

CDU: 549 , 08: 553 , 72: 543 , 226 (729.17)

CONSIDERACIONES SOBRE LA COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS DEPOSICIONES RESIDUALES DE LA SALINA DE PUERTO PADRE.

C.Dr. Rafael Quintana Puchol . Universidad Central de las Villas

RESUMEN

Se realizó un estudio físico-mineralógico cualitativo y cuantitativo de las deposiciones residuales de la salina de "Puerto Padre", mediante difracción de rayos-X, análisis químico y térmico.

El componente principal es la variedad de yeso denominada senlenina, cuyo contenido en la masa depositada alcanza hasta un 90 % .

Se determinaron y caracterizaron las transformaciones alotrópicas detectables del yeso hasta 400 °C .

ABSTRACT

A qualitative and quantitative phase-mineralogical study of residual depositions from the "Puerto Padre" salt-works was carried out using X-rays diffraction, as well as, thermal and chemical analysis.

The main component is the senlenine, the content of which in the deposited mass represents 90 % . The detectable allotropic transformations up to 400 °C were determined and characterized.

INTRODUCCION

En Cuba los yacimientos de yeso en explotación son escasos, y los más importantes están en fase de extinción, sin embargo, en nuestro territorio nacional, existen fuentes inagotables de esta importante materia prima, la cual se puede obtener como subproducto de las deposiciones residuales de las salinas que tienen como materia prima el agua de mar.

En el caso de la salina de "Puerto Padre" se investigaron las deposiciones residuales, las cuales contienen un alto por ciento de yeso. Los experimentos realizados con el yeso arrojan que éste es de buena calidad, y que a partir de él se puede obtener hemidrato de excelente calidad, el cual es de suma importancia para la industria de la cerámica y porcelana, entre otras.

MATERIALES Y METODOS

Se extrajeron cinco muestras representativas de las deposiciones salinas, las cuales fueron trituradas cuidadosamente y tamizadas por mallas de 200 mesh. El polvo obtenido se sometió a un análisis térmico mediante un derivatógrafo húngaro Tipo MON-213 (Sistema Paulick-Paulick Endrey).

Los parámetros experimentales para DTA y TG son los siguientes:

Velocidad de calentamiento:
5 °C/min .

Rango de temperatura:
30-1 000 °C

Pesada: 800-1 000 mg

Sustancia inerte:
800 mg de Al_2O_3
a 1 000 °C
precalentada

Condiciones de registro:
ATD = 1:5
TG = 200 mg

Crisol de platino:
Ø = 12,5 mm , ancho de paredes
0,5 mm para registro indirecto de la temperatura.

Atmósfera del horno:
Aire estático

Los estudios roentgenográficos se efectuaron en un goniómetro HZG-3 acoplado a un generador de alto voltaje TUR-M62 y a otros sistemas eléctricos de ampliación y registro VA-V 100 y VA-G 140 respectivamente. El portamuestra de polvo es de "PLEXIGLAS" amorfo a la radiación y sus dimensiones son 60 x 15 x 1,5 mm .

Los parámetros experimentales del registro roentgenográfico son los siguientes:

- Radiación: $FeK\alpha$, 30 hV, 15 mA
- Filtro: Mn (0,01-0,02 mm)
- Diagrama de divergencia: 1,0 mm
- Diagrama del tubo contador:

- 0,5 mm
- Velocidad del Goniómetro: 30' / min
 - Velocidad del papel: 360 mm/h
 - Error de oscilación: 1 %
 - Error en la posición angular: 0,025 °.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura No. 1 se exponen las características fundamentales y reproducibles del comportamiento térmico de las muestras de yeso en el rango de temperatura de 30 hasta 1 000 °C .

La curva ATD presenta una intensa reacción endotérmica que abarca el rango de temperatura de 80 hasta 240 °C , manifestándose en este rango un doble efecto térmico, cuyos máximos se encuentran a 140 y 170 °C y corresponden a la formación de hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) y de anhidrita soluble ($\gamma - \text{CaSO}_4$) respectivamente. Actualmente se conocen varias formas alotrópicas de hemidrato (α y β) y de anhidrita (α , β y γ), [3], [8] .

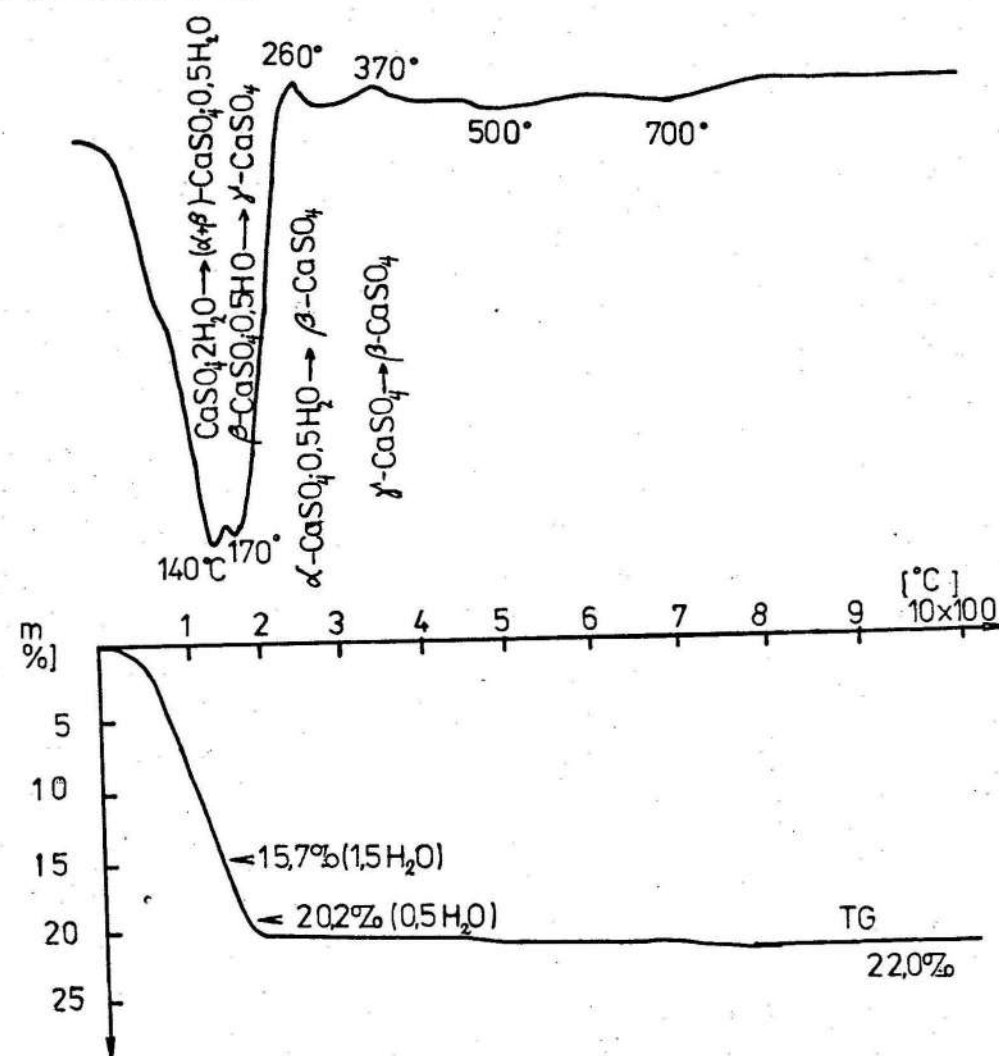


Fig. No. 1 : Análisis térmico: curvas de ATD y TG de las muestras de yeso sin ningún tratamiento. Masa de la muestra inicial 810 mg.

Según los criterios de Goto [2] no se debe designar a α y β como formas auténticas del hemidrato, debido a que los datos roentgenoestructurales y de espectroscopía infrarroja no confirman con severidad su existencia.

Nuestro criterio, basado fundamentalmente en ATD, es que el hemidrato formado en nuestras condiciones experimentales está constituido básicamente por la fase β y por pequeñas cantidades de α , expresándose a favor de esta última fase el "hombro isotérmico" a 260 °C , que representa la transformación de $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ en $\beta - \text{CaSO}_4$ (insoluble) .

La variedad α del hemidrato es más compacta, de aspecto sedoso brillante, constituida por finos cristales aciculares entrecruzados . La variedad β es esponjosa de aspecto terroso, no apreciándose los cristales y es más soluble que la α , más inestable y da menores resistencias. La forma α fragua más rápidamente que la β , [8] .

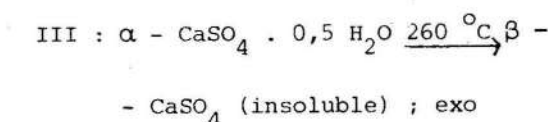
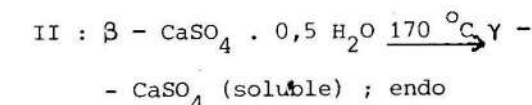
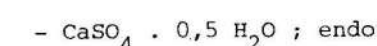
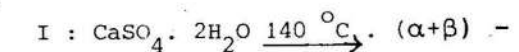
El efecto exotérmico a 370 °C es atribuido a la reacción de transformación de anhidrita soluble ($\gamma - \text{CaSO}_4$) en insoluble ($\beta - \text{CaSO}_4$) [3] .

Las temperaturas determinadas experimentalmente (Fig. No. 1) de estas transformaciones y de los significados respectivos a

los resultados del ATD coinciden aceptablemente con los datos y criterios reportados por SCHULTZE [9] , MACKENZIE [6] y KOSTOV [3] sobre el yeso . Las oscilaciones que pueden existir entre los valores experimentales y los reportados se deben a la preparación de la muestra, a las condiciones experimentales y de registro, así como al contenido y tipo de las impurezas.

Las reacciones endotérmicas restantes poco intensas, pero reproducibles, cuyos máximos se observan a temperaturas de 500 - 520 y 680 - 700 °C , son atribuidos a pequeñas cantidades de minerales arcillosos (esmeclitas y candidas) de pequeño tamaño de grano que están homogéneamente dispersas en toda la muestra.

En general, se pueden designar los diferentes efectos térmicos registrados (ATD) a las reacciones endotérmicas y exotérmicas que son formuladas por las ecuaciones químicas siguientes:



IV : $\gamma - \text{CaSO}_4 \xrightarrow{370^\circ\text{C}} \beta -$

- CaSO_4 (insoluble) ; exo

Donde

endo. = endotérmica

exo. = exotérmica

En la curva termogravimétrica (TG) representada en la figura No. 1 se observa una pérdida másica del 20,2 % en el rango de temperatura de 30 hasta 170 °C que representa el desprendimiento de 1,5 y 0,5 moléculas de agua asociadas a las temperaturas de 140 y 170 °C respectivamente, lo que significa una pérdida de masa del 15,7 y 4,5 %. Los valores en por ciento de las pérdidas de masa obtenidas hasta 280 °C se aproximan aceptablemente a los valores estequiométricos del yeso. La variación de estos valores es atribuida en

primer lugar a las impurezas, a causa de que muchos minerales arcillosos presentan pérdidas considerables de masa en este rango de temperatura, y en segundo lugar a la presencia de pequeñas cantidades de $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, las cuales son del mismo orden del error instrumental del método. Tomando los valores de la curva TG, hasta 280 y 1 000 °C se determina que el contenido de yeso es como promedio de 91 %.

ANÁLISIS ROENTGENOFÁSICO

En la tabla No.1 se comparan los resultados roentgenográficos experimentales con los reportados por BROWN (1972) TAYLOR (1971) y MIJEEV (1957), observándose una coincidencia total de los datos experimentales con los reportados. El análisis de los valores de las distancias interplanares, intensidades relativas y el se-

TABLA No.1 : COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS ROENTGENOMÉTRICOS CON LOS REPORTADOS POR LA BIBLIOGRAFÍA

I: Muestras sin tratamiento		II: Muestras calentadas a 140 °C		III: Datos del yeso		IV: Datos del yeso		V: Datos del hemidrato	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
8,34	20 B					8,29	3		
7,49	100	7,63	58	7,56	100	7,52	6		
5,62	2	6,62	19			6,92	1	6,07	10
4,69	6	5,95	100			4,712	4		
4,174	12 B								
3,868	2	3,968	3						
3,775	72	3,805	10	3,79	21	3,790	5		
3,683	2							3,50	9
3,589	2	3,577	3						
3,514	2								
3,493	2	3,453	51						
3,369	6 B	3,402	2			3,375	58		
3,163	4 B	3,305	19	3,163	3	3,161	38		
3,059	39	3,207	3			3,058	10		
2,285	1 B	3,087	6	3,059	57				
2,349	1	3,001	96			2,960	28	3,02	10
2,861	24			2,867	27	2,864	8		

Tabla 1 (cont...)

2,677	12	2,713	6	2,679	28	2,676	8	2,728	5
2,586	3	2,677	2	2,591	4	2,587	3		
2,259	4	2,501	2	2,500	1				
2,492	3	2,499	3	2,495	6	2,487	4		
2,442	3			2,450	4	2,441	4		
2,442	2								
2,397	2	2,381	1	2,400	4	2,392	2	2,352	5
2,278	3	2,250	6			2,283	4	2,284	4
2,210	7	2,220	2	2,216	6	2,206	7		
2,136	1	2,180	3	2,139	1				
2,080	9	2,137	12	2,080	10	2,077	9	2,140	6
		2,116	6	2,073	8	2,036	1		
2,035	1	2,035	6						
1,993	1	2,009	3	1		1,989	4	1,997	4
1,987	4	1,974	2	1,990	4	1,951	3	1,920	3
1,952	2	1,920	6	1,953	2	1,951	3	1,920	5
1,894	12			1,895	6				
1,871				1,878	10	1,872	7		
1,841	1	1,859	21	1,864	4			1,855	9
1,808	4	1,805	2	1,843	1	1,606	8		
1,776	4	1,742	6	1,812	12	1,776	8	1,735	5
1,676	2			1,796	d	1,660	3		
1,659	3			1,778	md				
1,639	1			1,711	md			1,700	6
1,620	3			1,684	md				
1,617	4			1,664	d	1,616	6		
1,582	3			1,643	md	1,578	4		
1,531	2			1,621	d	1,526	2		
1,519	2			1,599	md				
1,504	1			1,548	md	1,498	2		
1,458	1			1,522	md	1,456	2		
				1,522	md	1,434	2		

III : (BROWN, 1972) y TAYLOR, 1972) a partir del reflejo 1,796 Å
IV : (MIJEEV, 1957)
V : (BROWN, 1972)

d: débil, md: muy débil, B: reflejo correspondiente a la línea de la radiación Fe K (α,β)

miancho de los reflejos fundamentales conlleva a poder afirmar que estamos en presencia de un yeso de buena cristalinidad, por lo que se considera que las muestras contienen la variedad de yeso denominada selenina por Mijeev 7.

Partiendo de los datos del análisis térmico diferencial (ATD) se sometió el polvo de las muestras a un tratamiento térmico de 140 °C durante 30 min. Obser-

vándose una transformación total de yeso a hemidrato, cuyos valores de d (Å) e I/I₀ (020) coinciden con los reportados por BROWN [1].

También se efectuaron tratamientos térmicos a temperaturas intermedias entre los rangos 140-170 °C y 180-260 °C, incluyendo los valores límites de cada rango, no pudiéndose determinar roentgenográficamente con segu-

ridad la presencia de la variedad α - CaSO_4 , $0,5 \text{ H}_2\text{O}$, la cual se manifiesta con evidencia a través de su transformación a β - CaSO_4 en la curva ATD a 260°C (Fig. No. 1) .

Con el mismo grado de incertidumbre se identifica la variedad β - CaSO_4 en presencia de γ - CaSO_4 . La identificación de todas las variedades del yeso en el rango de temperaturas de 170 - 300°C por difracción de rayos - x, es bastante difícil cuando algunas de éstas están en pequeñas cantidades.

También se observó el fenómeno reportado por Ljunggren [5] que consiste en que después del segundo efecto endotérmico (170°C) se observan todavía aspectos del patrón de difracción del hemidrato. Esto se debe a que el hemidrato es más rico energéticamente que el estado anhidrido.

Con el objetivo de precisar y corroborar mediante la difracción de rayos-x la temperatura de transformación del yeso a hemidrato se calentó el polvo de yeso durante 15 min a diferentes temperaturas, en el rango de temperaturas de 100 hasta 140°C , con un intervalo de 10°C . Se observó una coincidencia total entre los datos de la difracción de rayos-x y los ATD con respecto a la temperatura de transformación del yeso a hemidrato (figura No. 2) . Es

bueno señalar que en la valoración exhaustiva de los datos roentgenográficos no se pudo precisar la coexistencia de las formas α y β del hemidrato.

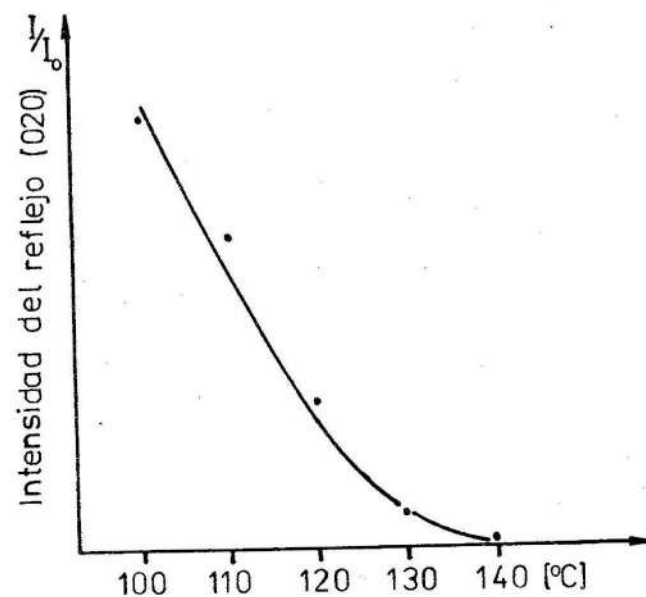


Fig No. 2 : Dependencia de la intensidad relativa del reflejo (020) del yeso (mezclas con 10 % de cuarzo) en función del tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante 15 min .

Tratando de determinar por difracción de rayos-x la temperatura y el tiempo de la transformación del hemidrato se repitieron los ensayos de calentamiento, pero ahora variando la duración del tratamiento térmico.

Las muestras tratadas térmicamente se dejaban enfriar a temperatura ambiente (25 - 30°C) en una desecadora con ácido sulfúrico concentrado (98 %) , registrándose sólo los reflejos

fundamentales de los pares que aparecen en el rango angular de 5 a 8° ($\Delta\theta = 3^\circ$) , se determinó que la transformación del yeso a hemidrato ocurría con un rendimiento de más del 90 % a la temperatura de 130°C en un lapso de tiempo de 16 a 20 min .

La determinación por difracción de rayos-x de otras fases mineralógicas en forma de impurezas es bastante imprecisa debido a la pequeña concentración que se encuentra en cada una de estas.

La determinación cuantitativa del yeso por difracción de rayos-x se realizó por el método de patrón interno en forma directa e indirecta tomando en consideración, primero el contenido de yeso (forma directa) y después el contenido de anhídrita en forma indirecta en la muestra, antes y después de calentarla a 400°C durante 30 min .

Se emplearon como sustancias del patrón interno la bohemita (reflejo, $d = 6,11 \text{ \AA}$) para el yeso ($d = 7,56 \text{ \AA}$) y el cuarzo ($3,34 \text{ \AA}$) para la anhídrita ($3,50 \text{ \AA}$) . La metodología experimental empleada fue la recomendada por KLUG [4] .

El contenido de yeso por el método directo del patrón interno dio un 93 % como promedio y por el método indirecto (anhídrita) un 87 % . Estos resultados coinciden aceptablemente con los obtenidos termogravimétricamente.

ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química de las seis muestras está representada en la tabla No.2 . El promedio de SO_3 ; CaO y H_2O es de 40,13 ; 30,01 y 21,66 % respectivamente mayor que el permitido por las relaciones estequiométricas para el yeso.

Teniendo en consideración estos valores se calculó el contenido promedio del yeso en las muestras, el cual es de 85,3 % , cantidad que es 6,50 % inferior al promedio del subtotal (I) de la Tabla No.2 .

El promedio del subtotal (II) es 7,43 % que representa el contenido químico de las impurezas de las muestras, al cual hay que añadirle los contenidos en exceso de CaO y H_2O por lo que alcanza el valor promedio 13,93 % (Tabla No.3) .

Es recomendable señalar que en ningún método analítico empleado se detectó carbonato en las muestras, lo cual hace suponer que los valores SO_3 sean, en realidad, algo superiores a los reportados en la Tabla No.2 , dando como consecuencia un leve incremento del contenido de yeso en un 3 % como promedio aproximado, confirmando en parte los resultados obtenidos por

TABLA No.2 : *COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS SEIS MUESTRAS DE LAS DEPOSICIONES RESIDUALES DE LA SALINA "PUERTO PADRE" EXPRESADA EN POR CIENTO (%). EL CONTENIDO DE YESO SE CALCULÓ SOBRE LA BASE DE LA CANTIDAD SO_3 .

Composición Química	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6
CaO_3	29,37	30,05	29,53	31,25	30,21	29,65
SO_3	40,17	40,45	39,96	41,08	40,15	38,95
PFI	21,81	21,65	21,97	20,84	21,61	22,08
Sub-Total (I)	91,35	92,15	91,46	93,17	91,97	90,68
SiO_2	3,61	3,31	3,47	3,08	3,28	3,53
Al_2O_3	1,72	1,52	1,58	1,47	1,43	1,63
Fe_2O_3	0,25	0,23	0,31	0,25	0,28	0,27
MgO	0,40	0,33	0,34	0,32	0,38	0,37
K_2O	0,15	0,15	0,16	0,07	0,14	0,14
Na_2O	0,81	0,71	0,73	0,65	0,79	0,84
Cl	1,05	0,94	0,95	0,87	0,97	1,08
Sub-Total (II)	7,99	7,19	7,54	6,71	7,27	7,86
Total (I+II)	99,34	99,34	99,00	99,88	99,24	98,54
Contenido del yeso	85,38	85,97	84,93	87,32	85,34	82,89

TABLA No.3 : CONTENIDO DE CaO Y H_2O NO PERTENECIENTE AL YESO, TOMANDO COMO BASE LA CANTIDAD DE SO_3 Y EL DE LAS IMPUREZAS, CONSIDERANDO LAS CANTIDADES EXCELENTES DE CaO Y H_2O .

Composición Química	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6
CaO	1,86	2,35	2,16	3,11	2,71	2,96
H_2O	4,11	3,83	4,37	2,74	3,92	4,92
Impurezas	13,96	13,37	14,07	12,56	13,90	15,75

difracción de rayos-x y termogravimetría.

CONCLUSIONES

1. El análisis térmico y roentgenofásico indica que las muestras de las deposiciones residuales de la salina de "Puerto Padre" están constituidas por un alto contenido (85-90 %) de yeso de alta calidad (selenina) y presentan impurezas de minerales arcillosos, entre otros, que constituyen entre el 5 y el 10 % de la masa total. Sería recomendable realizar un estudio con microscopía electrónica para caracterizar e identificar los minerales presentes en las muestras.
2. Las temperaturas que se determinaron experimentalmente en la transformación del hemidrato y la anhidrita coinciden aceptablemente con las reportadas. No obstante se determinó que las mismas son sensibles a oscilar en un rango amplio de temperatura ($\Delta T = 35^\circ C$) en dependencia del contenido de las impurezas, de las condiciones experimentales y de la preparación de la muestra.
3. La identificación de algunas formas alotrópicas de hemidra-

to (β) y anhidrita (γ y β) se efectuaron con precisión mediante técnicas analíticas instrumentales, las restantes formas no se pudieron precisar. La presencia de impurezas influye en la obtención de algunas de estas formas alotrópicas, por lo que se hace necesario un estudio detallado de estas formas debido a que en el contenido de las mismas infieren diferentes propiedades físicas y químicas, que en algunos casos son deseables y en otros son perjudiciales según el objetivo de producción.

4. La determinación del tiempo y la temperatura óptima en la transformación del yeso a hemidrato y de éste a anhidrita son parámetros que constituyen guías útiles en la determinación de las condiciones del "yeso-industrial" (mezcla de hemidrato y anhidrita), por lo cual sería ventajoso para la industria conocer las relaciones de estas fases a determinado rango de temperatura ($140-190^\circ C$) para así seleccionar las condiciones óptimas de producción.

5. La composición química de las muestras varía en rangos relativamente estrechos y estables y arroja un contenido

promedio del yeso de un 85,3 % el cual puede ser superior en un 3 %. Estos valores son corroborados por difracción de

rayos-x y termogravimetría. Sería ventajoso un beneficio del yeso por simple lavado, lo cual elevaría su contenido a un 95 %.

REFERENCIAS

1. BROWN, G.: The x-ray indification and cristal structures of clay minerals. Mineralogical Society (clay minerals group) London, 1972.
2. GOTO, M. y Otros : Austrial Journal Chemical. p. 316, 1966.
3. KOSTOV, I.: Mineralogy. Sofia, Oliver and Boyd, 1968.
4. KLOG, H.P. y L.E. ALEXANDER: X-ray diffraction for poly crystallin and amorphous materials. New York, Ithony and Sons, 1954.
5. LJUNGGRE, P.H.: Journal American Ceramic Society. Vol.3, p. 227, 1960.
6. MACKENZIE, R.C.: The differential thermal investigation of clays. London Mineralogical Society (clay minerals group), 1975.
7. MIJAEV, V.I.: Determinador roentgenométrico de minerales. (en ruso). Moscú Editorial Ciencia y Técnica, 1957.
8. ORUS ASSO, F.: Materiales de construcción - Habana. Ediciones Revolucionarias, 1966.
9. SCHULTZE, D.: Differential thermoanalysis. Berlin. Verlag Chemie, 1969.
10. TAYLOR, F.W.: La química de los cementos. Bilbao. Ediciones Likmo, 1971.

CDU : 624.12 / 131 : 551 - 2 : 552 . 1 (729.17)

PROPIEDADES FISICO MECANICAS DE LAS ROCAS DE LA FORMACION EL COBRE EN LA CIUDAD DE SANTIAGO DE CUBA

C.Dr. Rafael Guardado Lacaba, Instituto Superior Minero Metalúrgico.

RESUMEN

La Fm. El Cobre ocupa un área aproximada al 35 % del territorio de la ciudad de Santiago de Cuba.

En este artículo se realiza un estudio de las características, composición, estado y propiedades físico mecánicas de las rocas de la Fm. El Cobre. También se hace un análisis ingeniero geológico del agrietamiento de estas rocas, se valora su influencia en la resistencia y estabilidad del macizo rocoso que compone las rocas de los miembros Caney y Hongolosongo.

A partir de los resultados del análisis de las propiedades físico mecánicas de las rocas, se ofrece la valoración ingeniero geológica del territorio como

ABSTRACT

"El Cobre" Formation comprises approximately 35 % of Santiago de Cuba's area.

This work studies the features, composition, state and physical and mechanical properties of rocks from "El Cobre" Formation.

Furthermore, an engineering-geological analysis is carried out on the jointing of these rocks, evaluating its influence on the strength and stability of the rocky massif as composed by rocks of the Caney and Hongolosongo members of the formation.

Based on the results of the analysis of the physical and mechanical properties of the rocks, an engineering-geological evaluation