

Caracterización mineralógica de los caolines del yacimiento Los azufres del estado de Michoacán, México

Mineralogical Characterization of the Kaolin Deposit Los Azufres from Michoacan, Mexico

Rafael Quintana Puchol¹
Sandra Bribiesca Vázquez²
Víctor Hugo³

¹Director del Grupo de Desarrollo e Investigación del Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de Las Villas "Marta Abreu".

²Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de Las Villas "Marta Abreu".

³Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michuacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

RESUMEN: En el trabajo se realiza una caracterización mineralógica de los caolines del yacimiento Los azufres empleando la difracción de rayos X. Además se realiza un estudio granulométrico de la fracción dispersa <50 µm, caracterizando el grado de ordenamiento estructural del mineral arcilloso; así como el tamaño de las cristalitas. Todos estos datos brindan una clasificación mineralógica por las zonas del yacimiento, que permite precisar los eventos hidrotermales ocurridos en todo el yacimiento.

Palabras claves: Arcillas, caolines, mineralogía, difracción de rayos X, tamaño de cristalitas, desorden estructural

ABSTRACT: In this it is made a mineralogical characterization of kaolin from Los azufres deposit, using X ray diffraction. Moreover, a particle size study from very small dispersed fractions <50 µm is performed, characterizing disorder degree of clay mineral, as well as the average crystallite size of kaolinite. All this data give a mineralogical classification for deposit zones, that allow to establish with precision the hydrothermal events occurred in the whole clay mineral deposits.

Key words: Clay, kaolin, mineralogy, X ray diffraction, crystallite size, structural disorder.

INTRODUCCIÓN

El objetivo central de este trabajo consiste en realizar una caracterización mineralógica por difracción de rayos X de las diferentes zonas del yacimiento Los azufres. Los resultados permiten conformarse una idea de los eventos hidrotermales que han ocurrido en dicha región.

Los estudios granulométricos y de ordenamiento estructural de la caolinita de las fracciones dispersas amplían la caracterización de los caolines y precisan algunas de sus características tecnológicas, como la plasticidad. El estudio permite, en general, esgrimir criterios para seleccionar las diferentes tipos de rocas y distribuirlas según los fines industriales o según las diferentes categorías de calidad de los caolines acorde con las zonas de los yacimientos.

DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA DEL YACIMIENTO

La zona de estudio se encuentra en el estado de Michoacán dentro del campo geotérmico de Los azufres, y más precisamente en la falda sudeste del Cerro El Gallo. La zona de estudio varía en las cotas 2925 a 3050 msnm., con un área aproximadamente de 30 ha. En general las rocas existentes, indican una serie de eventos volcánicos cuya edad varía del Mioceno tardío (6 M.a.) al reciente. Todos ellos pertenecientes a la evolución del Cinturón Volcánico Mexicano (Figura 1).

Las rocas más antiguas, están constituidas por una secuencia que varía de andesitas basálticas a dacitas de edad Mioceno tardío a Plioceno temprano (de 6 a 3 M.a.). Por encima de estas rocas, tenemos una serie de eventos volcánicos de edad Cuaternaria, que empezaron con derrames de riolitas fluidiales y esferolíticas, andesitas de textura porfírica, domos de riolitas vítreas con eventos explosivos que originaron gran cantidad de tobas pumicíticas y, por último, existió la evacuación de lavas de composición dacítica y basáltica.

A excepción de las riolitas vítreas y los basaltos, con edades inferiores a los 500 000 años, estas rocas han sido afectadas por tres eventos de fraccionamiento y fallamiento geológico, es decir eventos tectónicos en diferentes épocas geológicas.

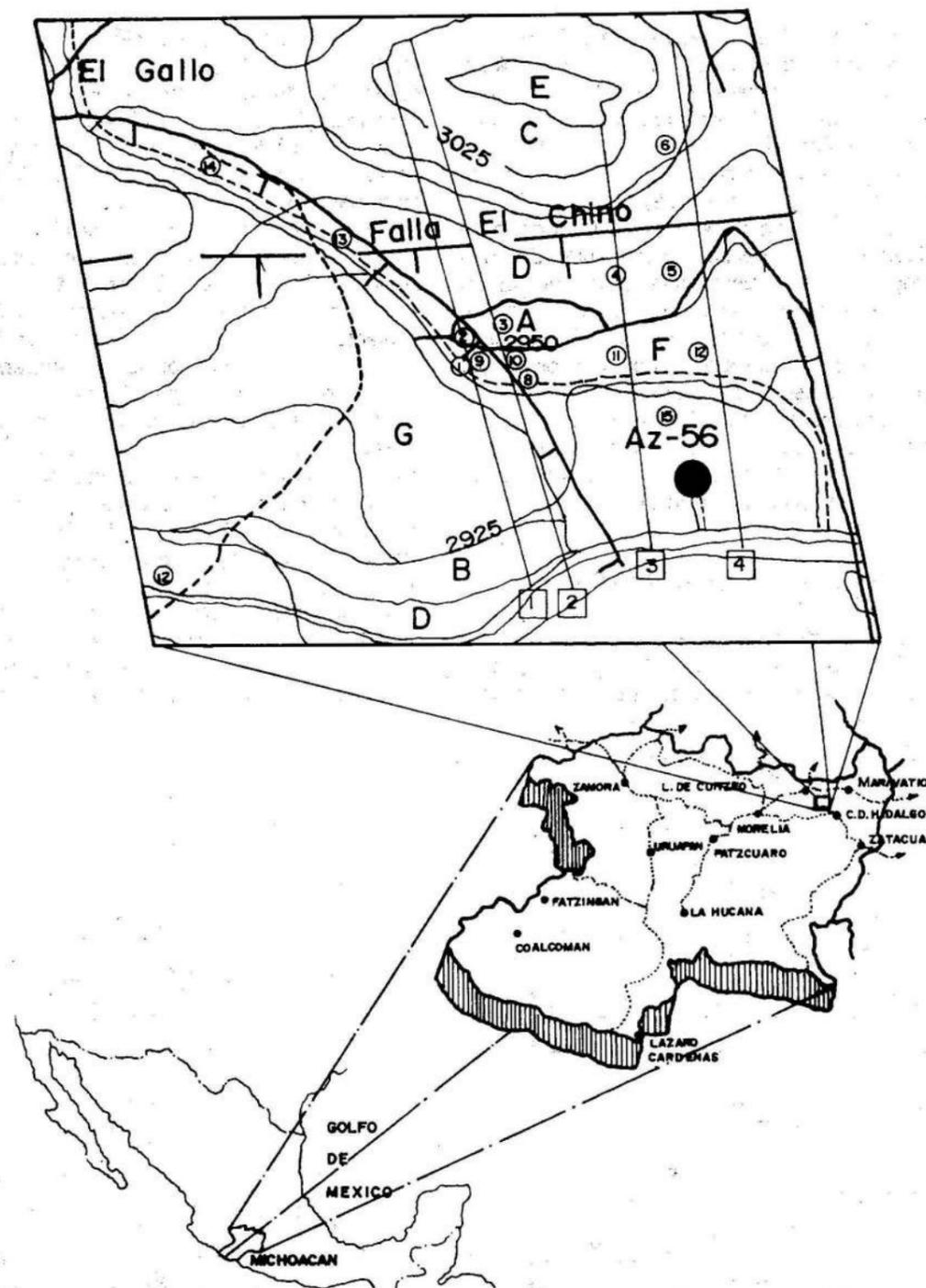


FIGURA 1. Ubicación geográfica del yacimiento Los azufres en el Estado de Michoacán en México.

El primer evento tectónico afecta solo a las andesitas de las rocas más antiguas locales y presenta fallas orientadas NNO-SSE.

El segundo, y más importante, se desarrolló primero con estructuras EN-SO y después con fallas E-O, está conformando el sistema regional del fracturamiento asociado al volcanismo del Cinturón Volcánico Mexicano.

Por último, el sistema estructural más reciente (E-O), define las condiciones favorables para el ascenso y

entrapamiento de flujos hidrotermales. En el área se encuentran gran cantidad de zonas de alteración hidrotermal como caolinización, y propilitización que se ubican de modo preferencial sobre los escarpes de fallas con dirección E-W.

El relieve predominante, dentro del complejo montañoso de Los azufres, se debe principalmente al material magmático y además a los eventos tectónicos que han afectado el área. La sierra donde se encuentra enclavado

el campo geotérmico de Los azufres, se caracteriza por presentar dos tipos principales de geoformas; las volcánicas, asociadas a los domos de riolita y dacita y por otro lado las geoformas modeladas por el fallamiento y fracturamiento, de estas últimas sobresalen los valles E-O, ligados a las fallas. Eventualmente las estructuras NO-SE han modelado valles con esa dirección. (Figuras 1 y 2).

La roca aflorante en el área de estudio corresponde a la unidad riolítica fluidal esferolítica (unida Qrf en el mapa geológico general). Estas rocas ácidas afloran en toda la porción central del área de Los azufres. En general presenta una textura fluidal y esferolítica. De acuerdo a los reportes obtenidos de la perforación de los pozos, la riolita alcanza espesores del orden de los 800 m. Estas riolitas, y en general en toda la zona del cerro El gallo, están muy afectadas por los fenómenos hidrotermales, por lo que se han formado grandes zonas de caolinización y silicificación (Figura 2).

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

De las muestras seleccionadas de diferentes zonas del yacimiento (Figura 2) se extrajeron porciones representativas, una parte de las cuales fueron sometidas

individualmente a la acción de soluciones de ácido clorhídrico al 10 % y de agua oxigenada al 5 %, con el objetivo de detectar la presencia de carbonatos y sustancias orgánicas respectivamente. En todos los casos el ensayo resultó negativo. Otra parte de las muestras se sometieron a un secado a 110 °C, hasta peso constante para conocer el contenido de humedad. El contenido de agua en las muestras oscila entre 15,4 hasta el 32,7 %, lo cual está en función del contenido del mineral arcilloso en las mismas (Griffen, 1997; Grim, 1988).

Una parte de las muestras vírgenes (sin ningún tratamiento) se sometieron a un proceso de desagregación no destructivo, el cual consiste en embeber 100 g de la muestra en 300 ml de agua desionizada durante 24 horas. Posteriormente se disgrega la muestra con una paleta de goma, presionando cuidadosamente la muestra embebida contra las paredes de un mortero de porcelana hasta formar una pasta. Después se añade paulatinamente más agua y mediante agitaciones y presionando ligeramente con la paleta de goma se logra hacer suspensiones, cuyos volúmenes tienen una profundidad de unos 10 cm, los que se someten luego durante 3 min., a dispersión ultrasónica. Se dejan en reposo las suspensiones durante aproximadamente 5 minutos y se extrae cuidadosamente mediante una manguera fina, tratando de que

al trasvasar las suspensiones de partículas < 50 mm no arrastren al recipiente de vidrio las fracciones > 50 mm sedimentadas. Esta operación se repite varias veces hasta que la suspensión trasvasada presente una ligera turbiedad. Las fracciones gruesas se secan a temperatura de 110 °C y se pesan. Cuando las suspensiones dispersas (< 50 mm) del recipiente receptor hayan sedimentado totalmente se decanta el agua clara, constituyendo el sedimento un concentrado de fracciones enriquecidas con material arcilloso, además será la base material para posteriores experimentos (Quintana, 1984).

ANÁLISIS ROENTGENOFÁSICO Y CRITERIOS ESTRUCTURALES

Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de una muestra policristalina o de polvos obtenidos en un difractómetro proporciona una serie de informaciones que están avaladas por las características paramétricas siguientes:

- La posición del máximo del reflejo se emplea en el análisis cualitativo para determinar las fases presentes de una muestra,
- El ancho integral del reflejo se usa para calcular el tamaño de las cristalitas y los deformaciones estructurales de la celda,
- El centro de gravedad del reflejo se utiliza en la determinación precisa de los parámetros de la celda unidad,
- La intensidad integral del reflejo es necesaria para el cálculo de los factores estructurales que caracterizan a un compuesto dado y se emplea en el análisis cuantitativo de fases (Howard, 1997; Glegg, 1998).

ANÁLISIS ROENTGENOFÁSICO

Una porción representativa de cada muestra secada a 110 °C fue triturada cuidadosamente en un mortero de ágata y pasada por un tamiz de 270 mesh (< 53 mm) para realizar un difractograma de polvo que recoja todo el carácter multifásico de la muestra. Al realizar los difractogramas de polvos se trató de que el portamuestra contuviera la misma cantidad de muestra y la misma disposición respecto al haz incidente con el objetivo de comparar visualmente las diferencias macroscópicas del contenido de las fases presentes en cada una de las muestras analizadas (Brindley, 1980; Tsirelson, 1996).

La obtención de los patrones de difracción de polvo se realizó con un aparato Philips PW1200 operándolo a 35 kV y 15 mA y empleando radiación $\lambda_{CuK\alpha}$ (0,15406 nm) filtrada con Ni. La identificación de fases en patrón de difracción de rayos X se realizó mediante un software en una PC, basándose en los criterios de búsqueda según Arriotua (1996).

En general en los resultados obtenidos en la identificación de fases de los patrones de difracción de rayos X se puede advertir la presencia constante de caolinita, cristobalita y cuarzo (en casi todas las muestras) y alunita, tridimita y de un mineral esmectítico en algunas pocas.

En la Tabla 1 se recogen las fases que se manifiestan con mayor intensidad en cada muestra secada y triturada sin haber recibido tratamiento posterior alguno.

Las muestras analizadas, según su composición mineralógica, las podemos clasificar teniendo en cuenta el principal constituyente en cuatro grupos (Datson, 1997).

1. A este grupo corresponden las muestras que tienen como constituyente principal la caolinita. La muestra Az-12 resultó ser caolinita de una alta pureza ya que no se detectaron reflejos diferentes a los de este mineral arcilloso, con excepción de un pequeño reflejo, presumiblemente de rutilo. La muestra Az-11 contiene además una pequeña cantidad de cuarzo (solo aparece el pico principal y además muy pequeño). La muestra Az-15a aparte de caolinita contiene alunita y cristobalita y por último la Az-6 contiene como impurezas pequeñas cantidades de alunita y cuarzo.
2. En este grupo se presenta como constituyente principal la alunita; la muestra Az-13 es la que contiene mayor cantidad de este sulfato de aluminio y sodio-potasio (alunita), también la acompaña como impureza el cuarzo. La muestra Az-3 contiene como impurezas cristobalita y un mineral esmectítico. La muestra Az-2 está constituida fundamentalmente por alunita, caolinita y cristobalita.
3. En este grupo se presenta la cristobalita como constituyente principal. La muestra Az-1 contiene además pequeñas cantidades de alunita y cristobalita; en la Az-7 se presentan como minerales acompañantes caolinita, tridimita, cuarzo y alunita; la Az-9 va acompañada de cantidades apreciables de caolinita y como impureza el cuarzo; la Az-14 es muy similar a la muestra anterior solo que presenta mayor cantidad de caolinita; la Az-8 también contiene tridimita y en menor proporción la caolinita, así como un mineral esmectítico; en el caso de la muestra Az-16 están presente en forma predominante la cristobalita y la caolinita, finalmente la muestra Az-15b además contiene una mayor cantidad de caolinita.
4. En este grupo se presentan como constituyentes principales el cuarzo y la sílice. En Az-4 se encontró que la muestra corresponde a sílice amorfa, mientras que la muestra Az-5 presenta las tres formas alotrópicas de la sílice: cuarzo, tridimita y cristobalita con la presencia de caolinita.

Criterios sobre el orden estructural del mineral arcilloso

Una forma preliminar y rápida de apreciar cualitativamente el grado de orden estructural de una sustancia cristalina es su capacidad para resolver el doblete $CuK\alpha_{1,2}$ de la radiación monocromática empleada

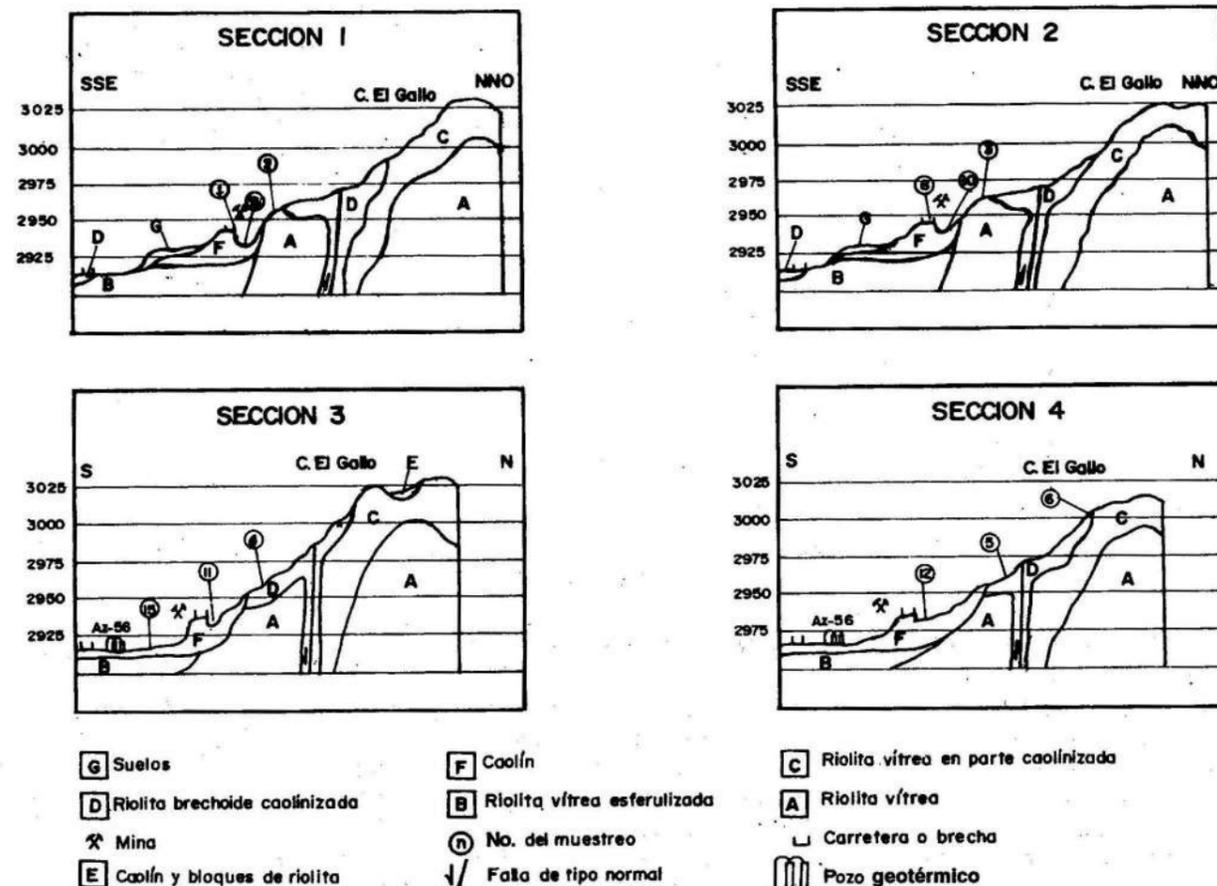


FIGURA 2. Secciones del Cerro El gallo, enclave del yacimiento Los azufres y en donde se tomaron las muestras analizadas

da o de diferenciar dos líneas de difracción correspondientes a planos, cuyas distancias interplanares son muy próximas (Brindley, 1988; Tsirelson, 1996).

En el caso de la caolinita, el grado de orden estructural se puede valorar según las características de cómo se presentan los reflejos con $k \neq 3n$. Estos reflejos son sensibles a los desplazamientos en el eje b a distancias de $< b/3$, que provocan en determinados reflejos variaciones sensibles en la intensidad y el grado de resolución, en especial en los reflejos (020), (110) y (111), entre otros, son susceptibles a estas irregularidades. La "triclinidad" de la celda unitaria (ángulos $\neq 90^\circ$) se puede valorar según la resolución de los reflejos (021) ($d = 0,3849 \text{ nm}$) y (021) ($d = 0,3741 \text{ nm}$) (Brindley, 1980; Griffen, 1997).

También existen diversos criterios de cuantificar el grado de desorden reticular de la caolinita, entre los cuales se encuentran aquellos que se basan en las relaciones de intensidades entre distintos reflejos. Por ejemplo Murray y Lyons (1956), sugiere emplear la relación entre las intensidades I_{021} y I_{060} . Sin embargo Hincley (1963), propone un índice, que se basa en la relación $(A+B)/A_c$, cuyo cálculo numérico se realiza según la Figura 3. Por otro lado Stoch y Sikora (1966), proponen las relaciones $I_{020} \cdot I_{111}$ y $I_{020} \cdot I_{110}$.

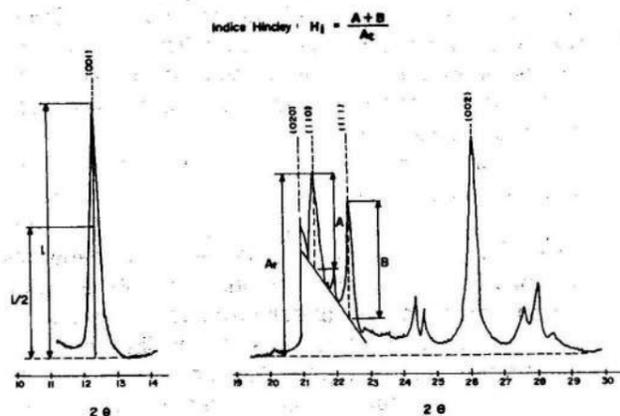


FIGURA 3. Representación gráfica del semiancho del reflejo (001) y del índice de Hincley, $H_1 = (A+B)/A_c$, en la caolinita

Por lo general, los minerales arcillosos presentan cristalitas sumamente pequeñas (de 50 hasta 200 nm), que provocan una especie de ensanchamiento del semiancho físico integral (β_T) de los reflejos de difracción. También las deformaciones reticulares ocasionan una inconsistencia de los parámetros reticulares en toda la extensión de la estructura, causando adicionalmente otro tipo de ensanchamiento del semiancho físico integral (β_V) en los reflejos de difracción del mineral arcilloso.

En el caso específico de la caolinita analizada pueden solaparse sobre el semiancho integral del perfil físico (β) de los reflejos de difracción el efecto ocasionado por la influencia conjunta del tamaño de las cristalitas (D) y

aquel provocado por la deformación reticular (η). Ambos efectos, cuando se manifiestan individualmente, pueden valorarse mediante las fórmulas siguientes: $\beta_T = k\lambda / (D \cdot \cos\theta)$ y $\beta_V = (\Delta a_0 / a_0) \tan\theta$.

Un estudio del desarrollo del ancho de perfil de varios reflejos en función de sus ángulos de difracción correspondientes posibilita detectar la influencia individual o conjunta del tamaño de las cristalitas y el grado de deformación reticular en el ensanchamiento de los reflejos de difracción. Para esto se representó gráficamente el desarrollo de las funciones $\beta_T \cdot \cos\theta$ y $\beta_V / \tan\theta$.

Un problema clave a resolver es la separación de la influencia instrumental (b) sobre el ensanchamiento del reflejo registrado (B), para así obtener el semiancho físico integral (β) del reflejo (Brindley, 1980; Howard, 1997). Para cuantificar la influencia instrumental sobre el ancho del reflejo de difracción de las muestras a analizar se empleó el método que consiste en establecer una relación entre los semianchos de los reflejos (001), (002) y (060) de estas y los obtenidos de una muestra patrón sin defectos reticulares y de granos muy finos (5-20 μm) que se encuentren en las proximidades de los seleccionados de la caolinita. En nuestro caso se empleó cuarzo, mezclando ambas sustancias y analizando los reflejos del mineral arcilloso.

Según como se considere la distribución de la intensidad del reflejo, así será la relación en que se encuentren el ancho experimental (B), el físico (β) y el ocasionado por el instrumento (b). En la actualidad se considera que la modelación de los perfiles de los reflejos de difracción de rayos-X de muestras de polvo en difractómetros modernos se puede evaluar con éxito mediante la distribución pseudo-Voigt (pV) que consiste en una relación que combina las funciones lorentzianas y gaussianas (Howard, 1997). Para facilitar los cálculos, manteniendo un relativo alto nivel de exactitud en los cálculos es que se considera que la intensidad de los reflejos analizados presenta una distribución normal $\exp(-k^2e^2)$, entonces la relación entre los parámetros B , β y b es la siguiente: $\beta^2 + b^2 = B^2$ (Brindley, 1980; Howard, 1989).

Según Dehlinger (1939) y Kochendorfer (1944) estos efectos de ensanchamiento de los reflejos se relacionan cuando están mezclados según:

$$\beta = \beta_T / \{1 - [\beta_V / (4\beta_T)]\} \text{ para } \beta_V < 2\beta_T$$

$$\beta = \beta_V \text{ para } \beta_V \geq 2\beta_T$$

A partir de la determinación de los semianchos físicos integrales β de dos reflejos de difracción seleccionados correspondientes a las posiciones angulares (θ_1 y θ_2) de los respectivos centroides se puede determinar individualmente tanto el tamaño de las cristalitas (D) como la deformación reticular (η).

$$D = k\lambda(\beta_2 \cos\theta_2 - \beta_1 \cos\theta_1) / [\beta_1 \beta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 (\sin\theta_2 - \sin\theta_1)]$$

$$\eta = \lambda(\beta_2 \cos\theta_2 - \beta_1 \cos\theta_1) / [D(\beta_2 \cos\theta_2 \sin\theta_2 - \beta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_1)]$$

En nuestro caso se emplearon los semianchos físicos integrales y la posición angular de los centroides correspondientes a los reflejos (001), (002) y (060).

Las muestras del yacimiento Los azufres contienen caolinita, que presenta diferentes valores en el grado de ordenamiento reticular y tamaños de las cristalitas (Figura 4), los cuales están relacionados con la intensidad de los procesos hidrotermales y de meteorización por zonas del yacimiento, lo cual comparte también Krauskopf (1995) para la genesis de caolines resultado de sistemas de eventos geológicos complejos.

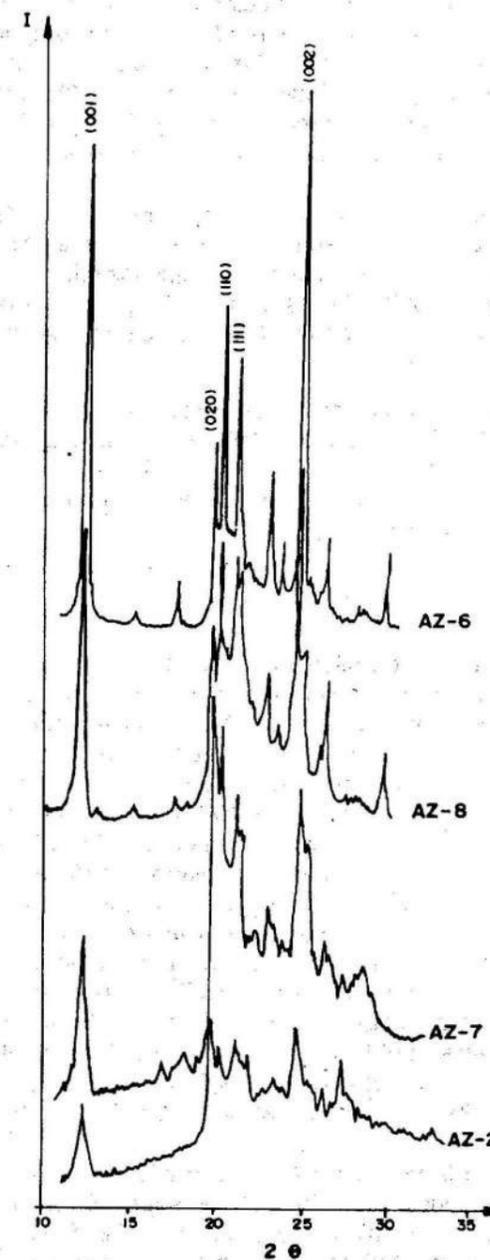


FIGURA 4. Difractogramas de polvo correspondientes a la fracción dispersa (< 50 μm) de las zonas del yacimiento Los azufres, que presentan distintos grados de cristalinidad de la caolinita.

Al representar gráficamente el desarrollo de $\beta / \tan\theta$ y $\beta \cdot \cos\theta$ en función del ángulo de difracción se obtienen criterios sobre cómo se manifiestan ambos efectos en la caolinita de diferentes muestras seleccionadas. En el caso de que el desarrollo de $\beta / \tan\theta$ se mantenga constante, es decir que la curva permanezca paralela al eje de las abscisas, entonces se deduce que la determinación del tamaño de las cristalitas no es posible y que el ensanchamiento de los reflejos es consecuencia solo de la deformación reticular, pero si el desarrollo de $\beta \cdot \cos\theta$ es paralelo a las abscisas, resulta que el ensanchamiento es provocado solo por el efecto del tamaño de las cristalitas.

En la Figura 5 son mostradas las características del desarrollo de las funciones $\beta / \tan\theta$ y $\beta \cdot \cos\theta$, lo cual indica que ambos efectos están presentes, en mayor o menor medida, en el ancho de los reflejos (001), (002) y (060), correspondientes a todas caolinita de los diferentes sectores de yacimiento Los azufres.

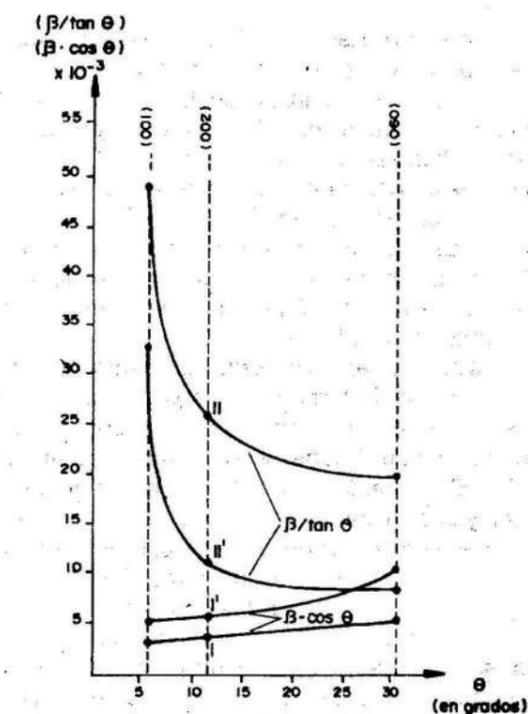


FIGURA 5. Dependencia de las funciones $\beta / \tan\theta$ y $\beta \cdot \cos\theta$ del ángulo máximo de los reflejos (001), (002) y (060).

En la figura 5 son expuestas las curvas I-I' y II-II', que enmarcan las áreas límites donde se desarrollan todas las restantes curvas $\beta \cdot \cos\theta$ y $\beta / \tan\theta$, en función de la posición angular del centroide de los reflejos (001), (002) y (060) de las caolinitas correspondientes a las fracciones dispersas no orientadas de todas las muestras analizadas con el objetivo de cuantificar cómo se manifiestan en el ensanchamiento de los reflejos la interrelación de los efectos del tamaño de las cristalitas (D) con las de las

deformaciones reticulares (η). Sobre un par de curvas I-II o I'-II' correspondientes a una posición angular determinada que esta asociada a los mismos valores del semiancho integral (β) de los reflejos antes mencionados de una muestra determinadas ofrece criterios extremos de los valores sobre el tamaño de las cristalitas y del grado de cristalinidad respectivamente.

El desarrollo de las curvas I y I' ($\beta \cdot \cos\theta$) brindan criterios extremos sobre la influencia del tamaño de las cristalitas sobre el ensanchamiento de los reflejos. El valor tan pequeño de la pendiente de la curva I (casi paralelo a las abscisas) y su carácter cuasilineal se expresan a favor de un predominio de la influencia del tamaño de las cristalitas en el ensanchamiento de los reflejos y que la influencia de la deformación reticular es de un orden subordinado y casi constante. En el caso del desarrollo de la curva I' indica aún una influencia más fuerte de la presencia del tamaño de las cristalitas en el ancho de los reflejos, pero con una contribución apreciablemente mucho mayor y variable de la deformación reticular que en el caso antecedente (Figura 5).

En el caso de las curvas II-II' ($\beta/\tan\theta$) su desarrollo ofrece informaciones preferenciales sobre la deformación reticular en el ensanchamiento de los reflejos. El carácter curvo mantenido a lo largo de II, confirma los criterios vertidos en el análisis de la curva I. Pero en el caso del desarrollo de II' indica que está presente una pérdida del carácter curvo en el rango angular 2θ de $12,5$ a 31° . Este segmento se comporta casi lineal y algo paralelo a las abscisas, lo cual indica que existe un predominio de la deformación reticular en el ancho de los reflejos analizados (Figura 5).

Las curvas particulares que se desarrollan dentro del área y en los entornos cercanos y paralelos a las curvas I y II corresponden a caolinitas con cristalitas con mayores dimensiones y con mayor ordenamiento reticular. El paralelismo de los segmentos de las curvas I y I' y la similitud de la curvatura de II y II' correspondientes al rango angular 2θ de $6,17$ y $12,45^\circ$ (planos 001 y 002), expresan, en primer lugar, que las cristalitas presentan espesores muy similares e independientes del tamaño y del lugar donde se hayan tomado las muestras y, en segundo lugar, se refiere a que las deformaciones en el eje c de la red cristalina de la caolinita son sumamente pequeñas comparadas con las del eje b.

El desarrollo tan cercano de las curvas I y I' indican que existe poca diferencia en los valores del tamaño promedio de las cristalitas de las caolinitas pertenecientes a las distintas muestras, sin embargo el desarrollo de las curvas II y II', algo alejadas entre sí, se expresan a favor de una mayor diferenciación entre los valores correspondientes a la deformación reticular (Figura 5).

Los cálculos realizados según criterios de Delinger (1939) y Kochendorfer (1944) para distintas caolinitas expresan que los valores mínimos y máximos del tamaño de las cristalitas (D) se encuentran en un diapasón estrecho entre $23,7$ y $45,5$ nm respectiva-

mente, coincidiendo con lo predicho según el desarrollo de las curvas $\beta \cdot \cos\theta$ (I y I') y en lo referente al caso relacionado con la deformación reticular los valores de h se enmarcan en un diapasón de $0,63$ a $1,55$ % correspondiente fundamentalmente al eje b (Brindley, 1980). Además, se observa una relación recíproca entre los valores de η y D, es decir, a los valores mayores del tamaño de las cristalitas (D) les corresponden, por lo general, valores pequeños de la deformación reticular (η). Si el cálculo del desorden reticular se realiza según criterios de Hincley (1963) (Figura 3), valorando la relación de las intensidades de los reflejos (020), (110) y (111) se obtiene una serie de valores que están en relación inversa con aquellos calculados según criterios de Dehlinger (1939) y Kochendorfer (1944), pero su significado físico se mantiene en el mismo sentido, es decir que el valor mínimo del Índice de Hincley (1963) significa lo mismo que el valor máximo calculado según criterios de Dehlinger (1939) y Kochendorfer (1944) (ver Tabla 1).

Los valores sobre la deformación o desorden reticular obtenidos experimentalmente se pueden clasificar en tres grupos estructurales según los criterios de Quintana Puchol (1980) basados en el esquema presentado por Murray y Lyons (1956) acorde a como se plantea a continuación:

- Caolinita Triclinica parcialmente desordenada: **Tpd**,
- Caolinita Triclinica a Monoclinica medianamente desordenada: **TpM**,
- Caolinita monoclinica parcialmente desordenada: **pMpo** (Figura 6).

Análisis granulométrico

Partiendo de alícuatas de 2 ml de los concentrados de las fracciones dispersas y posteriormente diluidas con agua desionizada hasta concentraciones de 1% y dispersas nuevamente con ondas ultrasónicas se acometió el estudio granulométrico con un *analizador automático de partículas* "CAPA-300" (Horiba) que funciona bajo el principio de sedimentación forzada por centrifugación a 3000 r.p.m. y acoplado a una fotocelda que registra la absorbencia de un rayo de luz que atraviesa la suspensión. El *analizador automático* brinda datos granulométricos de frecuencia acumulativa (Tabla 2 y Figura 7), muy útiles para cálculos posteriores. De los datos granulométricos de frecuencia y acumulativos se obtienen los valores sobre el diámetro equivalente promedio de las partículas y la mediana de la distribución, respectivamente (Quintana, 1948; 1985).

En la Tabla 2 se observa que existe una aceptable correspondencia entre los valores sobre el diámetro equivalente promedio de las partículas y las dimensiones de las cristalitas, así como con el *grado de cristalinidad* (G.C.).

El valor del diámetro equivalente promedio de las partículas de los concentrados de las fracciones disper-

TABLA 1. Resumen de la composición mineralógica fundamental de las muestras por los sectores del yacimiento sin tratamientos alguno y el grado de cristalinidad de la caolinita de la fracción dispersa según criterios de Quintana Puchol (I), Dehlinger-Kochendorfer (II) y Hincley (III).

Sector	Muestra Az-n	Minerales presentes (en orden de abundancia)	Grado de Cristalinidad		
			I	II	III
F	Az-1	Cristobalita, Caolinita, Alunita	TpM	1,00	0,68
F	Az-8	Cristobalita, Caolinita, Tridimita	TpM	0,93	0,73
F	Az-9	Caolinita, Cristobalita, Cuarzo	TpM	1,05	0,70
F	Az-10	Caolinita, Tridimita, Cristobalita	pMpo	1,53	0,53
F	Az-11	Caolinita, Cuarzo	TpM	0,73	1,03
F	Az-12	Caolinita	Tpd	0,68	1,06
F	Az-15a,b	Caolinita ^{a,b} , Alunita ^a , Cristobalita ^a , Cuarzo ^b	TpM ^b	0,70	1,00
D	Az-4	Silice amorfa	-	-	-
D	Az-5	Cuarzo, Tridimita, Cristobalita, Caolinita	pMpo	1,39	0,55
D	Az-13	Alunita, Caolinita, Cuarzo	pMpo	1,37	0,58
D	Az-16	Cristobalita, Caolinita	pMpo	1,34	0,59
D	Az-14	Caolinita, Cristobalita	TpM-	1,28	0,61
			Mpo		
C	Az-6	Caolinita, Alunita, Cuarzo, Tridimita	Tpd	0,63	1,23
E	Az-7	Cristobalita, Caolinita, Alunita, Tridimita, Cuarzo	pMpo	1,55	0,55
A	Az-2	Caolinita, Alunita, Cristobalita	pMpo	1,40	0,56
A	Az-3	Alunita, Illita(?), Caolinita	pMpo	1,40	0,56

sas oscila en un diapasón relativamente estrecho de $3,16$ a $6,15$ μm , que se expresa a favor de una granulometría muy fina correspondiente a las fracciones arcillosas. Por otro lado el valor de la mediana llama la atención sobre el tamaño que divide la masa granulométrica de la fracción dispersa en dos partes iguales y se enmarcan en un rango granulométrico aún más estrecho que oscila entre $2,35$ y $3,52$ μm . Esto expresa que el 50% de la masa de las fracciones dispersas de las muestras analizadas presentan un tamaño de partículas que se encuentran por debajo de los cuantos del rango promedio. Ambos parámetros granulométricos confirman la alta plasticidad que presenta la masa de las fracciones dispersas.

CONCLUSIONES

- La metodología de extracción por levigación con agua de la fracción dispersa <50 μm , brinda criterios sobre la compactibilidad y delezabilidad de las rocas, y

coadyuva a clasificar las rocas según estas características. Las rocas del bloque F presentan los mayores contenidos de la fracción dispersa, que oscila entre el 83 y 99 % de la masa analizada.

- La técnica analítica semicuantitativa por DRX para determinar la composición mineralógica de las rocas a partir de la comparación entre los patrones de difracción resultó un método orientador, rápido y eficaz para clasificar las muestras analizadas en cuatro grupos principales y para ordenar dentro de ellas los minerales según su abundancia en la roca. Lo cual permite clasificar las zonas con mejores características para la explotación del caolín, siendo el bloque F el de mejores perspectivas para la explotación industrial.
- La determinación del tamaño de las cristalitas y el grado de cristalinidad de la caolinita brindan información sobre los grados de alteración que han presentado las rocas y por tanto asocian estas a los eventos hidrotermales y sedimentológicos que han ocurrido en el yacimiento.

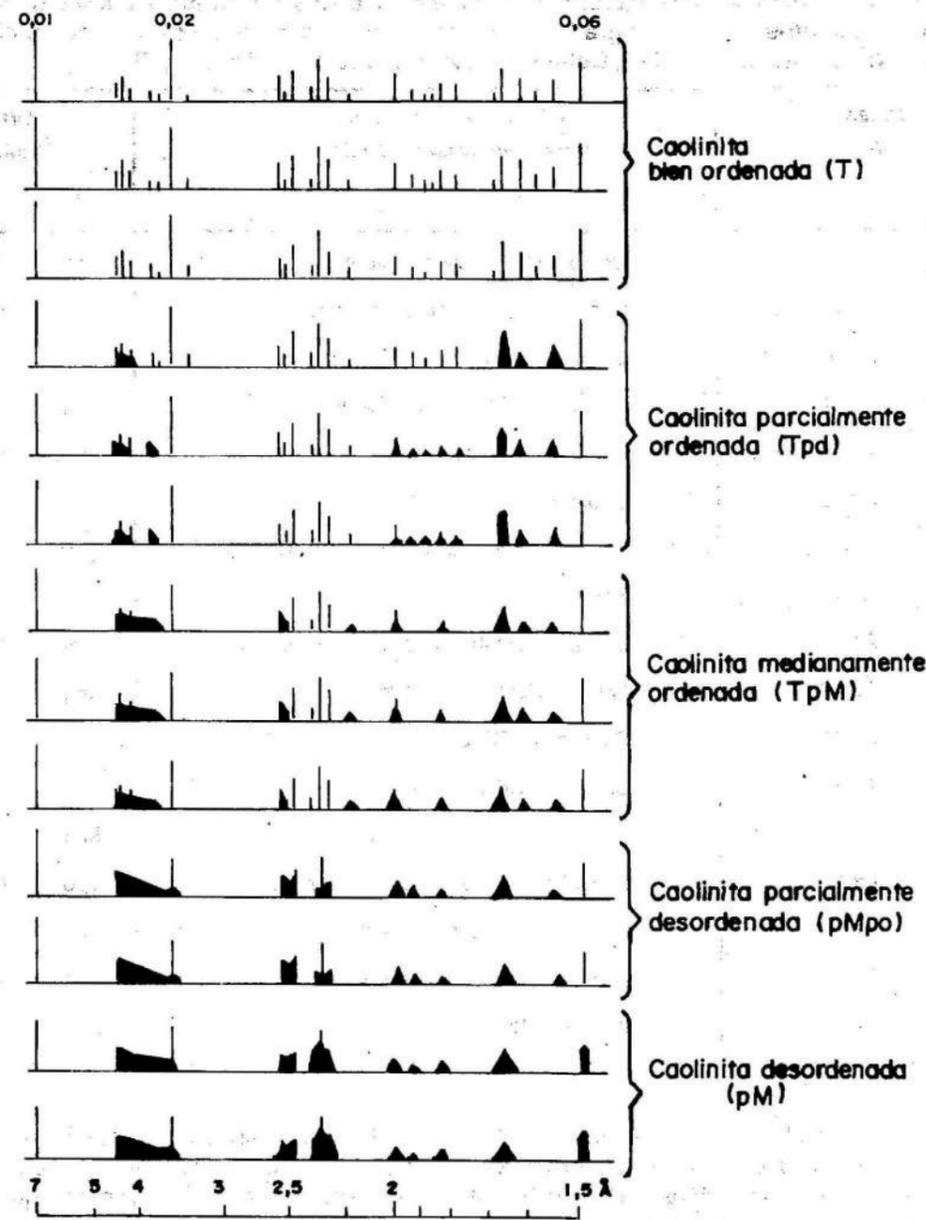


FIGURA 6. Esquema presentado por Murray y Lyons (1956), clasificado según criterios estructurales de Quintana (1980).

TABLA 2. Resumen de los resultados experimentales sobre el diámetro equivalente promedio de las partículas de la fracción dispersa y el tamaño promedio de las cristalitas calculados según Dehlinger y Kochendorfer (I), así como criterios sobre el grado de cristalinidad según Quintana (II).

Fracción dispersa de las muestras (Az-n)	Diámetro equivalente promedio en μm	Tamaño de las cristalitas en nm (I)	Criterios del grado de cristalinidad (II)
11; 12; 6	4,48...6,15	39,2...55,6	Tpd
9; 1; 8; 15b	4,01...4,39	34,7...38,6	TpM
7; 10; 3; 2; 5; 13; 16; 14	3,16...3,20	23,8...32,0	pMpo

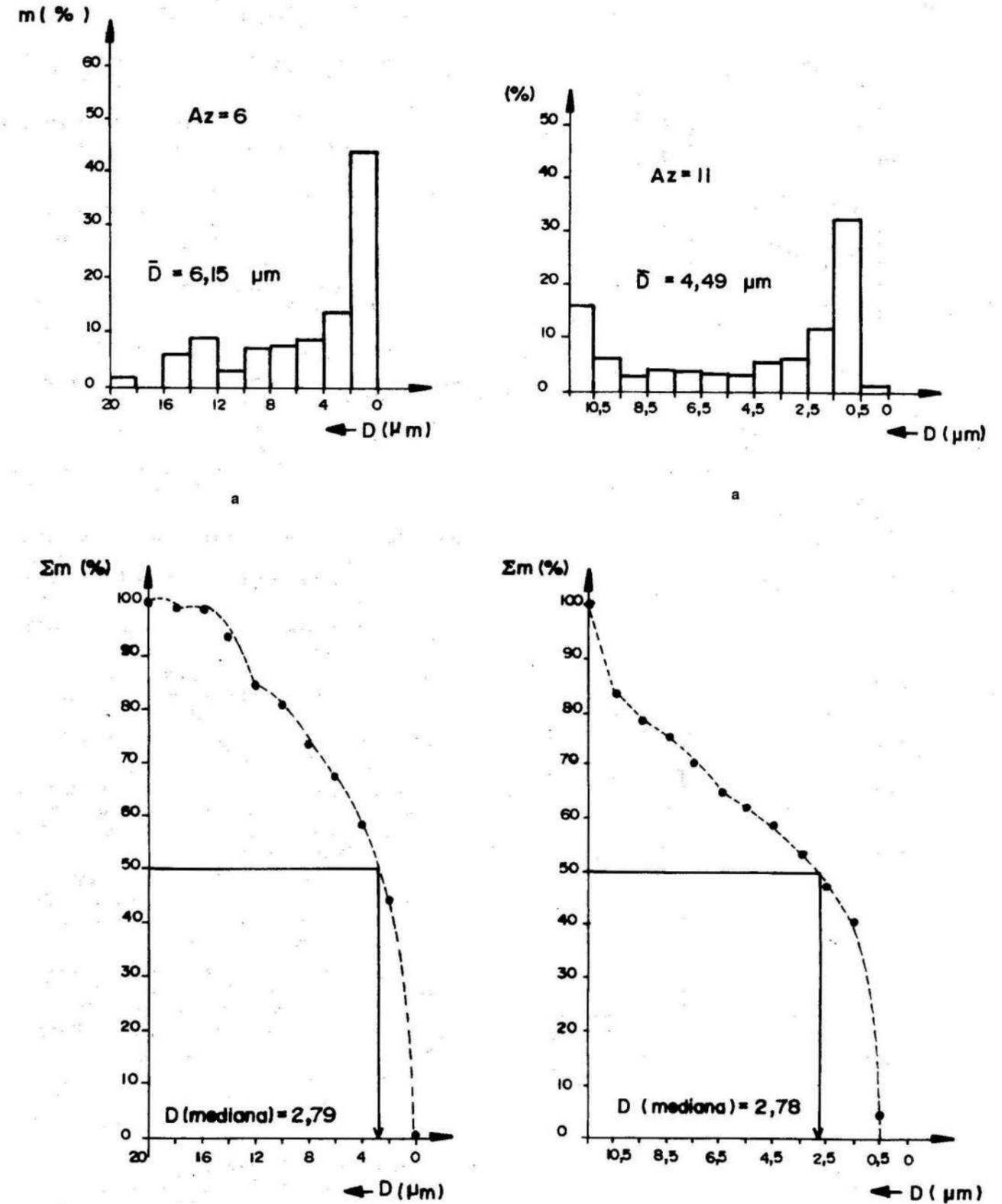


Figura 7-A

Figura 7-B

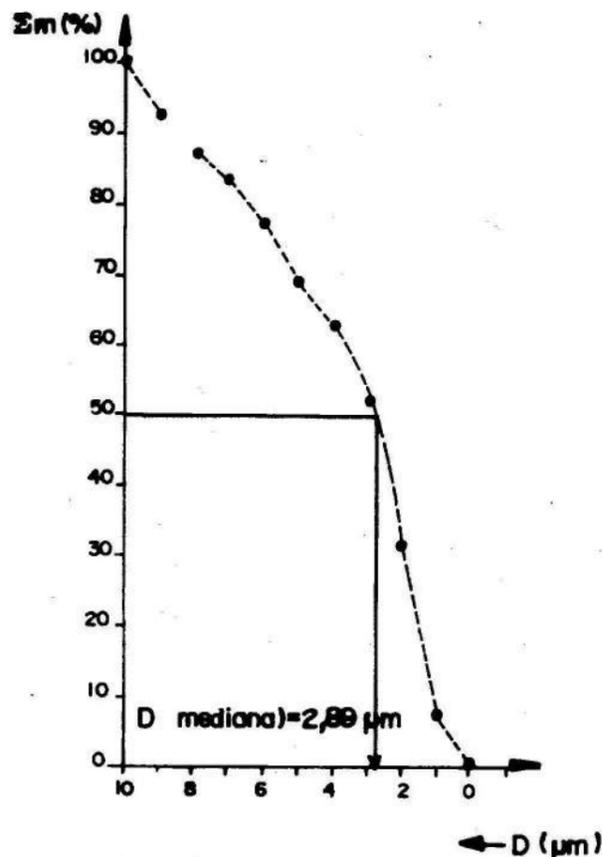
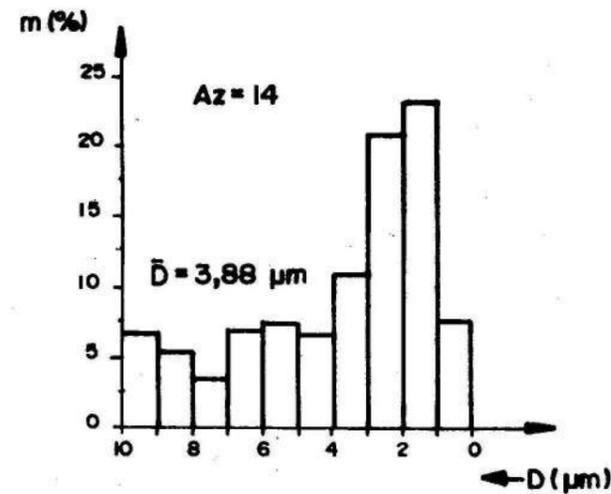


Figura 7-C

FIGURA 7 A, B y C. Curvas granulométricas de frecuencias (a) y sumatoria (b) correspondientes a las fracciones dispersas de las muestras Az-6, Az-12 y Az-14.

BIBLIOGRAFÍA

- ARRIOTUA, M.I.: *Análisis cuantitativo y cualitativo por difracción de polvos cristalinos*, Escuela de Cristalografía de GEC, 1996, pp.99-112.
- BRINDLEY, G.W. y G. BROWN: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification: Monograph No.5*, Mineralogical Society, London, 1980, 320 pp.
- DATSKO, J.: *Materials Selection for Design Manufacturing Theory and Practice*, New York, Editorial Marcel Dekker, 1997, 376 pp.
- DEHLINGER, U. y A. KOCHENDORFER: *Linienverbreiterung von verformten Metallen*, Z. Krist.(A), 101, 1939, pp. 134-141.
- GLEGG, W.: *Crystal structure*, Editorial Oxford University Press, Oxford, 1998, 840 pp.
- GRIFFEN, D. T.: *Silicate crystal chemistry*, Editorial: McGraw-Hill, New York, 1997, 647 pp.
- GRIM, R.E.: *The history of the development of clay mineralogy*, Clays and Clay Minerals 36, 1988, pp. 424-434.
- HOWARD, S.A. y PRESTON, K. D.: "Profile fitting of powder diffraction patterns", cap.8 en *Modern powders diffraction*, Bish and Post Eds.; "The Mineralogical Society of America", *Reviews in Mineralogy*, vol. 20, Washington, DC., 1997, pp.1, 2-13.
- HINCLEY, D.N.: "Variability in 'crystallinity' values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina", en *Clays and Clay Minerals*, Pergamon Press, Oxford, 11, 1963, pp. 229-235.
- KRAUSKOPF, K.B.: *Introduction to geochemistry*, Editorial: McGraw-Hill, New York, 1995, 647 pp.
- KOCHENDORFER, A.: *Die Bestimmung von Teilchengrossen und Gitterverzerrungen in kristallinen Stoffen aus der Breite der Röntgenlinien*, Z. Krist(A) 105, 1944, pp. 393-408.
- MURRAY, H.H., y S.C. LYONS: "Degree of crystal perfection of caolinite", en *Clays and Clay Minerals*, 4, 1956, pp. 31-40.
- QUINTANA PUCHOL, R.: "Untersuchungen zur Phasenanalyse der nichtkarbinatischen Anteile von Mergel sowie von Kaolinen der Region Cienfuegos in Mittelcuba", Tesis Doctoral, Universidad de Greifswald, 1980, 187 pp.
- _____: "Metodología de investigación de lateritas con alto contenido de minerales arcillosos", en Reporte de Investigación del Instituto de Geología y Paleontología, Academia de Ciencias de Cuba, La Habana, No. 1, 1984, 15 pp.
- _____: "Determinación de la distribución granulométrica de las fracciones <50 μm mediante un método analítico de valoración de los datos experimentales del proceso de sedimentación", en *Revista Cubana de Química*, vol. 1, no. 4, 1985 pp. 53-57.
- STOCH, L. y W. SIKORA: "Okreslenie stopnia uporządkowania struktury mineralow grupy kaolinitu", en *Spaw. Z Pos. Komisji Naukowych Oddz*, PAN w Krakowie Lipiec-Grudzien, 1966, pp. 651-654.
- TSIRELSON, V. G., et al.: *Electron density and bonding incrysal: Principles, theory, and X-ray diffraction experiments in solid-state physics and chemistry*, Institute of Physics Publication, Bristol (UK), 1996, 517 pp.

Caracterización mineralógica y química de desechos mineros derivados de yacimientos de tipo skarn y epitermal en el Estado de Hidalgo, México

Minerological and Chemical Characterization of Mining Wastes Derived from Skarn and Epithermal Deposits in Hidalgo State, Mexico

R. Moreno Tovar¹
M. Yta²
M. Viladevall Solé³

¹ Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
² Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, México.
³ Departamento de Geoquímica, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona.

RESUMEN: Los desechos mineros derivados del yacimiento de tipo skarn cálcico de paragénesis Zn-Pb-Ag(Cu) se localizan al noroeste del Estado de Hidalgo, a 95 km de la Ciudad de Pachuca, los de tipo epitermal de metales preciosos de paragénesis Ag-Au(Pb-Zn) se sitúan en la ciudad del mismo nombre.

La mineralogía reconocida en los desechos mineros de tipo skarn está compuesta por pirita, marcasita, pirrotita, calcopirita, galena, esfalerita, magnetita y minerales transparentes de textura acicular típica derivada de metasomatismo. La de tipo epitermal es sencilla, contiene escasa pirita, magnetita, hematita, esfalerita y titanita asociadas a calcita, silicatos y abundante cuarzo. El contenido de elementos mayores es contrastante entre ambos tipos de desechos mineros, el CaO y FeO es más alto en los de tipo skarn, reflejo de los calcosilicatos, mientras que el alto contenido de SiO₂ caracteriza a los de tipo epitermal. Los contenidos elementos traza en ppm también son contrastantes como el arsénico (14000 a 38000), zinc (3850 a 31800), plomo (1480 a 16154), antimonio (350 a 3000) y wolframio (120 a 330), mientras que en el tipo epitermal no alcanzan la centena de ppm excepto zinc, plomo y manganeso. La mineralogía simple, escasa pirita y bajo oxidación en el tipo epitermal, permiten interpretar un bajo drenaje ácido, su alto contenido en sílice y bajo en elementos traza lo sitúan como material para la industria del vidrio y cerámica. A pesar de la compleja mineralogía del tipo skarn, los valores altos en elementos traza, plomo, y zinc son importantes para su retratamiento metalúrgico.

Palabras claves: Desechos mineros, medio ambiente, contaminación ambiental, metalurgia, yacimientos de skarn, yacimientos epitermales, mineralogía, geoquímica ambiental.

ABSTRACT: Mining wastes derived from Zn-Pb-Ag (Cu) paragenesis calcareous skarn deposits are located at NW Hidalgo State to 95 km from Pachuca City, and those of epithermal type of precious metals from Ag-Au- (Pb-Zn) paragenesis are placed in the same city.

The known mineralogy of these mining wastes of skarn type is composed by pyrite, marcasite, pirrotite, chalcopyrite, galena, sphalerite, magnetite and translucent minerals with typical acicular texture derived from metasomatism. Those of epithermal type is simple, having rarely pyrite, magnetite, hematite, sphalerite and titanite, associated to calcite, silicates and abundant quartz. The contents of major elements is contractive between both types of mining wastes, CaO and FeO are higher in the skarn type, reflecting chalcosilicates, whereas the high content of SiO₂ characterize epithermal type. The contents of trace elements in ppm are also contractive like arsenic (14000 to 38000), zinc (3850 to 31800), lead (1480 to 16154), antimony (350 to 3000) and wolfram (120 to 330), whereas epithermal type does not reach the ppm hundred except zinc, lead and manganese. The simple mineralogy, rarely pyrite and low oxidation in the epithermal type permit to interpret a low acid drainage, its high content of silica and low content of trace elements situated it as a material for glass and ceramic industry. Without taking into account the complex mineralogy of skarn type, the high values of trace elements, lead and zinc are important for its metallurgical re-treatment.

Keys words: Mining waste, environment, environmental pollution, metallurgy, skarn deposits, epithermal deposits, mineralogy, environmental geochemistry.