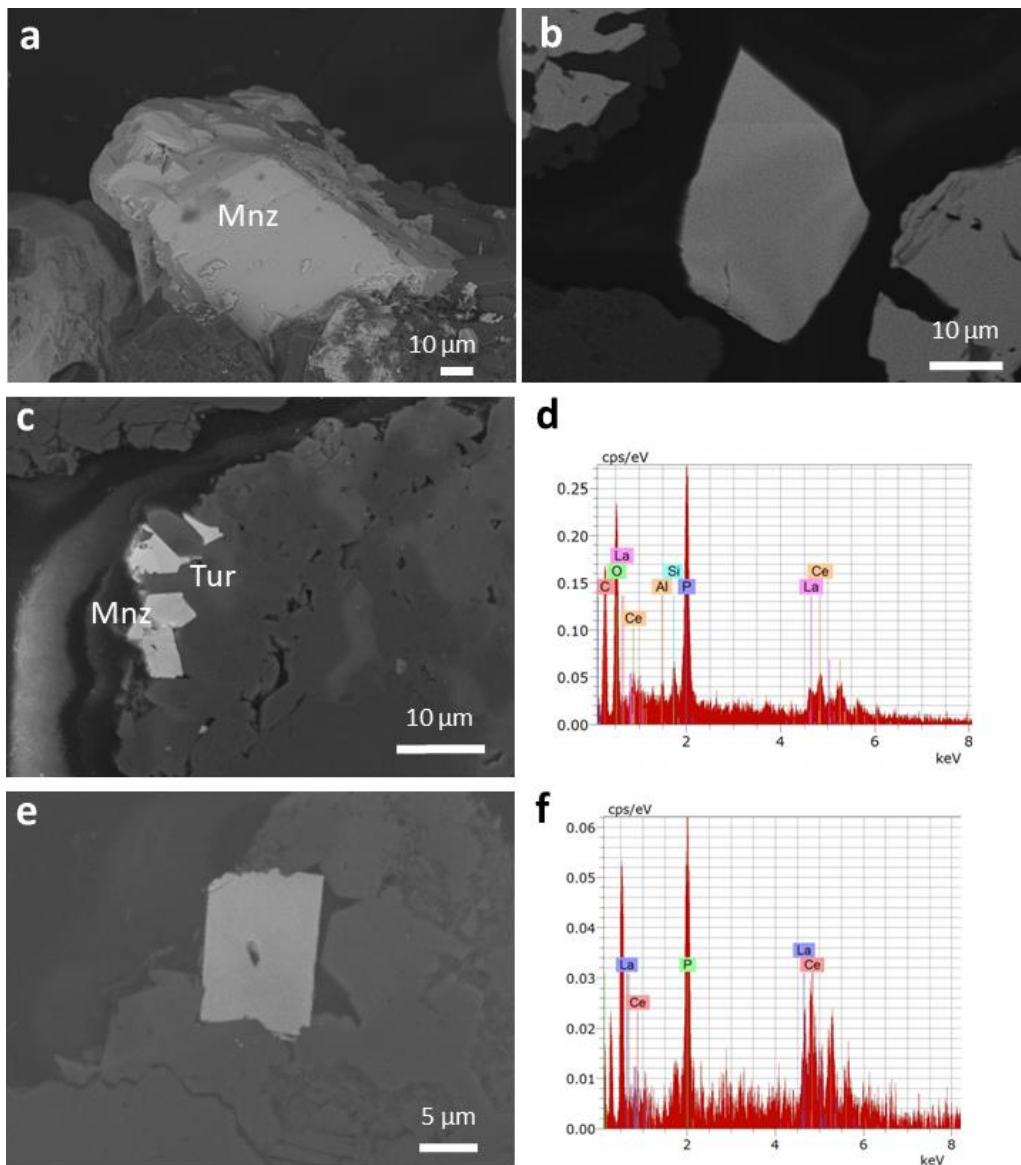


Figura 19. Monacita en el concentrado de Llallagua. A, b, c, e) cristales de monacita, d,f) espectros EDS de dos de las monacitas que nos indican su riqueza en tierras raras.

La mineralogía el concentrado también fue determinado mediante MLA. El MLA realiza una estimación modal de la mineralogía, es decir, a partir del análisis químico que realiza el EDS en cada punto, atribuye ese punto a un mineral, de acuerdo a la base de datos que le fue insertada en el software, la cual presenta un listado de minerales con la composición correspondiente. Esto hace que el programa no distinga entre minerales polimorfos o presente dificultades entre minerales hidratado o anhidros, ya que el EDS sólo analiza los elementos a partir del peso atómico 4.

La composición mineralógica del concentrado determinada por MLA aparece en la Tabla 5. Como se puede observar el mineral que es más abundante es la casiterita con un 57,41% en peso. Este valor contrasta con el obtenido en DRX, en el que los concentrados oscilaban entre 23 y 35 %. Sin embargo, si tenemos en cuenta los análisis químicos, éstos concuerdan con este contenido en casiterita.

En el caso de metales destacan los óxidos e hidróxidos de hierro con un 10,44 y el rutilo con un 4,6.

Tabla 5. Distribución de los minerales en el concentrado (% en peso) determinado mediante MLA.

Mineral	Fórmula	Peso %
Casiterita	SnO_2	57,41
Cuarzo	SiO_2	7,13
Plagioclasa	$\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_3\text{AlO}_8$	0,02
Turmalina	$\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	11,22
Moscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,41
Biotita	$\text{KMg}_2^{5}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,75}\text{F}_{0,25}$	0,32
Clorita	$(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6$	0,09
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,23
Rutilo	TiO_2	4,60
Ilmenita	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$	0,04
Óxidos de Fe	$\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$	10,44
Pirrotita	$\text{Fe}_{0,95}\text{S}$	1,28
Pirita	FeS_2	0,37
Arsenopirita	FeAsS	0,05
Estannita	SnS	0,01
Galena	PbS	0,01
Crandallita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$	0,10
Florencita	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	0,16
Fosfato-Al	$\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$	0,06
Fosfato Pb-Al	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	0,20
Fosfato Fe-Pb	$(\text{Pb},\text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2$	0,33
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	0,15
Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	1,30
Barita	$\text{Ba}(\text{SO}_4)$	0,14
Xenotima	$\text{Y}(\text{PO}_4)$	0,04
Monacita	$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,2}\text{Th}_{0,05}(\text{PO}_4)$	1,62
Circón	ZrSiO_4	0,69
Wolframita	$(\text{Fe},\text{Mn})(\text{WO}_4)$	0,47
Total		100,00

El segundo mineral en abundancia es la turmalina, con un 11,22 % en peso. El otro silicato relativamente abundante es el cuarzo, con un 7,13 %. Los silicatos son minerales más ligeros, con lo que éstos deberían haberse fraccionado hacia la fracción ligera en la separación gravitacional.

En el caso de minerales que puedan contener tierras raras tenemos a la monacita con un 1,62%, la xenotima con un 0,04%, la crandalita con un 0,1% y finalmente la florencita con un 0,16%. En conclusión, que los minerales con tierras raras constituyen un 1,83% de todo el concentrado.

Análisis de liberación mineral

Otra información que nos proporciona el MLA además de la determinación de los minerales presentes son las características de liberación de los mismos. Para ello nos proporciona información sobre el grado de liberación y la relación entre minerales. Los resultados de MLA nos indican el % de mineral liberado, el % que se encuentra formando asociaciones binarias y el que se halla en asociaciones ternarias. También indica el % de asociación con los diferentes minerales. Esto lo hace en detalle para cada una de las partículas analizadas.

El número total de partículas analizadas en el MLA del concentrado fue de 60.615 i 113.583 granos. De estos hay 33.965 granos de casiterita, 1.190 de de monacita, 88 de xenotima y 779 de florencita.

Estas características se han determinado en los minerales que constituyan o puedan constituir menas, es decir, la casiterita y los minerales que contienen tierras raras que en este caso son la monacita, xenotima y florencita.

La xenotima un fosfato de itrio o iterbio. La florencita es otro fosfato de tierras raras y aluminio que se encuentra hidratada las principales tierras raras que suelen abundar son el lantano y el neodimio.

Casiterita

Únicamente poco más de la mitad de la casiterita del concentrado se encuentra liberada el 57,6% del total. Formando partículas binarias se encuentra el 32,42 %. en total entre liberada y binaria representarían el 90,01% total del concentrado (Tabla 6).

Tabla 6. Características de liberación de la casiterita en el concentrado.

Asociación de la Casiterita	% en peso
Liberada (%)	57,60
Total binaria (%)	32,42
Total ternaria (%)	9,99
Total Lib+Bin (%)	90,01

En el caso de encontrarse formando partículas binarias y ternarias, la casiterita se halla principalmente en contacto con cuarzo, turmalina, rutilo y casiterita. Esto ha sido ya apreciado en las observaciones al SEM (Figura 20) y el MLA permitió cuantificar estas apreciaciones y además determinar las asociaciones menores (Tabla 7).

Tabla 7. % en peso de los minerales que rodean a la casiterita.

Casiterita rodeada por... (peso %)	Partículas binarias (%)	Partículas ternarias (%)
Cuarzo	13,91	2,79
Turmalina	9,90	2,43
Rutilo	3,18	1,82
Moscovita	2,58	1,35
Goethita	0,99	0,56
Jarosita	0,56	0,17
Caolinita	0,17	0,12
Monacita	0,16	0,22
Florencita	0,10	0,09
Biotita	0,08	0,14
Crandalita	0,02	0,04

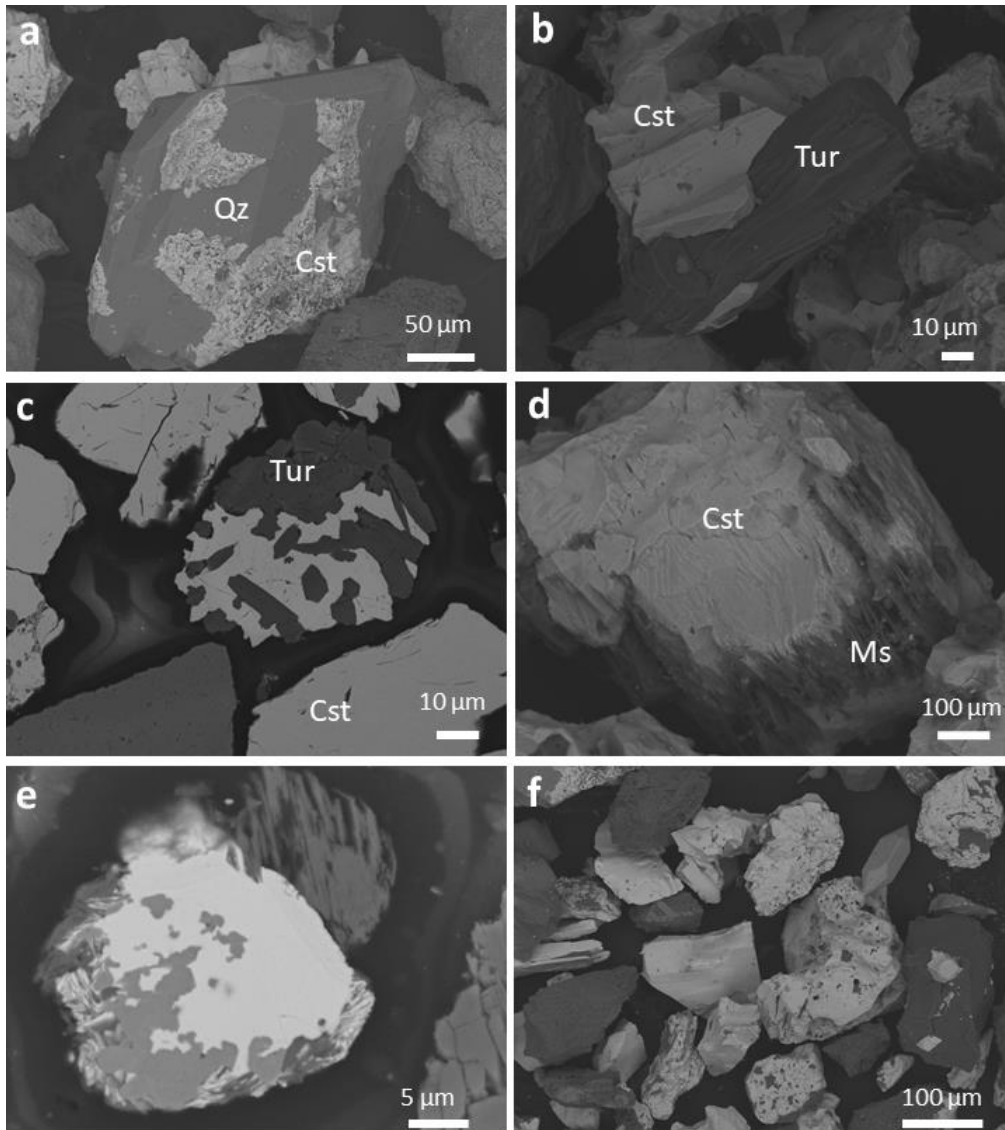


Figura 20. Asociación de casiterita con otros minerales. a) en contacto con cuarzo, b,,c) en contacto con turmalina cristales de monacita, d) con moscovita, e) con rutilo f) con diversos minerales.

Un problema adicional al poco % de casiterita liberada es estrecha su estrecha interrelación con los minerales con los que se halla asociada, de tal manera que el área de contacto entre ambos es muy grande y resulta difícil extraer porciones puras de este mineral (Figura 21).

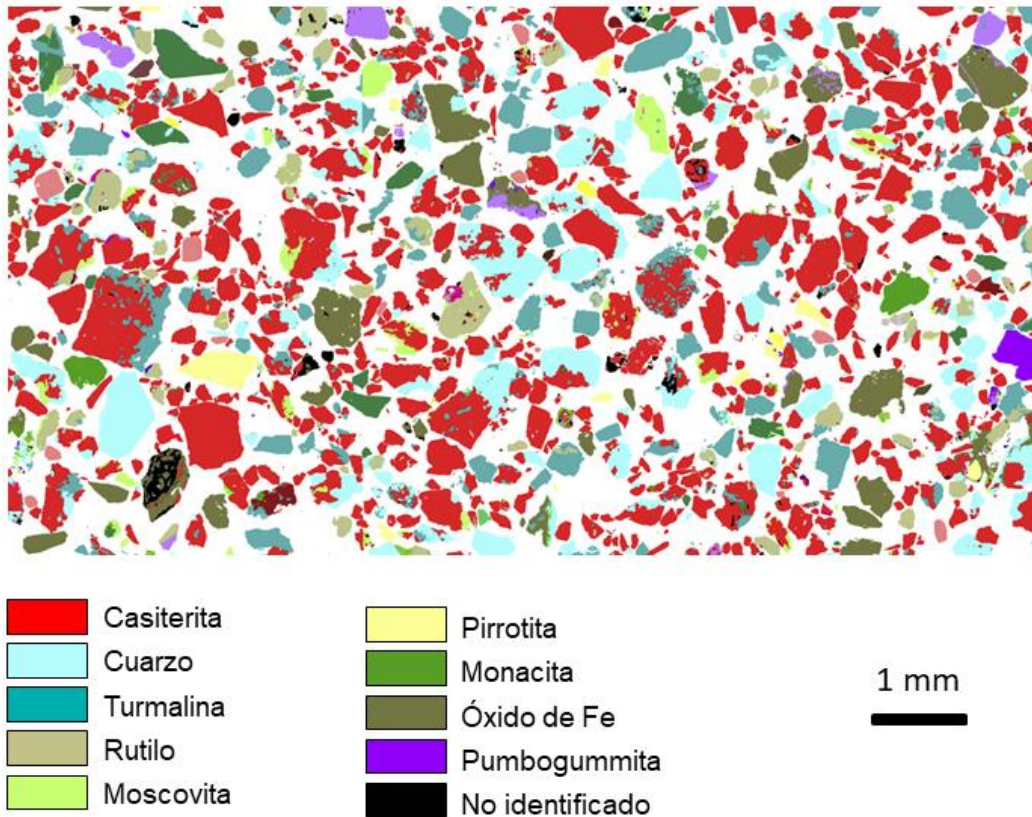


Figura 21. Imagen MLA del concentrado en el que se observa la interrelación entre los minerales del concentrado.

El análisis de liberación de la casiterita por rangos de ley se muestra en la Figura 22. Como se ve en la figura, existe bastante casiterita que se halla en partículas mixtas con contenidos de otros minerales. A pesar de haber un 57.6 % de casiterita liberada, si consideramos como liberadas las partículas que contienen >90% en peso de casiterita, esta cantidad aumentaría hasta 65, 73%.

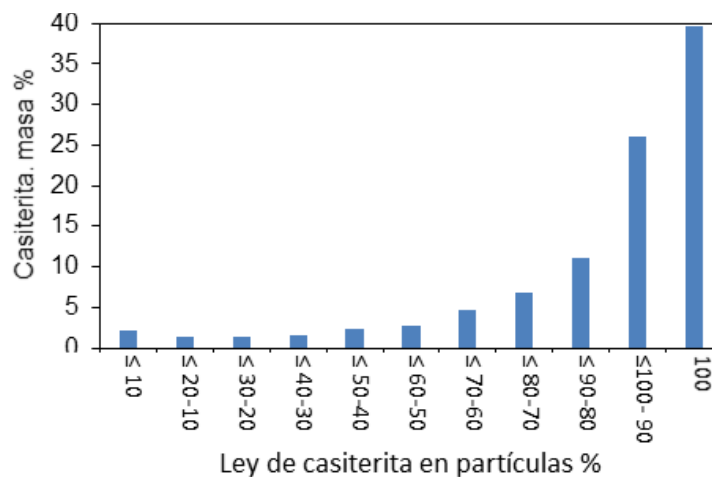


Figura 22. Distribución de la casiterita según su contenido en las partículas.

Monacita

La monacita en este concentrado un 57,5% se encuentra liberada, en asociación binaria es un 28,57 destacando la turmalina y el cuarzo con un 5,44. Con asociación ternaria sería un 13,94. Por tanto se puede decir que en el concentrado la gran mayoría se encuentra liberada o con minerales no metálicos (Tabla 8). En este caso, se considera como liberada la mena que contiene una pureza del mineral del 95 %.

Tabla 8. Características de liberación de la monacita en el concentrado.

Asociación de la monacita	%
Liberada (%)	57,50
Total binaria (%)	28,57
Total ternaria (%)	13,94
Total Lib+Bin (%)	86,06

En el caso de encontrarse formando partículas binarias y ternarias, la monacita se halla principalmente asociada a silicatos. en contacto con turmalina, cuarzo, y moscovita rutilo y casiterita. Se observa al SEM (Figura 19) y ha sido cuantificado mediante el MLA (Tabla 9).

Tabla 9. % en peso de los minerales que rodean a la monacita.

Monacita rodeada por.. (peso %)	Partículas binarias (%)	Partículas ternarias (%)
Turmalina	11,19	1,87
Cuarzo	5,44	3,25
Moscovita	3,72	1,02
Biotita	0,54	0,00
Rutilo	0,63	0,55
Pirrotita	0,18	0,02
Crandalita	0,44	0,02
Florecita	0,36	0,90
Fosfato Fe-Pb	0,09	0,02
Xenotima	0,77	0,06
Circón	0,73	0,08
Casiterita	4,39	5,64

El análisis de liberación de la monacita por rangos de ley se muestra en la Figura 23. En este caso también existe bastante monacita que se halla en partículas mixtas con contenidos de otros minerales. El 57.5 % de monacita liberada, si consideramos como liberadas las partículas que contienen >90% en peso de monacita, este contenido asciende hasta el 63, 83%.

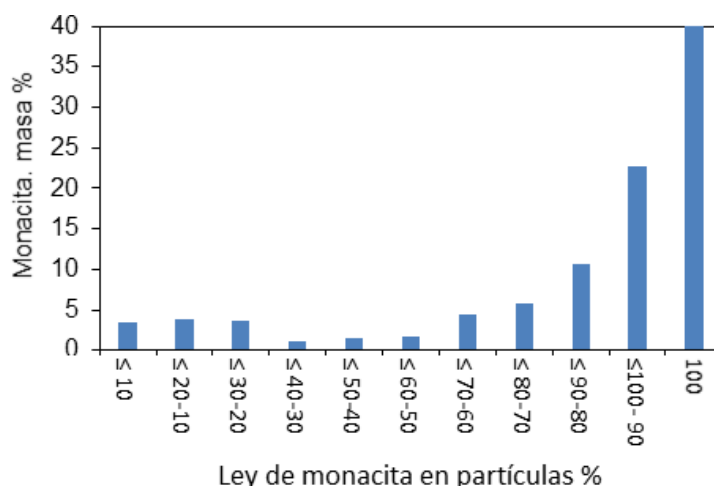


Figura 23. Distribución de la monacita según su contenido en las partículas.

Xenotima

En el caso de la xenotima el 45,31% se encuentra liberado, en asociación binaria estaría el 24,46% y un 30,23 en partículas ternarias (Tabla 10).

En la asociación binario destaca la monacita con un 14,38 por el contrario con la casiterita únicamente un 2,82 cuando se trata de una asociación ternaria representa el 30,23% y en este caso destaca la casiterita con un 9,37% y la monacita con 6,32%. La xenotima se encuentra muy relacionada con la monacita, aunque no es muy representativo ya que la concentración de este mineral es muy pequeña únicamente se trata del 0,04% (Tabla 11).

Tabla 10. Características de liberación de la xenotima en el concentrado.

Asociación de la xenotima	%
Liberado (%)	45,31
Total binaria (%)	24,46
Total ternaria (%)	30,23
Total Lib+Bin (%)	69,77

Tabla 11. % en peso de los minerales que rodean a la xenotima

Xenotima rodeada por.. (peso %)	Partículas binarias (%)	Partículas ternarias (%)
Monacita	14,38	6,32
Cuarzo	0,00	4,65
Turmalina	4,34	5,88
Casiterita	2,82	9,37
Circón	2,43	2,06
Rutilo	0,43	1,78

Florencita

Como se puede observar en la Tabla 12, el 44, 21% de la florencita se encuentra liberada es decir que no está en contacto con otro elemento, en cambio la asociación binaria se

trata de apenas un 10,23. Esta se halla en contacto principalmente con la casiterita con un 5,37 y finalmente el 45,57 restante sería de asociación ternaria en los que destaca la casiterita con 13,77% y la monacita con un 12,78 (Tabla 13). En conclusión, la florencita principalmente se puede encontrar liberada o con una asociación ternaria.

Tabla 12. Características de liberación de la florencita en el concentrado.

Asociación de la florencita	%
Liberada (%)	44,21
Total binaria (%)	10,23
Total ternaria (%)	45,57
Total Lib+Bin (%)	54,43

Tabla 13. % en peso de los minerales que rodean a la florencita.

Florencita rodeada por.. (peso %)	Partícula Binaria (%)	Partícula Ternaria (%)
Casiterita	5,37	13,77
Cuarzo	0,18	7,03
Turmalina	0,34	1,16
Moscovita	0,81	2,63
Crandalita	1,78	2,65
Fosfato Al	0,10	0,94
Fosfato Pb-Al	0,39	0,32
Jarosita	0,05	1,70
Monacita	0,66	12,78

Tamaño de liberación de las menas del concentrado

Para conocer el tamaño de liberación, en primer lugar se determinará el tamaño que presentan los diferentes minerales de interés económico. Esto ha podido ser cuantificado mediante el análisis granulométrico de los granos de los minerales a través del MLA (Figura 24).

La casiterita presenta una gran variación de tamaños de grano, con una distribución bastante regular. En el caso del P50 se encontraría en las 65,84µm y el p80 se encuentra en 124,41µm. El diámetro de partícula más grande se trataría de entre 355-300µm.

En la monacita no hay un diámetro de partícula que destaque mucho del resto ya que las proporciones son muy iguales, en el caso del p50 se encuentra en 65,68 y en el p80 107,42. El tamaño de partícula más grande se encuentra entre 212-180µm.

En el caso de la xenotima la granulometría la cual tiene más concentración de este material se trata de entre 53 µm y 45 µm con un 23,91%, el p50 de este material se encuentra en 44,73 y un p80 de 56,52. El diámetro de partícula más grande se trata de 63-53µm.

En el caso de la florencita en el intervalo de valores donde hay más concentración se trata de entre 300-250 µm con un 35,57%, el p50 de este mineral se encuentra en 103,53 y el p80 está en 271,88 el diámetro de partícula más grande se trata de 300-250µm.

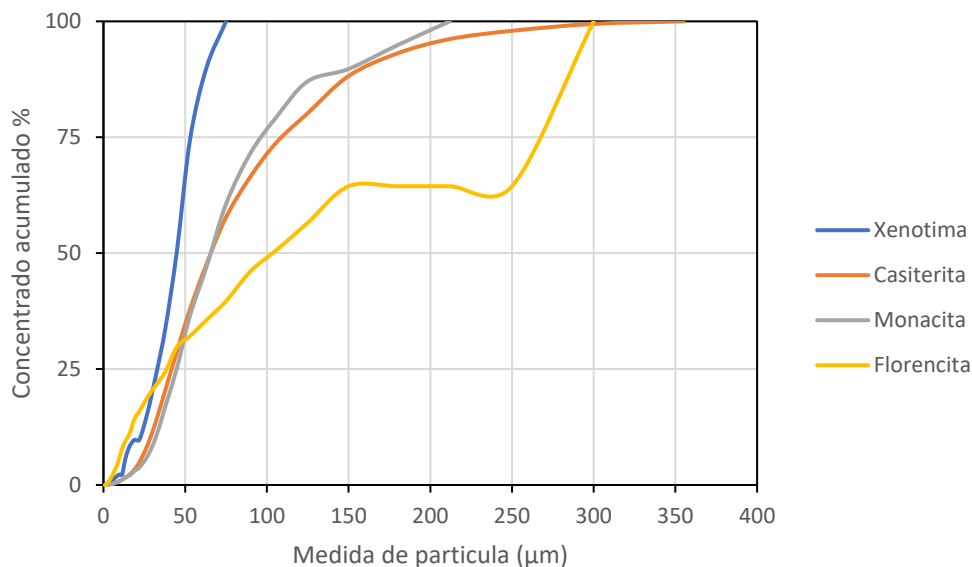


Figura 24. Distribución de los tamaños de los granos de casiterita, monacita, xenotima y florencita en el concentrado.

Discusión

Análisis económico de la producción de la planta de Catavi

El análisis químico de las colas, muestra que en las colas quedan 2340 ppm de estaño. Teniendo en cuenta que en Llallagua tiene una ley de 1,70 se está perdiendo el 13,76% explotado.

Esa cantidad de colas significa una pérdida de 2,34kg de estaño por tonelada, teniendo en cuenta que el estaño su cotización es de 27.591 €/t (07/2021) (<https://www.preciometales.com/precio-estano>) y que Llallagua está produciendo cerca de 17000 t/anales de concentrado.

Teniendo en cuenta todos los datos anteriores se ha obtenido que se están perdiendo unos 1.097.570 €.

Como todo el mundo sabe que siempre el tratamiento del concentrado ha de tener alguna pérdida, pero en este caso en concreto por cada 1% de pérdidas que se reduzca se incrementarían los ingresos en 79.765 euros anuales.

Separación de tierras raras en el concentrado

En el procesamiento del material, se habría de intentar poder separar las tierras raras del estaño ya que puede provocar un beneficio muy grande en los ingresos de la mina tal, teniendo en cuenta las proporciones de tierras raras, óxidos de tierras raras obtenidas en el análisis químico y el precio de los óxidos de tierras raras (<https://es.statista.com/>) (07/2021), y partiendo de la producción de Llagua es de 17000 toneladas anuales, hace falta destacar la cantidad de neodimio ya que se cotiza a un precio muy alto y con la concentración que hay en esta explotación que es de 1660 ppm, hace que si se pudiera separar este material del concentrado de casiterita se podrían llegar a generar 2.937.699 euros anuales, este sería el elemento más destacable ya que su gran capacidad magnética puede originar una facilidad de cara a la separación de la casiterita.

El resto de tierras raras también se podrían separar lo cual si separasen todas contando el neodimio se obtendrían 4.409.947 euros, por el contrario, la separación de estos materiales puede llegar a ser más complicada y costosa (Tabla 14, Figura 25).

Tabla 14. Beneficio que se obtendría separando las tierras raras.

	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Gd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
Cantidad (ppm)	568	1.936	2.604	5.145	178	310
Precio(€)	96.050	89.250	5.246	2.761	16.985	3.841
Ley(%)	0,06	0,19	0,26	0,51	0,02	0,03
€/kg	96,05	89,25	5,25	2,76	16,98	3,84
Kg/tn	0,57	1,94	2,60	5,15	0,18	0,31
Producción(tn/año)	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000
Valor(€/Año)	926.806	2.937.699	232.212	241.492	51.482	20.256

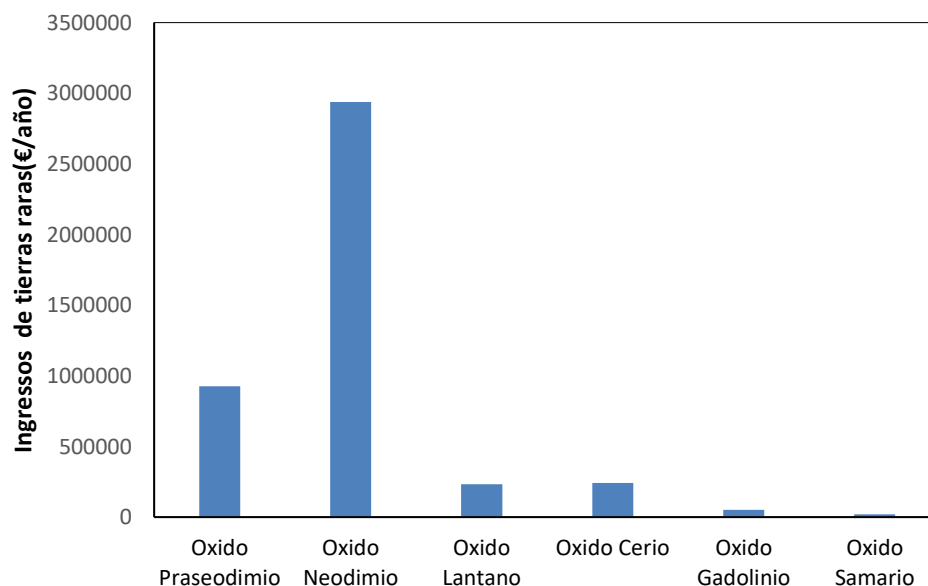


Figura 25. Beneficio que se obtendrían de las tierras raras presentes en el tratamiento

Posibles formas de separación de tierras raras

Se debe considerar esto desde dos perspectivas. (1) separación física entre los minerales de tierras raras, la casiterita y minerales ganga que todavía se encuentran en proporciones importantes en el concentrado. Para ello se debe tener en cuenta las propiedades de estos minerales con el objetivo de ver las diferencias de comportamiento entre ellos que pudieran favorecer su separación (Tabla 15)

En el caso de la separación entre casiterita y tierras raras se podría hacer mediante magnetismo, aunque el imán tendría que ser muy potente ya que la diferencia de magnetismo entre ellos es muy débil.

Tabla 15. Propiedades físicas de los minerales de interés y los más abundantes en el concentrado de Llallagua. Los valores de susceptibilidad magnética han sido tomados de Rosenblum & Bownfield (2000).

Mineral	Densidad	Dureza	Susceptibilidad magnética
Casiterita	6,8-7,1	6-7	>1,7
Monacita	7,24	5-5,5	0,3-1,0
Cuarzo	2,62	7	>1,7
Turmalina	3-3,2	7-7,5	0,8->1,7
Moscovita	2,82	2-2,5	0,3-1,4
Rutilo	4,25	6-6,5	0,8->1,7

(2) El otro aspecto a considerar es la separación de los metales útiles del concentrado. Esto sería mediante la utilización de técnicas pirometalúrgicas o hidrometalúrgicas. En este caso las primeras se descartan por la elevada energía que se consume en este proceso y las emisiones al medio ambiente. En el caso de la separación de tierras raras lo más recomendable económicamente es la obtención del óxido de neodimio ya que es un material más caro que el estaño y su concentración es bastante buena, ya que el óxido de cerio o de lantano que son las tierras raras con más concentración son mucho más baratas que el estaño (Tabla 16).

Tabla 16. Comparación de precio de las principales tierras raras y el estaño

	€/tonelada
Nd ₂ O ₃	89.250
Ce ₂ O ₃	3.248
La ₂ O ₃	6.558
SnO ₂	32.460

En hidrometalurgia las características del óxido de neodimio las cuales nos servirían para realizar la separación serían su diferencia de comportamiento frente a los ácidos, ya que el óxido de neodimio es soluble en ácidos y la casiterita no. Por lo tanto, se podrían separar mediante una solución ácida en el concentrado. Realizando una buena separación se podrían llegar a extraer 2,8 toneladas de óxido de neodimio anuales.

Conclusiones

Las colas y desmontes del procesamiento de los materiales extraídos de la mina SXX todavía contienen cantidades muy elevadas de estaño. Éstos se están reprocesando y consitiyen material de alimentación de la planta de procesamiento de Catavi.

El material es concentrado por separación gravitatoria usando mesas de sacudidas. La molienda que se realiza antes del tratamiento es muy limitada, siendo el material de la salida del molino de tamaño muy poco menor que el de la alimentación, siendo el tamaño promedio de las partículas 0.5 mm. En el concentrado el diametro de las particulas son más más finas, 0,3mm y en las colas las más gruesas, entre 0,4-0,6.

La composición mineralógica de la alimentación encontrada mediante en el análisis de las Arenas y las lamas nos indica que el mineral más abundante es cuarzo, seguido de turmalina y micas, con menores cantidades de rutilo, casiterita y monacita. Después de la separación el concentrado se enriquece en los minerales de mayor densidad, es decir, casiterita, rutilo, óxidos de Fe y monacita, mientras que la mayoría de los silicatos van a las colas finales, excepto el circón que queda en el concentrado.

En la composición del concentrado hay un 41,3 % de casiterita, se encuentran entre 9.000 y 12.000 ppm de tierras raras principalmente cerio, lantano y neodimio y también hace falta destacar que hay presencia de materiales radioactivos como el torio y el uranio. En el caso de las colas lo único destacable son las 2340 ppm de casiterita ya que la cantidad de tierras raras que hay en las colas es muy pequeña.

El análisis MLA nos indicó en primer lugar las cantidades de mineral del concentrado entre los cuales destacan la casiterita con un 57,41% y la monacita con un 1,62%, también nos indicó el grado de liberación. En el caso de la cassiterita poco más de la mitad se encuentra liberada, un 57.6 % de la masa total. El resto se halla asociado a otros minerales en partículas binarias, ternarias o de diversos minerales.

En el caso de la monacita un 57,5% se encuentra liberada. Tanto la casiterita como la monacita se hallan asociadas principalmente a cuarzo, turmalina y moscovita. El tamaño de liberación, que tanto la monacita como la casiterita les de alrededor de 150 µm. por lo tanto el tamaño de partícula del material tratado es muy superior, lo que justifica que en las colas finales todavía queden contenidos importantes de estaño.

Según un análisis económico se ha determinado que por cada 1% que se mejore la eficiencia del tratamiento del estaño, se incrementan los ingresos en 80.000€ anuales ya que se está perdiendo un 13,76% de lo explotado.

Al tener una cantidad tan elevada de tierras raras se podrían separar de la cassiterita y venderlas como subproducto. Esto se podría realizar de manera física o, lo que es más factible, mediante un proceso metalúrgico durante la recuperación del estaño. Desde un punto de vista económico la mejor opción se trataría de separar el óxido de neodimio ya que es un material muy valioso económicamente y hay unas concentraciones bastante generosas la separación de este material les reportaría 3 millones de euros anuales.

Bibliografía

- Ahlfeld, F. (1936). The tin deposits of Llallagua, Bolivia. *Economic Geology*, 31(2), 219–221. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.31.2.219>
- Alfonso, P., Hamid, S. A., García-Vallès, M., Llorens, T., Moro, F. L., Tomasa, O., ... & Polonio, F. G. (2018). Textural and mineral-chemistry constraints on columbite-group minerals in the Penouta deposit: Evidence from magmatic and fluid-related processes. *Mineralogical magazine*, 82(S1), S199-S222.
- Alfonso, P., Zambrana, R. N., & Loredó, V. (2019). *Relevancia Mundial de la Minería de Estaño de Llallagua Bolivia*. En *Congrés de Patrimoni Miner i Història de la Minería i de la Geologia a Catalunya. Homenatge a Lluís Marià Vidal. Solsonès, Bages i la Noguera, maig de 2018: llibre d'actes* (pp. 229-240). SIGMADOT.
- 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 Espanola de Ceramica y Vidrio*, 52(3), 143–150. <https://doi.org/10.3989/cyv.192013>
- Betkowski, W. B., Rakovan, J., & Harlov, D. E. (2017). Geochemical and textural characterization of phosphate accessory phases in the vein assemblage and metasomatically altered Llallagua tin porphyry. *Mineralogy and Petrology*, 111(4), 547–568. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0510-6>
- Catlos, E. J., & Miller, N. R. (2017). Speculations Linking Monazite Compositions to Origin: Llallagua Tin Ore Deposit (Bolivia). *Resources*, 6(3), 36. <https://doi.org/10.3390/resources6030036>
- Dietrich, A., Lehmann, B., & Wallianos, A. (2000). Bulk Rock and melt inclusion geochemistry of bolivian atain porphyry systems. *Economic Geology*, 95, 313–326.
- Fandrich, R., Gu, Y., Burrows, D., & Moeller, K. (2007). Modern SEM-based mineral liberation analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 84(1–4), 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.07.018>
- Freixas, A. (2014). *Recovery of tin from mining dumps and tailings in Bolivia*. Trabajo final de grado. UPC.
- Gavilán, P. (2018). Estudio sobre la pequeña minería y minería artesanal: desafíos del sector; el caso de las cooperativas mineras bolivianas. Tesis de Grado, Univ. De Concepción, Chile.
- Grant, J. N., Halls, C., Avila Salinas, W., & Snelling, N. J. (1979). K-Ar ages of igneous rocks and mineralization in part of the Bolivian tin belt. *Economic Geology*, 74(4), 838-851.
- Gray, F., Kramer, D. A., & Bliss, J. D. (2000). Gallium and gallium compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

- Hyrsl J, Petrov A (2006) Famous mineral localities: Llallagua, Bolivia. *Mineralogical Record* 37, 17–163.
- Ishihara, S., Murakami, H., & Marquez-Zavalía, M. F. (2011). Inferred indium resources of the Bolivian tin-polymetallic deposits. *Resource Geology*, 61(2), 174-191.
- Kempe, U., Lehmann, B., Wolf, D., Rodionov, N., Bombach, K., Schwengfelder, U., & Dietrich, A. (2008). U–Pb SHRIMP geochronology of Th-poor, hydrothermal monazite: an example from the Llallagua tin-porphry deposit, Bolivia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17), 4352-4366.
- Laurence, D. (2011). Establishing a sustainable mining operation: an overview. *Journal of Cleaner Production*, 19(2-3), 278-284.
- Oyarzun, J., & Oyarzun, R. (2011). *Minería Sostenible : Principios y Prácticas*.
- Oporto Ordóñez, L. (2017). Llallagua: la ciudad del estaño. *Fuentes* 11, 53, 94-100.
- 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*, 481, 100-107.
- Rosenblum, S., & Brownfield, I. K. (2000). *Magnetic susceptibilities of minerals*. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Ruiz, M. (2011). Estudio de la adaptación de la tecnología de molienda por molinos de rodillos de alta presión para el procesamiento de las colas de minera de estaño ubicadas en la localidad de Siglo XX. Tesis de Máster, UPC.
- Sillitoe, R. H., Halls, C., & Grant, J. N. (1975). Porphyry tin deposits in Bolivia. *Economic Geology*, 70(5), 913–927. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.70.5.913>.
- Soto, N. (2014). Mineralogía de los jales de la mina de estaño de Catavi, Potosí, Bolivia: aspectos económicos y Ambientales. Tesis de Grado, UNAM.
- Turneure, F. S. (1935). The tin deposits of Llallagua, Bolivia. *Economic Geology*, 30(1), 14-60.
- USGS (2021). Mineral Commodity summaries 2021. US Department of the Interior and U.S. Geological Survey.
- Zambrana, R.N. (2016). Retratamiento de colas finales planta C-4 de la mina de Catavi (Potosi-Bolivia); una propuesta técnica económica y ambiental. *Planta*, 100, 4. TFM UPC.
- Zglinicki, K., Szamałek, K., & Konopka, G. (2020). Monazite-bearing post processing wastes and their potential economic significance. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi / Mineral Resources Management*, 36(1), 37–58.

Webs

<https://www.rankia.com/blog/metales-preciosos/5063785-precio-estano-dispar-medida-que-aumenta-demanda>

<https://es.statista.com/>

http://www.energiabolivia.com/index.php?option=com_content&view=article&id=2197&Itemid=113).

<https://www.preciometales.com/precio-estano>