

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFICIENCIA EN LA OBTENCION DE CIRCON
UTILIZADO EN GEOCRONOMETRIA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Ing. Químico Metalurgico

P R E S E N T A

JOSE A. ARROYO QUINTANA

México, D. F.

31

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Resin
ADQ. 1776
FECHA _____
PROC. Mt 301



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

PRESIDENTE : FERNANDO MALDONADO MENDOZA
VOCAL: GILDARDO ACOSTA RUIZ
SECRETARIO: MANUEL HUMBERTO LARIOS VELARDE
1er. SUPLENTE: CARLOS ARANGO SOLORZANO
2o. SUPLENTE: ENRIQUE CURIEL REYNA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE GEOLOGIA- U.N.A.M:

SUSTENTANTE: JOSE ALBERTO ARROYO QUINTANA

FIRMA DEL SUSTENTANTE:

Jose' A. Arroyo Q. -

ASESOR:

ING. QUIM. MANUEL HUMBERTO LARIOS V.

FIRMA DEL ASESOR:

Manuel H. Larios V.

SUPERVISOR

ING. QUIM. GILDARDO ACOSTA R.

FIRMA DEL SUPERVISOR

Gildardo Acosta R.

Al Sr. Ing. Diego A. Cordoba
Director del instituto de --
Geología por sus atenciones-
Personales, que permitieron-
La conclusion de este trabao
jo.

Al Sr. Dr. Liberto de Pablo Galan
Por su ayuda personal e impulso -
Desinteresado dentro de la inves-
tigacion.

Asi mismo deseo mostrar
Mi agradecimiento al Sr.
Ing. Manuel Patiño A. -
Secretario del Institu-
to de Geología.

A mis padres por mostrar el
Buen sendero de nuestra vi-
das con abnegacion, cariño,
Y un eterno deseo de supe-
ración.

A mis hermanos Ma. Concepción,
Ma. Aurora, Ma. Teresa, Luis -
Carlos y Eduardo por la unión-
Fraternal que siempre hemos --
Mantenido.

A mi esposa, que con su
Gran amor alienta mi vi-
da.

C O N T E N I D O

	Pág.
APENDICE	
CAPITULO 1. INTRODUCCION	2
CAPITULO 2. OBJETIVOS	5
CAPITULO 3. METODOS GEOCRONOMETRICOS	7
3.1. Método Plomo-Alfa o Larsen	7
3.2. Método del Potasio-Argón	11
3.3. Método Rubidio-Estroncio	12
3.4. Método del Carbono-14	13
3.5. Edades de Meteoritos	15
3.6. Edades de Sedimentos Modernos	16
3.6.a Método Yodo-Torio	17
3.6.b Método Proctactinio-231=Torio-230	17
3.6.c Método Uranio-234-Uranio-238	18
CAPITULO 4. CIRCONIO.- Generealidades	20
CAPITULO 5. PREPARACION DE MUESTRAS	31
5.1. Técnica Convencional	31
5.2. Técnica Actual	35
CAPITULO 6. PARTE EXPERIMENTAL	45
6.1. Resultados Experimentales. Tablas-Gráficas	45
6.2. Discusión de Resultados Experimentales	53
6.3. Discusión teórica	54
CAPITULO 7. CONCLUSIONES	58
BIBLIOGRAFIA	59

A P E N D I C E

		Pag.
Tabla A	Propiedades Fisicas Del Circon	20
Tabla B	Contenido de Zr y Hf En Distintos Tipos de Rocas	22
Tabla C	Propiedades Fisicas De Circonio.	27
Tabla D	Propiedades Fisicas Del Agua.	28
Tabla E	Constantes Dielectricas Varias.	29
Tabla F	Especificaciones de Tamices A.S.T.M.	37
Tabla G	Datos Experimentales De Mesa Wilfley.	39
Tabla H	Minerales y su Peso Especifico.	40
Tabla I	Datos Experimentales de Muestras. Tablas I-VII.- Graficas Anexas.	46

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

En la última década, instituciones privadas y gubernamentales -- han enfatizado en la necesidad de realizar el mayor número posible de determinaciones geocronométricas de rocas, ya que el conocimiento de estos - datos es cada vez mas imperante a causa de los recientes desarrollos de la ciencia, contribuyendo con estos a plantear soluciones a problemas de nivel nacional de muy diversa índole; tales como:

- a). Estimar abundancia y distribución de los elementos minerales.
- b). De explotación minera, permitiendo conocer varias generaciones o pulsaciones de depositación metalífera.
- c). Crear prospectos de métodos nucleares para la evaluación -- económica de depositos de elementos radioactivos y preciosos.
- d). Colocar las rocas en una secuencia cronologica sistemática.
- e). Usarlos como notable recurso cronoestratigrafico en la reconstrucción de eventos geológicos pasados.

Las mediciones de edad se realizan basadas en el hecho de que -- ciertos minerales (circón) contienen elementos radioactivos padres (U-238, U-235 y Th-232) que desintegran en sus respectivos productos finales estables (Pb-206, Pb-207 y Pb-208) y cuya acumulación como plomo radiogénico - total indica la edad del mineral en cuestión.

Dada la validez de los incisos anteriores se concluye la importancia que tiene el llevar a cabo este tipo de determinaciones de la manera mas ágil, sencilla y economicamente posible, coadyuvando con ello a la obtención de mayores recursos para el desarrollo y aplicarlos en forma -- adecuada y racional.

C A P I T U L O 2

OBJETIVOS

El método Geocronométrico Larsen o Plomo-Alfa que nos ocupa, requiere la separación de muestras minerales con un grado de pureza de 99.5% como mínimo, y en una cantidad suficiente de mas o menos 100 mg. de concentrado de Circón. Tal resultado necesita, en los casos mas generales, una cantidad de muestra aproximada de 20-30 Kg. dependiendo de el tipo de roca que se trate y de su concentración en la misma.

Es de aclararse que no existe una regla general para la purificación de los circones, ya que esta depende de los minerales asociados y en cada caso deben seleccionarse los procesos y variantes necesarios; acorde al tipo de mineral, haciendo de ello un trabajo especializado en donde se trata de aprovechar las mas pequeñas diferencias entre las propiedades físicas y químicas de los minerales.

El objetivo de este trabajo es el de presentar un estudio que -- pretende aumentar la eficiencia en la obtención de circones, al encontrar el tamaño de partícula ideal en forma experimental la que combinada con determinadas propiedades características del circón se logra reducción en --- tiempo y costo en el proceso de extracción de circones a nivel laboratorio y para su uso en Geocronometría, sin pretender alterar en modo alguno las bases teóricas en las que se apoyan los estudios de los laboratorios Geoquímicos relacionados con esta clase de determinaciones.

C A P I T U L O 3

METODOS GEOCRONOMETRICOS

Se enunciarán los principios y generalidades de los métodos geocronométricos mas usuales en éste tipo de determinaciones sin profundizar en esos temas, ya que no son el objeto del estudio, sino hacer del conocimiento de ellos.

3.1. METODO LARSEN O PLOMO-ALFA

El método Larsen requiere del uso de minerales de Circón, ya que son los que poseen propiedades cristal químicas favorables y una estabilidad lo suficientemente alta para poder mantenerse como sistema cerrado durante toda su historia geológica.

La edad plomo-alfa para esos minerales accesorios será la edad de la roca que los encierra si las siguientes condiciones son satisfechas:

1. Los minerales accesorios son contemporáneos con los otros minerales que fueron roca,
2. Todo el plomo en los minerales accesorios se ha formado por la desintegración de los elementos radioactivos presentes en el tiempo de cristalización de el mineral y,
3. Ninguno de los productos padres o hijos han estado ganando o perdiendo desde el tiempo de cristalización de los minerales accesorios.

El método Plomo-Alfa es el mas adecuado para éste tipo de trabajo por su sencillez y rapidez obteniendose concordancia en los resultados logrados por otros métodos geocronométricos, a la vez que se elimina la necesidad-

de analizar isotópicamente el plomo, permitiendo trabajar con concentrados de circón que se separan de muestras minerales en cantidades razonables.

En el instituto de geología de la UNAM se llevan a cabo determinaciones de edad por el método Larsen o Plomo-Alfa, que consiste esencialmente en:

1. Medición de la actividad Alfa, la cual es una función del contenido de Torio y Uranio, por el método de ionización, donde se utiliza la mayor parte de la trayectoria de las partículas Alfa en una cámara de ionización (Detector de flujo D-47) en la cual se produce ésta por medio de la radiación que procede del compuesto radioactivo situado en un electrodo plano dentro de una cámara metálica aislada del electrodo y a la que se le aplica una diferencia de potencial capaz de producir la corriente de saturación o de intensidad constante a la que se le determina su valor en un instrumento de medida o escalador decimal que registra los pulsos transmitidos por el detector de flujo.

El concentrado de Circón, cuya pureza debe de ser por lo menos de 99.5%, se coloca en la cámara contadora llena de gas PR (90% Argón y 10% Metano) a la que se le determina previamente su fondo (corriente de ionización -- que se produce sin muestra radioactiva debido a radiación cósmica y diversas fuentes de ionización) para trabajar en la region proporcional, donde es posible detectar radiación Alfa aún en presencia de radiaciones beta o gamma, debido a que las primeras producen pulsos de mayor altura. Se inicia el conteo, el resultado de la medición, menos el ruido de fondo es el número de Alfas/Cm² hora.

2. Análisis espectroquímico de las muestras.

Cuando un mineral se calienta a altas temperaturas, los átomos de algunos de sus elementos absorben energía a través de sus electrones que de esa forma pasan de su nivel energético estable a otro superior, en el cual -- emiten energía en forma de radiación regresando después a su estado basal. La frecuencia de las radiaciones emitidas por los electrones de un átomo al pasar de su estado excitado a su estado base, es proporcional al cambio energético involucrado en cada paso (Planck).

Los productos finales de las series radioactivas naturales, corresponden a los isótopos 206, 207 y 208 del Plomo, cuya acumulación se usa para determinar la edad de los minerales que los contienen, y como el Plomo está contenido en el orden de partes por millón, es conveniente utilizar análisis Espectrográfico ya que con las técnicas analíticas convencionales no se obtienen resultados satisfactorios.

En el espectrógrafo de Emisión, la radiación que se origina en la fuente de excitación pasa a través de una ranura convenientemente dispuesta en el aparato donde se dispersa por medio de un prisma de difracción, el espectro de rayas resultante se observa directamente y se registra sobre una placa fotográfica, a partir de los espectros producidos se construyen curvas de calibración y analíticas con las cuales se hace la determinación cuantitativa.

Actualmente pueden efectuarse los análisis de Plomo con excelente-

exactitud y rapidez, principalmente en el rango de concentraciones bajas en un Espectrómetro de Emisión o Cuantómetro, el cual usa un sistema de medición electrónico donde fotomultiplicadores situados a longitudes de onda preestablecidas recogen la señal luminosa sobre un cátodo fotosensitivo y, por efecto fotoeléctrico producen una corriente eléctrica proporcional medible por un sistema apropiado, en los fotomultiplicadores se mantienen corrientes directas de voltajes entre 600 y 2000, generándose señales de intensidad entre 10- y 1A, que cargan capacitores, un voltmetro digital lee, a través de un amplificador la alta impedancia, sin descargarla, la concentración de la muestra se mide en forma de voltaje.

3. CALCULO DE EDAD.

Con los resultados analíticos obtenidos, se calcula la edad de las muestras aplicando las ecuaciones de edad correspondientes:

Para minerales menores de 300 millones de años

$$t = \frac{(7.18)(10^3)(Pb)}{(U+0.312Th)}$$

donde Pb, U y Th son los contenidos de estos elementos en ppm., y t es la edad en millones de años.

$$t_0 = t - 1/2Kt^2$$

donde K es una constante y t es una edad calculada en términos de la actividad Alfa.

$$t = \frac{2632+624 \text{ Th/U}}{1+0.312 \text{ Th/U}} \frac{\text{Pb}}{\text{alfa}}$$

donde alfa = 0.366U + 0.0869 th

$$t=c \frac{\text{Pb}}{\text{alfa}}$$

para minerales mayores de 1700 millones de años y menores de 4,000 millones - de años y menores de 4,000 millones de años.

$$T = t_o + (3.4)(10^{-9})t_o^3$$

3.2. METODO DEL POTASIO-ARGON.

Este método es ideal para registrar la amplitud total del tiempo - geológico, por la vida media del potasio-Argón, y para materiales jóvenes el único límite es la precisión con que el Argón radiogénico debe de ser medido.

La presencia de potasio en materiales hace el método aplicable en principio a casi cualquier medio geológico, el método esta disponible para la determinación de K por medidas de radioactividad de un compuesto de potasio, - pero no se aplica generalmente a minerales y rocas sin antes hacer la separación prioritaria del potasio, por consiguiente si el material contiene trazas de Uranio y Torio el resultado es incorrecto por la influencia de estos elementos en las mediciones.

En la determinación de las edades K-Ar es necesario suponer que no

hubo pérdidas de Argón de el mineral donde fue formado. O sea que el mineral no tuvo cambios de fase durante el tiempo geológico, o que no hubo pérdidas - por difusión de Ar o por estímulos externos aplicados.

En la mayoría de los casos el Argón es perdido por difusión asociado con cambios de fase en la post-solidificación.

El potasio se presenta en 3 isótopos: 39, 40 y 41, de los cuales - K-40 es radioactivo y desintegra en 2 productos hijos, Ca-40 por emisión beta, y Ar-40 por emisión gamma por un amplio esquema de desintegración, en cantidades tan pequeñas, que deben ser medidas con moderada precisión por técnicas - analíticas tales como espectrometría de masas, dilución isotópica, fotometría de flama, espectrometría de absorción atómica, activación de neutrones, análisis químicos, etc., siendo las dos primeras las de uso mas común, y el resto - dependen de las condiciones y facilidades de los laboratorios que realizan es tos trabajos geocronométricos.

3.3. METODO RUBIDIO ESTRONCIO

Las edades por el método Rubidio-Estroncio se obtienen de la cantidad de Sr-87 radiogénico que se ha producido con el tiempo por la desintegración radioactiva del Rubidio-87. El estroncio en muestras geológicas puede - ser dividido en 2 tipos, estroncio común y estroncio radiogénico el cual se - acumula en los espacios atómicos del rubidio.

Con la excepción de un mineral o roca conteniendo mayores cantida-

des de rubidio y solo trazas de estroncio, dos tipos de muestra son necesarios, una conteniendo suficiente Sr-87 de manera que la relación Sr-87/Sr-86 pueda ser medida con bastante precisión; la otra debe contener estroncio común solamente, ejemplo Apatita, Feldespato-cálcico. La relación mínima aceptable de Rb/Sr es de 0.5, pero dependerá de la edad de la muestra.

El método Rubidio-Estroncio ha sido aplicado con mejores resultados a rocas metamórficas. Generalmente se supone que durante un evento metamórfico hay una completa homogenización de los isótopos del estroncio. En este caso, cualquier Sr-87 presente puede ser diluido por la roca de estroncio-común y la nueva relación de Sr-87/Sr-86 será ligeramente mayor que la obtenida en el evento metamórfico.

El tiempo en el cual ocurre el evento metamórfico está dado por la cantidad de Sr-87 que tuvo que ser subsecuentemente producido por la desintegración del rubidio-87.

3.4. METODO DEL CARBONO-14.

Es una técnica especial para determinar edad de materia y eventos, relativamente recientes, como los estudios arqueológicos y antropológicos que caen generalmente dentro de la era cuaternaria.

Este método está basado en que la abundancia del carbono-14 en la atmósfera es constante y se produce en la parte superior de la misma por la acción de los rayos cósmicos en una atmósfera de N-C¹⁴.

Todos los organismos vivos incorporan el C^{12} y C^{14} a sus tejidos.- El C^{12} y C^{14} entran juntos en la atmósfera siendo la concentración del C^{14} de 10^{-12} gramo por cada gramo de C^{12} .

Al morir el organismo la provisión de C^{14} cesa, y el resto de C^{14} desintegra radioactivamente en N^{14} a una velocidad determinada.

Los materiales orgánicos contenidos en los sedimentos se supone -- que dejaron de vivir al mismo tiempo que estos se depositaron.

La medida del tiempo que un organismo tiene de muerto se refleja -- en la cantidad de C^{14} que permanece en sus tejidos, ya que la vida media del C^{14} es conocida y puede ser detectada en el laboratorio y nos permite determi-- nar edades en especímenes que las tengan entre los 20,000 y 50,000 años.

En forma simplificada la técnica que se emplea es la siguiente:

Una muestra del material orgánico se quema para formar el CO_2 ; el gas se absorbe en $Ca(OH)_2$ precipitándose el $CaCO_3$. Este se disuelve en ácido y el CO_3 es liberado. Carbón puro se obtiene quemando magnesio metálico en CO_2 .

Este carbono se pasa a un contador Géiger en donde los impulsos -- eléctricos creados por los electrones emitidos por la desintegración del C^{14} se registran. Después por amplificadores electrónicos son grabados y compara-- dos con escalas automáticas.

Los problemas de este método son:

- a) emiten grandes radiaciones cósmicas
- b) se requieren cantidades grandes de material para las determinaciones de edad, resultando en muchos casos, imposible a causa - del poco material disponible.

3.5. EDADES DE METEORITOS.

Los meteoritos son objetos extraterrestres que constantemente están enriqueciendo la superficie de la tierra y se estiman en miles de millones de toneladas anuales, estos pueden ser divididos en 3 grupos:

Rocas. Consisten esencialmente en minerales de silicato, olivino piroxeno, y contienen generalmente pequeñas cantidades de una aleación níquel fierro.

Roca - Fierro. Estas contienen aproximadamente igual contenido de silicatos y aleación fierro-níquel.

Fierros. Estos cuerpos son esencialmente de fierro-níquel con pequeñas cantidades de silicato.

Es posible, mediante la combinación de los distintos métodos Geocronométricos estimar razonablemente la edad de meteoritos.

Así, las técnicas del plomo y Rb-Sr nos muestran una separación -- Geoquímica de las fases del meteorito. Ellos establecen una separación de -- plomo del uranio o estroncio del rubidio.

Resultados del análisis del plomo establecen categóricamente diferenciaciones de eventos o, sucesos que ocurrieron hace aproximadamente 4.6 millones de años. Esencialmente la misma conclusión puede ser obtenida del Rb-Sr.

Los datos de Rb-Sr sugieren un evento o proceso tardío alrededor de los 3.8 billones de años. En lo concerniente a medidas de Re-Os, podemos decir que nos muestran un amplio margen de medidas con la mayoría de datos de los métodos Rb-Sr y $Pb^{207} - Pb^{206}$.

Las edades involucrando los isótopos gaseosos Ar^{40} y He^4 indican el tiempo cuando los meteoritos estuvieron lo suficientemente fríos para retener esos productos hijos. El gran grupo de edades entre 4 y 4.8 billones de años resultante de ambos métodos indican fuertemente un severo episodio de calentamiento en algún tiempo del intervalo y sería razonable para identificar como tal, un episodio en el que el Uranio, Plomo, Rubidio y Estroncio fueron fraccionados. Las edades mas jóvenes del K-Ar y U-He deben de ser tomadas para indicar los resultados de cuando menos una última alteración.

3.6. EDADES DE SEDIMENTOS MODERNOS.

Las edades de sedimentos marinos y aguas se determinan midiendo la radioactividad de los nuclidos que fueron atrapados por los sedimentos en el

tiempo de su depositación, por lo tanto la actividad específica de el padre o la actividad restante de el hijo producto pueden ser usadas para determinar - el tiempo de sedimentación. Para este tipo de determinaciones existen varios métodos:

3.6.a. Método Yodo-Torio. Este método hace 3 suposiciones:

1. La relación $\text{Th}^{230}/\text{Th}^{232}$ en aguas oceánicas permanece constante durante el lapso de tiempo de la muestra.

2. Durante la precipitación no debe de existir fraccionamiento químico y ambos yodo y torio estarán presentes en la misma forma química.

3. Los sedimentos no deben contener material que posea cantidades considerables de uno y otro núcleo.

4. Después de la depositación, no debe haber migración de torio - en los sedimentos.

Los cálculos se harán con relación a las capas superficiales y en caso contrario se harán correcciones a la relación Io/Th ya que el contenido de Io decrece con la profundidad.

3.6.b. Método Proctactinio-231. Torio-230.

Este procedimiento implica muchas dificultades y suposiciones. El

Pa^{231} y Th^{230} son 2 miembros intermedios de la serie radioactiva del uranio, tienen propiedades químicas similares y por consiguiente deberán de ser precipitados a la misma velocidad y bajo las mismas condiciones en los sedimentos. Asume 3 suposiciones:

1. El U^{238} , U^{235} y U^{234} deberán de ser normalmente abundantes en el agua de mar.
2. El tiempo de residencia para ambos Pa^{231} y Th^{232} deberá ser comparable.
3. El uranio presente en los sedimentos deberá estar en equilibrio con los productos de desintegración.

El límite de determinación de edades por este método es de 175,000 años y en combinación con el método Carbono-14 se usa para calibrar curvas de temperatura usadas en estudios de glaciación del Pleistoceno.

3.6.c. Método Uranio-234-Uranio-238.

Teóricamente este método debería de superar todas las suposiciones requeridas por otros métodos; la relación inicial $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ debe de ser conocida y cualquier cambio en esta relación deberá ser producida solamente por desintegración radioactiva. El U^{234} tiene una vida media de 248,000 años y el método tiene validez dentro del rango 1.0 - 1.5 millones de años proporcionando un útil complemento con el método Potasio- Argón.

C A P I T U L O 4

CIRCONIO - GENERALIDADES

MINERALES DE CIRCON

Circón.- Su fórmula es $ZrSiO_4$, silicato de Circonio (67.2% ZrO_2 y 32.8% SiO_2). Brillo adamantino, color con varias tonalidades; pardas, gris-verde, rojizo, raya incolora generalmente transparente, infusible, insoluble en ácidos con excepción del ácido fluorhídrico y agua regia en caliente. Se le reconoce por sus cristales característicos, color, brillo, dureza y gran peso específico.

Empleos. Cuando es transparente, como una gema. Es frecuentemente incoloro, en ciertos casos es de color castaño denominándosele Jacinto. El azul no es color natural del cristal, sino que se obtiene mediante tratamiento térmicos adecuados. Debido a su dureza es usado en filos de Cuchillo, herramientas de balanzas analíticas, y en forma de polvos se usa para ciertas lámparas incandescentes.

T A B L A A

Propiedades físicas del Circón

$ZrO_2 \cdot SiO_2$	
Forma sólida cristalina.	Tetragonal
Dureza	7.5
Gravedad específica	4.68 - 4.7
Índice refractividad	1.923-1.960 w
Color	Amarillento, grisáceo, rosado etc.
Punto Fusión	2550°C
	Diamagnético
P H	6
Constante dieléctrica	12

BADELEYITA.

Es un óxido de Circonio (ZrO_2) el cual se usa para material altamente refractario tales como crisoles, muflas y como agente opacante u oscurecedor de vidrios. Además, es fuente de circonio metálico que en estado de pureza se usa en la construcción de reactores nucleares. Su sección recta de bajo poder de absorción para los neutrones junto con la retención de energía a elevadas temperaturas y buena resistencia a la corrosión, lo hacen adecuado a tales fines.

Elemento Circonio.

El circonio no se encuentra libre en la naturaleza y por lo general lo encontramos como silicato u óxido.

El circonio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, pero no se han encontrado depósitos concentrados.

Las rocas básicas contienen cantidades muy pequeñas de circonio, las cuales se concentran en los minerales accesorios de las rocas, como el circón. En el curso de la diferenciación magmática el circonio y el Hafnio se concentran en la fracción residual líquida, dando lugar a rocas cristalinas con el incremento de ambos elementos.

T A B L A B

Contenido de	Zr y Hf	en distintos tipos de rocas
Tipo de roca	Zr (PPm)	Hf (PPm)
Sienita	500	11.0
Granito	175	4.0
Basalto	140	2.0
Granodiorita	140	2.0
Ultrabásica	50	0.6

Las rocas ígneas especialmente las graníticas contienen el circonio que se encuentra enriquecido con uranio y torio; su estructura radica esencialmente en la poca diferencia entre los radios iónicos del U^{+4} y Th^{+4} (0.97 Å y 1.02 Å respectivamente) con el radio iónico del Zr^{+4} (0.80 Å).

Dos propiedades únicas del Circonio afectan su extracción, fabricación y utilización:

1. Una marcada afinidad por el oxígeno y el nitrógeno formando compuestos muy estables y;
2. Una alta transparencia para neutrones térmicos.

De todos los metales desarrollados como un resultado de las necesidades expansivas de la energía atómica, ninguno tiene paralelo con la producción, aplicación y tecnología del Circonio.

Preparación.

El metal es preparado como polvo, por reducción del óxido o cloruro con metales alcalinos.

Se obtiene también haciendo reaccionar el óxido de circonio con -- carbón, para producir un carburo de circonio con baja proporción de silicio, -- o sea el circonio en bruto, utilizando un horno eléctrico de arco voltaico. -- Luego, se transforma el carburo en un oxiclورو denso, el cual se reduce después con magnesio, para obtener el circonio puro. El metal se refunde en un horno eléctrico de resistencia, para obtener perfiles.

También puede ser preparado por la acción del sodio sobre $K_2 Zr F_6$.

La mayoría del metal comercial se produce por el proceso Kroll, -- consiste en la reacción del tetracloruro de circonio con magnesio líquido en una atmósfera de helio, obteniéndose una masa esponjosa.

El metal sólido puede obtenerse de la esponja o polvo por compresión en vacío y tratamiento térmico. El metal cristalino es estable en aire y tiene un brillo, con lustre plateado. Alambre y hojas trabajadas en frío -- se producen por la descomposición térmica del óxido de circonio sobre un alambre caliente. El circonio en polvo tiene una temperatura de ignición baja y es muy explosivo cuando se mezcla con agentes oxidantes. De esta manera se usa en flashes de fotografía.

El circonio se utiliza en la industria electrónica, por sus carac-

terísticas tan especiales se usa como elemento aleante en aceros, cobre y níquel. Por tener una baja capacidad de absorción de neutrones y una efectiva-resistencia a la corrosión, el circonio es de interés como material de construcción en trabajos de energía atómica. Para este uso es necesario que se encuentre libre de Hafnio con el cual está íntimamente asociado.

Metalurgia del Circonio.

El circonio es un metal reactivo, dúctil cuya primera aplicación fue en la construcción de reactores nucleares debido a su baja absorción de neutrones térmicos y a su resistencia a la corrosión a vapores con altas temperaturas. Su uso se ha incrementado como elemento aleante en aceros, aleaciones de Titanio, Columbío y aleaciones super conductoras.

El Circonio presenta una estructura Alfa a los 865° C. y una estructura Beta arriba de esta temperatura. Debido a la naturaleza de los sistemas de deformación del Circonio los productos forjados son anisotrópicos. Propiedades tales como la expansión térmica, resistencia y elongación tensil y ductilidad varían con la dirección en el material.

El Circonio cuando se calienta en aire, forma una capa de óxido de circonio muy adherente y que establece una barrera protectora entre el circonio metálico y las sustancias corrosivas.

Si el circonio se calienta en presencia de hidrógeno, este es ab--

sorvido por el circonio metálico. Al enfriarse, una fase hídrida de circonio se forma la cual afecta seriamente la ductilidad; esto se evita dehidrizando para restaurar la ductilidad original.

La mayoría de los elementos aleantes tienen solubilidad limitada - en el circonio y existen a temperatura ambiente como compuestos intermetálicos o segundas fases.

A. Estabilizadores Alfa.

Los elementos estabilizadores alfa incrementan la temperatura de la transformación alotrópica alfa o beta en el Circonio y usualmente muestran una reacción peritética con el Circonio. Entre estos elementos tenemos:

Al, Sb, Sn, Be, Pb, Hf, N, O, Cd.

B. Estabilizadores Beta.

Los elementos estabilizadores beta reducen la temperatura de transformación alfa a beta del circonio y muestran una reacción eutectoide. Algunos de los estabilizadores beta mas importantes son:

Fe, Cr, Ni, Mo, Cu, Nb, Ta, V, Th, U, W, Ti, Mn, Co, Ag, y Zr.

C. Formadores de compuestos intermetálicos de baja solubilidad.

Carbón al silicio y fósforo poseen muy baja solubilidad en Circonio, así a temperaturas superiores a los 1000°C forman compuestos intermetálicos estables y que resultan insensibles a los tratamientos térmicos.

Con el incremento en la adición de elementos aleantes al circonio, un aumento en la resistencia a la corrosión se obtiene. Esto es cierto arriba de el límite de solubilidad de el elemento en el circonio. Si este límite de solubilidad se excede, aparecerán compuestos intermetálicos o segundas fases y tenderá a disminuir la ductilidad y la resistencia a la corrosión de la aleación.

Las aleaciones mas comunes del circonio son las circaloys (1.5% -- Sn con pequeñas cantidades de Fe, Cr y Ni). Estas aleaciones tienen una excelente resistencia a la corrosión a altas temperaturas, son mas resistentes -- que el circonio sin alear y son relativamente insensibles a los tratamientos térmicos.

Otras aleaciones son Zr - 0.5% Cu - 0.5% Mo con buena resistencia a la corrosión del CO_2 a altas temperaturas, y Zr - 2.5% Cb con propiedades similares a la anterior aleación.

Los principales productos que se fabrican son láminas, platos, barras, alambre, tubería, hojas.

Circonio y aleaciones de circonio en polvo se obtienen por el proceso hídrido - de - hídrido el cual tiene la ventaja de producir productos de mayor pureza, compactabilidad, flexibilidad y con una distribución de partículas utilizados en la industria nuclear.

T A B L A C

Propiedades físicas del Circonio

Estructura cristalina	-	Fase Alfa	-	Exagonal compacto
Color a temp. ambiente	-	Fase Beta	-	Cúbica de cuerpo centrado
				Gris metálico
Número atómico	-			40
Peso atómico	-			91.22
Peso específico	-			4.68
Densidad	-			6.499 g/c.c. a 26.4°C
Dureza	-			7.5
Punto de fusión	-			1852 \pm 10°C.
Punto de ebullición	-			3577°C
Temperatura de transformación Alfa-Beta	-			865°C
Expansión térmica	-			5.8 (20-300°C)
Calor latente de fusión	-			4.0 Kg.-Cal/g-átomo
Calor latente de vaporización.	-			146 Kg -Cal/g-átomo (25°C)
Radio atómico Zr ⁺⁴				1.58 Å
Radio iónico Zr ⁺⁴				0.80 Å

T A B L A D

Propiedades físicas del agua

Peso fórmula	-	18.016
Gravedad Esp.	-	1.00 a 4°C (1)
		0.915 a 0°C
Punto fusión	-	0°C
Punto de ebullición	-	100°C
Conductividad eléctrica	-	$4 \times 10^{-8} \text{ OHM}^{-1} \text{ Cm}$ a 18°C
Momento dipolo	-	$1.84 \times 10^{-18} \text{ ue.}$
Tensión superficial	-	72.75 - 20°C
dinas/cm		71.97 - 25°C
		71.18 - 30°C
		67.91 - 50°C
		66.18 - 60°C
		64.42 - 70°C
		62.61 - 80°C
		60.75 - 90°C
		58.85 -100°C
Constante dieléctrica		80.36 - 20°C
		78.54 - a 25°C
		76.75 - 30°C
		73.28 - 40°C
		69.94 - 50°C
		66.74 - 60°C
		63.68 - 70°C
		60.76 - 80°C
		57.98 - 90°C
		55.33 -100°C

T A B L A E

Constantes Dieléctricas (e)

Vidrio Pyrex	-	3.83 - 6.0
Cuarzo	-	4.27 - 4.34
Rutilo	-	86.0
Mica	-	5.6
Papel	-	2.0
Apatita	-	7.4 - 9.50

C A P I T U L O 5

PREPARACION DE MUESTRAS

Generalidades. El preparado de las muestras debe ser realizado meticulosamente desde su recepción hasta la separación de los cristales de Circón evitando así la contaminación de las mismas.

La facilidad con la que un mineral es separado depende entre otras, de su concentración en la roca, su tamaño de grano y las diferencias en mayor o menor grado entre alguna de sus propiedades físicas con relación a la de -- los demás componentes.

Las técnicas que se emplean están basadas principalmente en las -- propiedades físicas de los minerales: peso específico, susceptibilidad magnética, adhesión superficial, forma cristalina y reacciones químicas.

5.1. TECNICA CONVENCIONAL. (5-6-7-8)*

Molienda.

La primera fase de la separación está constituida por la tritura--ción y molienda que son realizadas por medio de quebradoras y rodillos convencionales, una vez molida la muestra hasta un tamaño adecuado, se pasa a una mesa de concentración tipo Wilfley en donde las lamas son eliminadas y son -- concentrados los minerales pesados.

En el concentrado están acumulados, además de los Circones y otros minerales pesados, gran cantidad de minerales fuertemente magnéticos y algu--nas limaduras de fierro provenientes de la quebradora y molino de rodillos, -

* Revisar Bibliografía

que es conveniente separar.

Esto se logra fácilmente por medio del separador isodinámico Frantz que se pone en posición vertical, cubriéndose las piezas polares con papel -- aluminio. Se dá al campo magnético la intensidad apropiada y se deja caer rápidamente la muestra, cuya parte magnética queda pegada, del que se separa -- después, con el interruptor eléctrico.

La parte que resultó no magnética, en las condiciones anteriores, - en donde se ha concentrado el circón se pasa a separación con líquidos densos, donde utilizando pequeñas diferencias en su peso específico, los minerales -- pueden ser separados por la propiedad que tienen de flotar o sumergirse en un líquido de densidad determinada con o sin ayuda de una centrífuga. Los líquidos densos más comúnmente usados son el Bromoformo (P.e. 2.85 a 20°C.) el tetrabromoetano (P.e. 2.96 a 20°C.), yoduro de metileno (P.e. 3.33 a 20°C), y la solución de cloruro de mercurio (P.e. 4.9 max. malonato de talio y formato de talio en solución acuosa).

La manera más práctica de efectuar una separación rápida por medio de líquidos densos consiste en utilizar un embudo de separación abierto en su parte superior. Se pone en el embudo una porción suficiente del líquido que se va a usar, y las partículas minerales, que no deben de ser demasiado pequeñas, son agregados lentamente por la parte de arriba, agitando suavemente y - teniendo cuidado de evitar la formación de grumos. Después de un momento de reposo y una vez que han sido separados convenientemente, se abre la llave inferior y se recoge sobre un embudo con filtro, la porción que quedó en la parte de abajo. La parte que flota, es recogida después por medio de una segun-

da filtración.

La muestra se pasa a un embudo conteniendo bromoformo puro desechándose la parte ligera. La parte pesada es lavada con acetona y secada, separándola nuevamente en el Frantz en posición horizontal. Los circones quedan acumulados en la parte final no magnética acompañado de otros minerales; se procede a lixiviar.

La lixiviación es un proceso común en la eliminación de minerales. Después de efectuada, la muestra es secada pasando a un embudo de separación que contiene yoduro de etileno donde es eliminada la parte que flota. La parte pesada es lavada y secada llevando a cabo el último y más importante paso en la purificación de los circones que es la limpieza a mano, bajo el microscopio, operación que se recomienda hacerla poco a poco en sesiones continuas no mayores de una hora debido al gran factor de fatiga que involucra.

Otros métodos de separación.

En la separación de minerales de hábito tubular, como por ejemplo las micas, resulta ventajoso hacer uso de una superficie lisa plana inclinada, a la que se hace vibrar por medio de un vibrador asimétrico Syntron.

Los minerales se cargan por el ángulo superior derecho de la mesa. Las micas se adhieren a ésta con más facilidad que los minerales asociados -- que tienen mayor redondez y caen en diferente lugar, permitiendo su separación.

A continuación se explica la forma en que pueden separarse los minerales que se encuentran asociados mas comúnmente con el circón en el concentrado.

Estos métodos fueron desarrollados en el servicio Geológico Norteamericano por Gottfried, Gaffe y Senftle descritos en su boletín (7)*:

Apatita. $\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Ca}_4(\text{CaCl})(\text{PO}_4)_3$ mineral que tiene una densidad en promedio de 3.18 y normalmente flota en yoduro de metileno (Dens. 3.3.). Debido a que el yoduro de metileno es capaz de disolver un poco de agua durante su purificación, su densidad puede bajar un poco además. Algunas apatitas, especialmente las que contienen Estroncio, tierras raras o Manganeso, suelen tener densidades superiores a 3.18 y en estos casos es posible que se concentren con el circón en la porción pesada.

Además la Apatita puede quedar atrapada mecánicamente por los granos de circón durante la separación. La Apatita se elimina por lixiviación con ácido nítrico concentrado, en caliente.

Pirita. FeS_2 , Mineral que cuando no está alterado es no magnético y se concentra junto con el circón. Aún cuando la pirita puede eliminarse por flotación, es mas conveniente lixiviarla en ácido nítrico concentrado en caliente.

Pirita. FeS_2 , Mineral que cuando no está alterado, es no magnético

* Revisar Bibliografía

co y se concentra junto con el circón. Aún cuando la pirita puede eliminarse por flotación, es mas conveniente lixiviarla en ácido nítrico concentrado en caliente.

Molibdenita. $Mo S_2$; particularmente indeseable en los concentrados de circon debido a que frecuentemente contiene cantidades apreciables de plomo. Su eliminación se logra lixiviando el concentrado durante 15 minutos en una solución de agua regia 1;1 y en caliente.

5.2. TECNICA ACTUAL.

La primera fase de la separación es la trituración de las rocas -- las cuales, previamente reducidas a un tamaño máximo de 2 pulgadas, por medio de un martillo, se llevan a una quebradora de mandíbula # 28 tipo Blake (Allis - Chalmers Mfg.Co) con mandíbula o quijada móvil que pivota en su parte superior y proporciona el máximo movimiento a los trozos mas pequeños.

Tiene su placa trituradora o mandíbula desmontable, corrugada, fija en posición vertical al extremo delantero de una armazón rectangular hueca.

Una placa-análoga, colocada con inclinación apropiada, está unida a una placa oscilante (mandíbula móvil) suspendida de un eje que se apoya en los costados de la armazón.

El movimiento se realiza por intermedio de una articulación de charnela, levantando y bajando una segunda palanca movida por un eje excéntrico.

El movimiento vertical se comunica horizontalmente a la mandíbula por medio de 2 placas de articulación.

Este tipo de quebradora hace la operación de reducción de tamaño - por efectos de cizallamiento sobre la muestra a tratar.

La segunda fase de la separación consiste en la molienda de la muestra, llevada a cabo, por un molino de rodillos (Sturtenvant Mill Co.) a veces denominados cilindros.

La carga pasa entre los rodillos, que pueden acercarse o separarse a voluntad el uno del otro, según sea el tamaño de partícula deseado. Esta - sufre esfuerzos cortantes al pasar entre 2 cilindros separados a una distancia de 3-4 milímetros.

El tamaño de partícula se controla mediante tamices No. 60 y No. 120 Tyler, para después seleccionar con el tamiz + 230 el material con que -- trabajaremos durante el resto del proceso, por ser estos tamices los que nos graduan los productos adecuados o ideales donde obtenemos la liberación completa de los cristales de circón tan necesario en nuestras determinaciones. - La fracción - 230 Tyler se separa como material adicional por si es necesario utilizarlos.

En la primera y segunda etapa, las operaciones son repetitivas, -- hasta lograr el tamaño de grano deseado intercalando en cada alimentación del mineral el proceso de clasificación por medio de tamices, evitando así una molienda excesiva y gasto innecesario de energía.

La quebradora y el molino están conectados con un tubo que conduce a un extractor acoplado con un ciclón, con objeto de eliminar el polvo fino - que se produce durante la molienda.

T A B L A F

U.S. Standard sieve series A.S.T.M. Espec.

No. 60 Tyler	(60 Mesh)
Abertura:	0.246 m.m.
	0.0098 Pulg.
No. 120 Tyler	(115 Mesh)
Abertura:	0.124 m.m.
	0.0049 Pulg.
No. 230 Tyler	(230 Mesh)
Abertura:	0.062 m.m.
	0.0024 Pulg.

Tercera Fase.

Una vez que se han liberado completamente los granos minerales, se procede a utilizar una mesa de concentración de tipo Wilfley No. 13 (Mine-Smelter Supply Co.) donde se efectúa la separación de los minerales haciendo pasar la muestra sobre una superficie plana estriada y ligeramente inclinada con -- respecto a la horizontal, sacudida en la dirección del eje mas largo y lavada con una corriente constante y uniforme de agua perpendicular a la dirección -- del movimiento.

La separación de los minerales depende principalmente de la diferencia de densidades de los minerales y, en menor grado, de la forma y el tamaño de las partículas.

Las partículas mas pesadas del material alimentado a la mesa son las menos afectadas por la corriente de agua de lavado que cae sobre éstas, y se reúnen en las estrías a lo largo de las cuales se mueven hasta llegar al borde de la mesa. Los materiales mas ligeros pasan por encima de las estrías hasta el lado mas bajo de la mesa.

En el extremo del lado de la mesa hay colectores apropiados para recoger los diversos productos a medida que se descargan. Estos colectores están provistos de dispositivos divisorios móviles para separar los concentrados de los medianos y estos de las colas.

No siempre es posible obtener un concentrado aceptable en una sola pasada por lo que se tienen que efectuar algunos retornos hasta lograr el objetivo deseado.

Una vez separados los minerales se colocan en charolas metálicas las cuales son introducidas en un secador (denver Equipment Co.) para eliminar lentamente la humedad y proceder a la siguiente etapa.

T A B L A G

Valores obtenidos experimentalmente de funcionamiento
de mesa Wilfley No. 13.

Capacidad (Kg/hora)	25-30
Caballos (En operación)	1/4
Consumo Agua a (Gal/min.)	1-2
Peso (Kg)	100
Golpes/min.	250-300
Tamaño partícula (Ideal)	+230 Tyler
Tamaño tablero (Cm.)	100 x 48
Tipo estructura	Acero
Inclinación (Grados)	6° - 8°
(Cm/mt.)	2 - 3
Grueso estrías (mm.)	2 - 5
Ancho estrías (mm.)	5
Largo estrías (Cm.)	97
No. estrías	21
Separación entre estrías (mm.)	13

T A B L A H

Minerales mas comunes y su peso especifico

Albita.	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$	-	2.62
Biotita.	$\text{H}_2 \text{K (Mg Fe)}_3 (\text{Al Fe}) (\text{Si O}_4)_3$	-	2.8 - 3.2
Calcopirita.	Cu Fe S_2	-	4.1 - 4.3
Clorita.	$(\text{Mg Al Fe})_{12} (\text{Si Al})_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$	-	2.6 - 2.9
Cuarzo.	Si O_2	-	2.65
Hornblenda.	$(\text{Ca Na, K})_{2-3} \text{Mg, Fe, Fe}^{+3} \text{Al})_5 \text{Si}_6 (\text{Si Al})_2$ $\text{O}_{22} (\text{OH,F})_2$	-	3.02-3.45
Hematita.	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	-	5.26
Magnetita.	$\text{Fe O Fe}_2 \text{O}_3$	-	5.18
Muscovita.	$\text{K Al}_2 \text{Si}_3 \text{Al O}_{10} (\text{OHF})_2$	-	2.76-3.1
Pirita.	Fe S_2	-	5.2
Rutilo.	Ti O_2	-	4.18-4.25
Circón.	$\text{Zr O}_2 \text{Si O}_2$	-	3.25-3.37

Separación Magnética

El concentrado se somete a separación magnética con el fin de separar los minerales que son atraídos por campo magnético (paramagnéticos) o repelidos por él (diamagnéticos). Generalmente se trabaja con minerales diamagnéticos o débilmente magnéticos por lo que se emplea un separador magnético - isodinámico Frantz, aparato especializado en ello, obteniéndose excelentes resultados.

Este separador consiste en un electroimán con dos piezas polares - largas dispuestas de tal manera que ejercen una fuerza constante sobre una partícula de susceptibilidad magnética establecida, independientemente de su posición dentro del área de trabajo.

El aparato puede colocarse en posición vertical u horizontal. En el primero de los casos, se cubren las piezas polares con papel aluminio (corrugado para aumentar la retención de las partículas). Se le dá al campo magnético la intensidad apropiada y se deja caer la muestra contenida en un embudo metálico con perforación inferior; la parte magnética queda adherida al papel del que se separa con la interrupción de la corriente eléctrica y con ayuda de una brocha.

Las intensidades a las que se somete la muestra en el separador son de: 0.5 1.0, 1.5 y 2.0 C.D. amperes, siendo estos los rangos de intensidad que nos brindan una mayor efectividad en la separación adecuada de los minerales.

Al término de esta etapa existen III variantes a seleccionar acorde al grado de dificultad que nos presenten los minerales a separar y lograr con ello una mayor eficiencia y economía en el proceso de obtención de los -- cristales de circón.

Opción I.

Se toman 50 gramos del material no magnético malla + 230 Tyler, -- se coloca en un vaso de precipitado tipo Pyrex de 250 ml., se le agregan 100-ml. de agua y 100 ml. de HnO_3 o Hcl concentrado, se calienta a ebullición durante 15 minutos con la finalidad de eliminar por lixiviación con estos ácidos a los minerales solubles en ellos y que no se separaron magnéticamente. Evitando arrastrar el insoluble depositado en el fondo se derraman 3/4 partes -- del líquido y se le agregan 50 ml. de agua caliente para lograr a sí un pH=5-6 El vaso se inclina y se hace girar lenta y suavemente en forma tal que la superficie del líquido casi llegue a tocar la muestra que se encuentra resbalando en el fondo sobre las paredes de vidrio por efecto de la rotación que se le está imprimiendo a el vaso. Esto se continúa hasta que aparezcan en la superficie del líquido los cristales de circón con una pureza de 90% aproximadamente. Estos cristales se recogen en un embudo con papel filtro, se lavan -- con agua y se secan para después observarlos al microscopio. Dependiendo de la estructura morfológica que presenten podemos acelerar aún mas la separación de los cristales colocando la muestra sobre una hoja de papel al que le damos movimiento vibratorios e inclinación adecuados logrando obtener así --- cristales de circón con mas de 95% de pureza. La limpieza se complementa manualmente en el microscopio.

Bajo estas condiciones de trabajo se elimina:

1. Uso de Bromoformo
2. Uso de Yoduro de Etileno
3. Uso del separador magnético isodinámico Frantz en posición horizontal.
4. Uso del vibrador asimétrico Syntron.

Opción II.

Cuando no se obtienen resultados positivos con la variante I, se procede a colocar la muestra en un embudo de separación conteniendo bromoformo puro. Se agita lentamente hasta que se deposita la fracción pesada en el fondo, la que es extraída con la apertura de la llave inferior y recogido en un papel filtro, lavado con acetona y puesto a secar. Se pasa a un vaso de precipitado y se continúa con la adición de ácidos, siguiendo el procedimiento descrito en I hasta la obtención de los cristales de circón.

El bromoformo usado se trata de recuperar puro en la mayor cantidad posible por su costo relativamente alto. Se observa su goteo en el recipiente colector, debiendo cerrar la llave del embudo cuando comience a aparecer zona turbia en el lugar donde cae la gota.

La mezcla Bromoformo - Acetona se colecta en otro frasco para después recuperar ambos líquidos por destilación fraccionada o bien aprovechando las diferencias entre las solubilidades de los componentes en agua.

Opción III.

Si con la variante I se obtienen resultados nulos y al usar la opción II obtenemos los cristales de circón en la superficie del líquido acompañados de otros minerales que retardarían la separación, se usará un embudo de separación conteniendo yoduro de etileno tratándose de obtener los cristales de circón en la porción pesada. Esto pocas veces se logra quedando la muestra en suspensión. En este caso se procede a usar el separador magnético --- Frantz en posición horizontal donde las partículas transportadas a lo largo de un canal por medio de un vibrador, se mueven en dirección paralela a las piezas polares y las más magnéticas son urgidas hacia uno de los lados de la canal, mientras que las otras, sobre las que actúa mas intensamente la fuerza gravitacional, se acumulan del otro lado. Las 2 porciones caen dentro de colectores separados colocados al final de la canal. La inclinación de ésta, - tanto en sentido transversal (10°) como longitudinal (20°), puede ajustarse - de tal manera que el efecto de las componentes de la fuerza gravitacional resulte mas conveniente. La corriente que regula la intensidad del campo magnético puede también variarse a voluntad por medio de un Reóstato, de tal manera que las combinaciones de gravitación a campo magnético son prácticamente ilimitadas, lo cual permite aprovechar las mas pequeñas diferencias en el comportamiento magnético de los minerales para llevar a cabo su separación.

En las 3 variantes se continúa con la separación manual de los -- cristales de circón hasta lograr un peso de aproximadamente 100 mg., con 99.5% de pureza o más, que es el deseado para ser usados en el método Geocronométrico Larsen o Plomo-Alfa.

C A P I T U L O 6

PARTE EXPERIMENTAL

6.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La reproducibilidad y eficiencia del método desarrollado actualmente fue probado haciendo determinaciones por separado de diferentes muestras y comparándolo con el método convencional para asegurar la validez del proceso.

Las muestras número 5, 7, 8 y 9 fueron experimentadas con tamaño de partícula + 230 por ambos métodos y con + 140 por el método actual (Opción I). Los resultados son presentados en tablas No. I, II, III y IV.

Muestras No. 2, 10 y No. 12 se probaron con la técnica actual y variantes II y III respectivamente. Los datos se muestran en tablas V, VI y VII.

En todas las muestras se practicaron los análisis químicos por espectrometría de emisión (cuantómetro) y las determinaciones mineralógicas por difracción de rayos X con radiación filtrada Cok (gráficas anexas) para consolidar aún más las experimentaciones.

La recuperación es función del grado de liberación; a su vez éste es de el grado de molienda, por lo tanto se tomó como eficiente la fracción + 230 mallas y con este tamaño de partícula se efectuaron todas las operaciones para la obtención de los cristales de zircón.

T A B L A I

Muestra No.	Fracción (Tyler)	Tiempo (Semanas)	Peso muestra (Kg)	Recuperación (mg.)	Método
7	+140	2	20	20	Actual
	+230	2	20	80	Actual
	+230	7	20	75	Anterior

Composición Química :

Si O ₂ -	61.44 %	Mn -	2000	ppm.
Al ₂ O ₃ -	16.13 "	Pb -	45	"
Ca O -	0.000 "	Cd -	3	"
Mg O -	4.76 "	Zn -	156	"
Fe ₂ O ₃ -	2.31 "	Cu -	35	"
Na ₂ O -	4.66 "	Sn -	0.000	"
K ₂ O -	0.000 "	Ag -	0.000	"

Composición Mineralógica :

Clorita

Albita

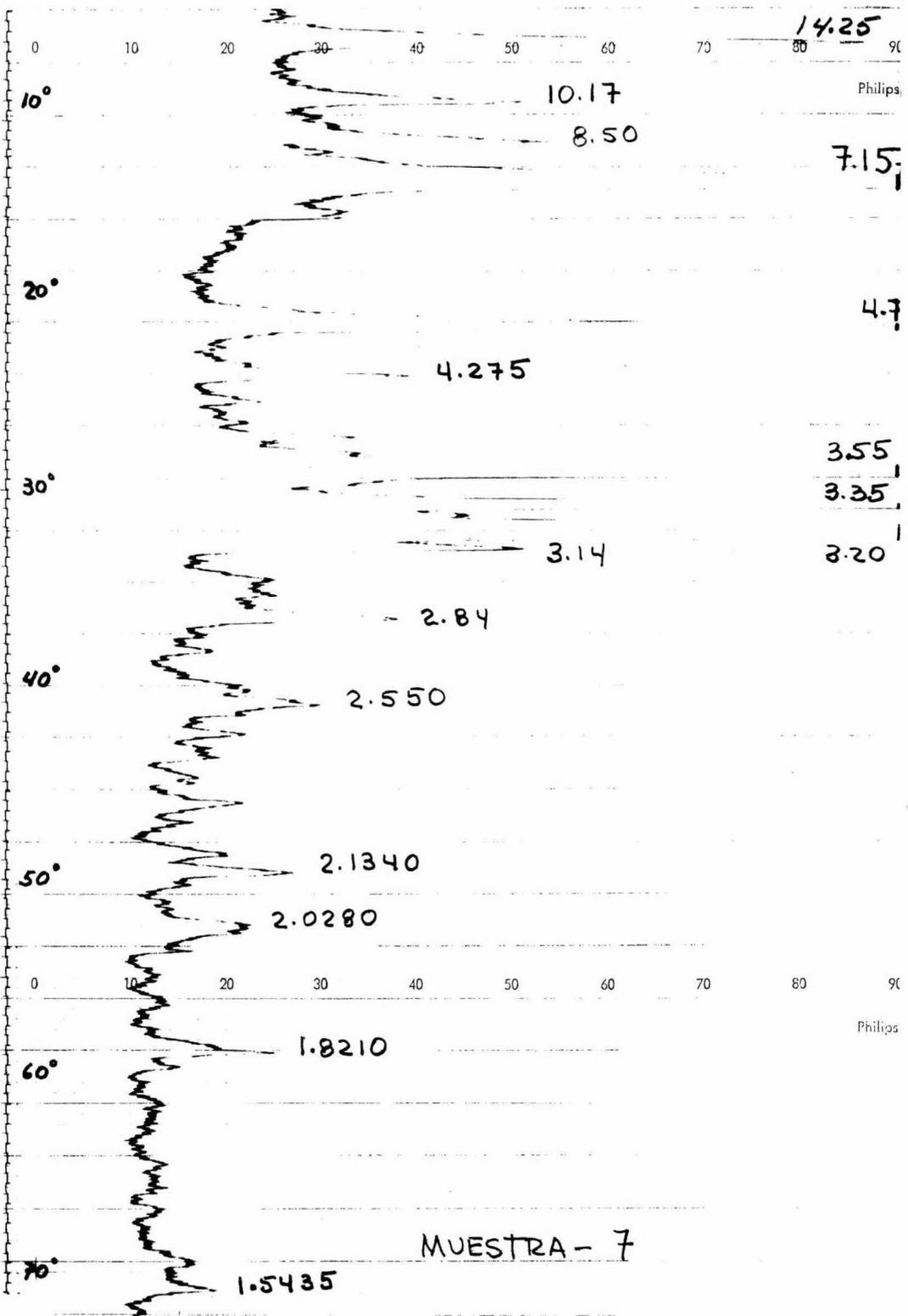
Cuarzo

Mica

Magnetita

Anfiboles (Hornblenda)

Pirolusita?



T A B L A II

Muestra No.	Fracción (Tyler)	Tiempo (Semanas)	Peso Muestra (Kg.)	Recuperación (mg.)	Método
5	+140	2	15	17	Actual
	+230	2	15	75	Actual
	+230	8	15	80	Anterior

Composición Química:

Si O ₂	-	73.47%	Mn	-	919	ppm
Al O	-	18.60"	Pb	-	66	"
Ca O ₃	-	2.44"	Cd	-	2	"
Mg O	-	0.000	Zn	-	76	"
Fe ₂ O ₃	-	0.000	Cu	-	0.000	
K ₂ O	-	0.000	Sn	-	0.000	
Na ₂	-	0.000	Ag	-	0.000	

Composición Mineralógica.

Albita

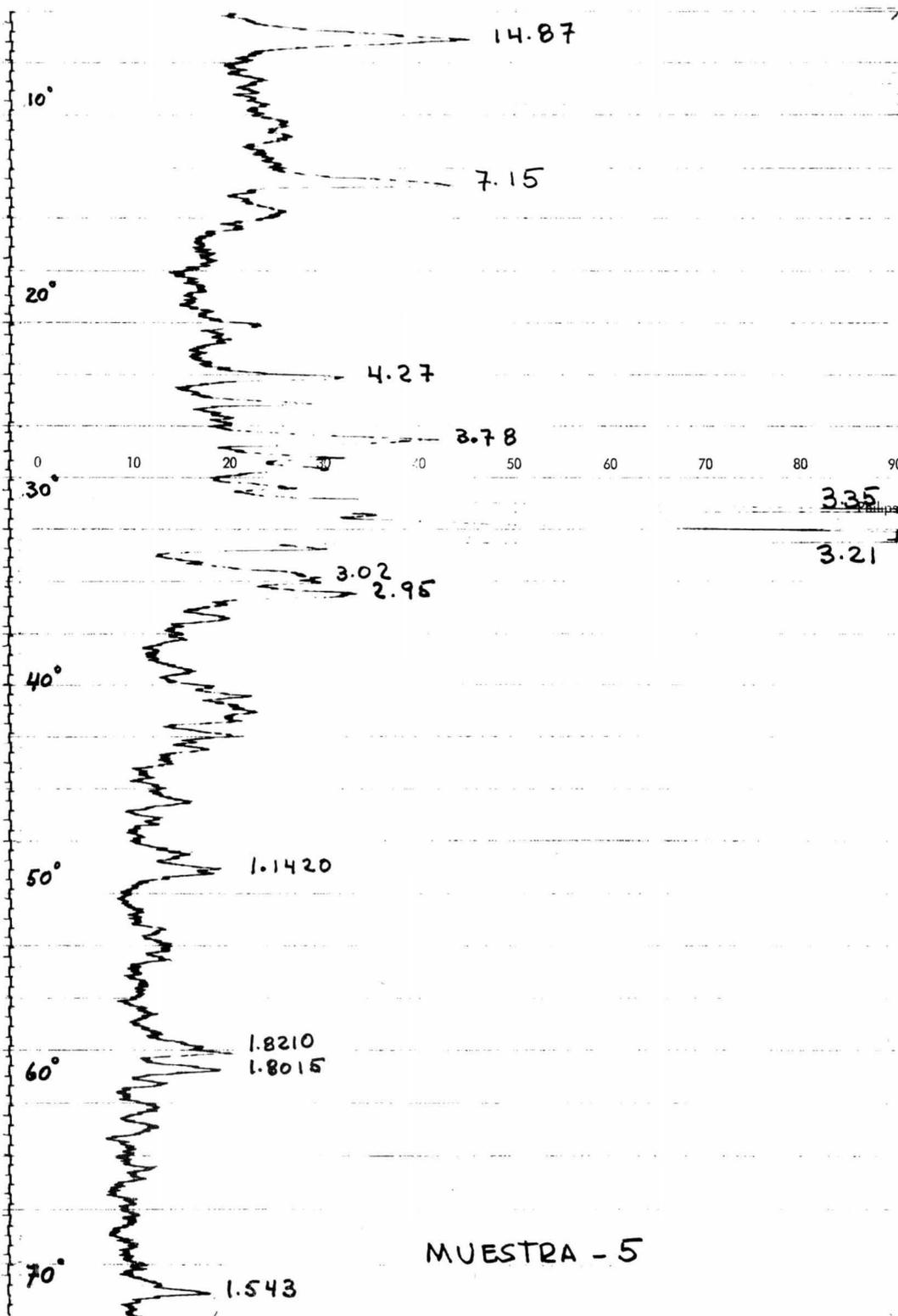
Cuarzo

Mica

Clorita

Rodocrosita?

Galena?



MUESTRA - 5

T A B L A III

Muestra	Fracción	Tiempo	Peso Muestra	Recuperación	Método
No.	(Tyler)	(Semanas)	(Kg.)	(mg.)	
8	+140	2	25	15	Actual
	+230	3	25	93	Actual
	+230	9	25	89	Anterior

Composición Química :

Si O ₂ - 54.65 %	Mn -	1238	ppm.
Al ₂ O ₃ - 13.34 "	Pb -	50	"
Ca O - 0.000 "	Cd -	11	"
Mg O - 0.000 "	Zn -	613	"
Fe ₂ O ₃ - 0.000 "	Cu -	0.000	"
K ₂ O - 0.000 "	Sn -	0.000	"
Na ₂ O - 0.000 "	Ag -	0.000	"

Composición Mineralógica :

Albita

Cuarzo

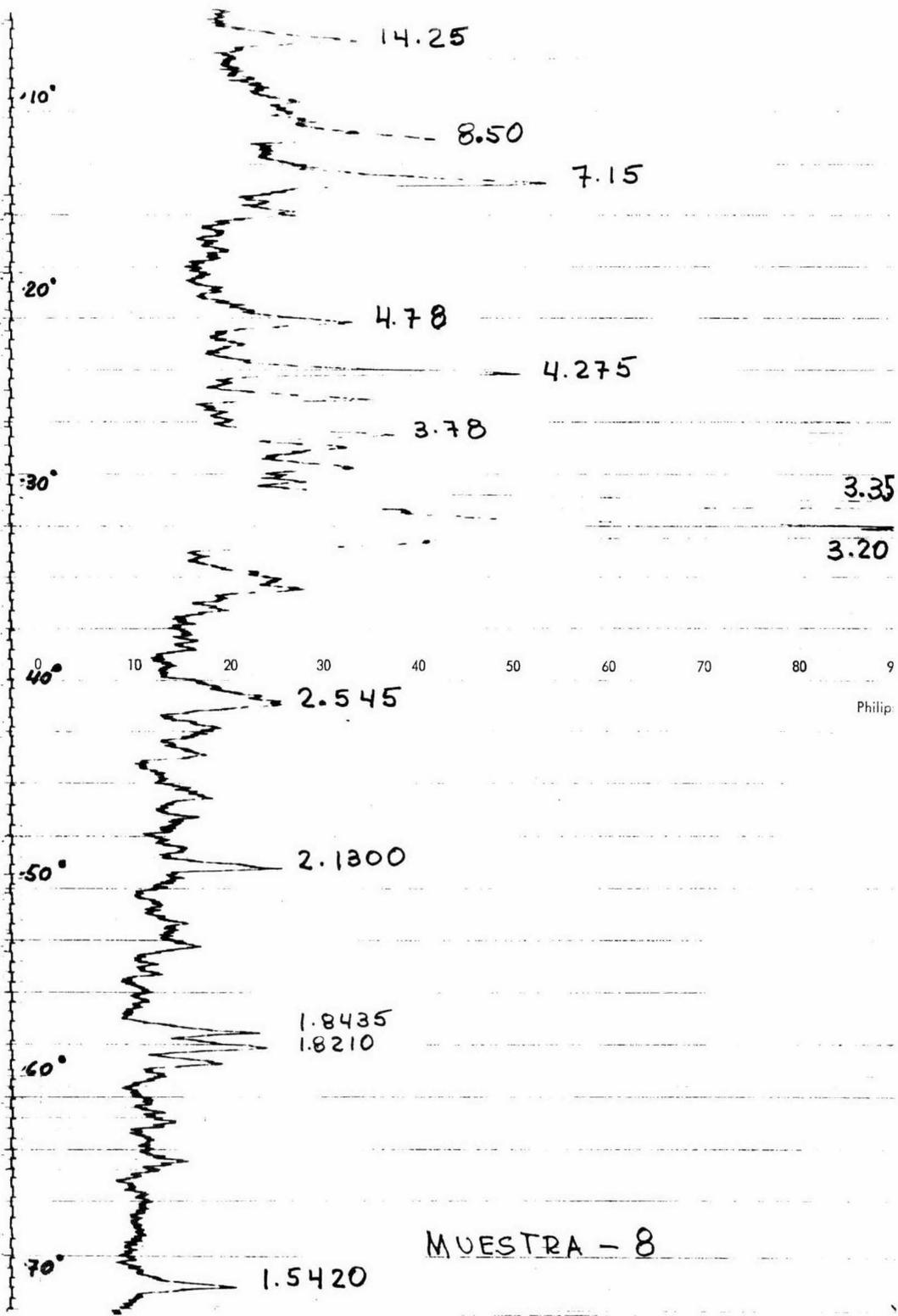
Clorita

Mica

Anfiboles (Hornblenda)

Esfalerita ?

Pirolusita ?



Philip

MUESTRA - 8

T A B L A IV

Muestra	Fracción	Tiempo	Peso Muestra	Recuperación	Método
No.	(Tyler)	(Semanas)	(Kg.)	(Mg.)	
9	+230	2	20	72	Actual
	+230	8	20	75	Anterior

Composición Química :

Si O ₂	-	87.44 %	Mn	-	983	ppm
Al ₂ O ₃	-	16.13 "	Pb	-	70	"
Ca O	-	0.000 "	Cd	-	4	"
Fe ₂ O ₃	-	0.000 "	Zn	-	56	"
Na ₂ O	-	0.000 "	Cu	-	0.000	"
K ₂ O	-	0.000 "	Sn	-	0.000	"
MgO	-	0.000 "	Ag	-	0.000	"

Composición Mineralógica :

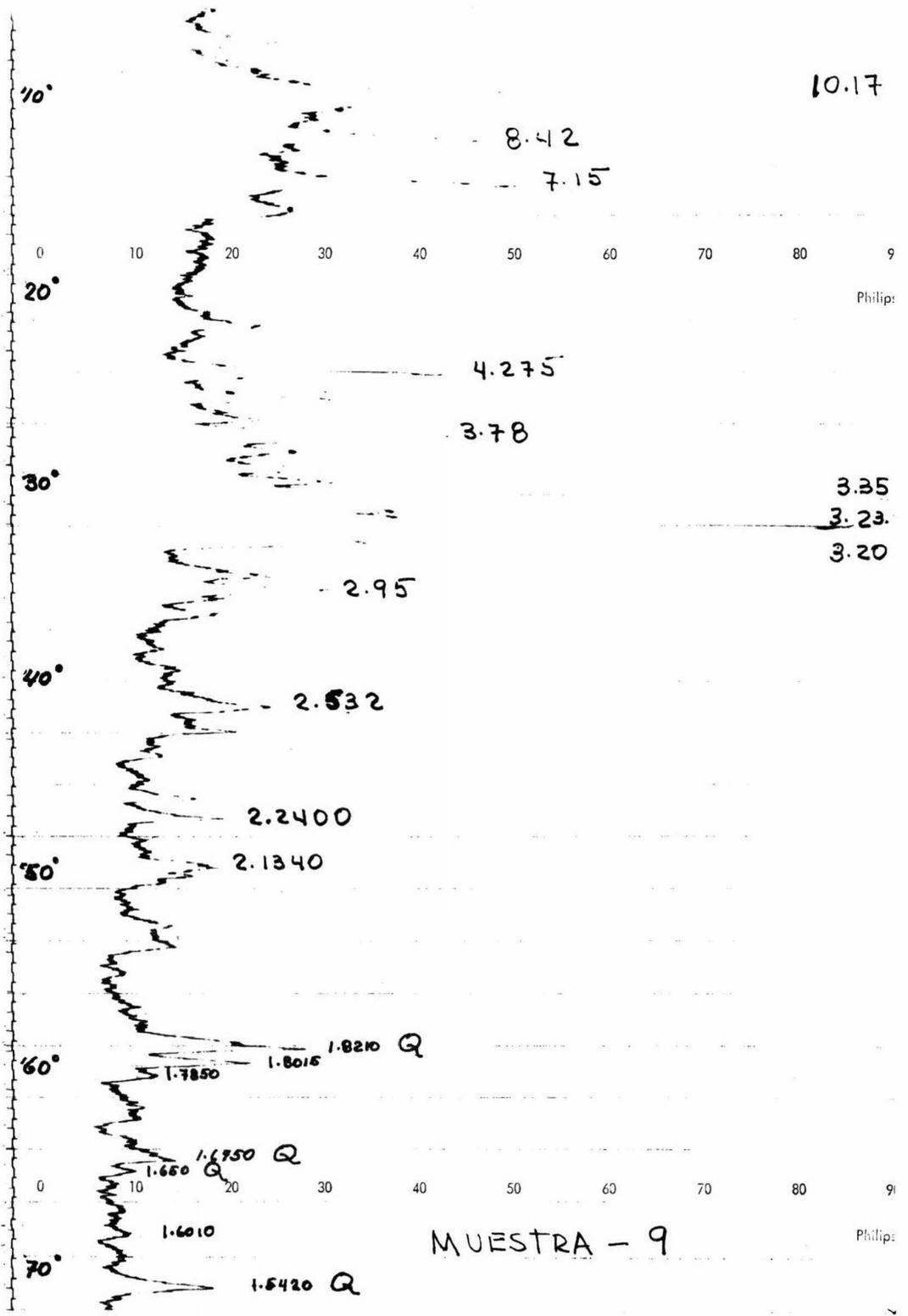
Cuarzo

Mica

Albita

Anfiboles (Hornblenda)

Pirolusita ?



T A B L A V

Muestra No.	Fracción (Tyler)	Tiempo (Semanas)	Peso Muestra (Kg.)	Recuperación (mg.)	Método
2	+230	3	23	77	Actual

Composición Química :

Si O ₂	-	76.73	%	Mn	-	899	ppm.
Al ₂ O ₃	-	16.66	"	Pb	-	71	
Ca O	-	9.72	"	Cd	-	0.000	"
Mg O	-	1.71	"	Zn	-	17	
Fe ₂ O ₃	-	1.48	"	Cu	-	52	
Na ₂ O	-	0.000	"	Sn	-	0.000	"
K ₂ O	-	0.000	"	Ag	-	0.000	"

Composición Mineralógica :

Albita

Cuarzo

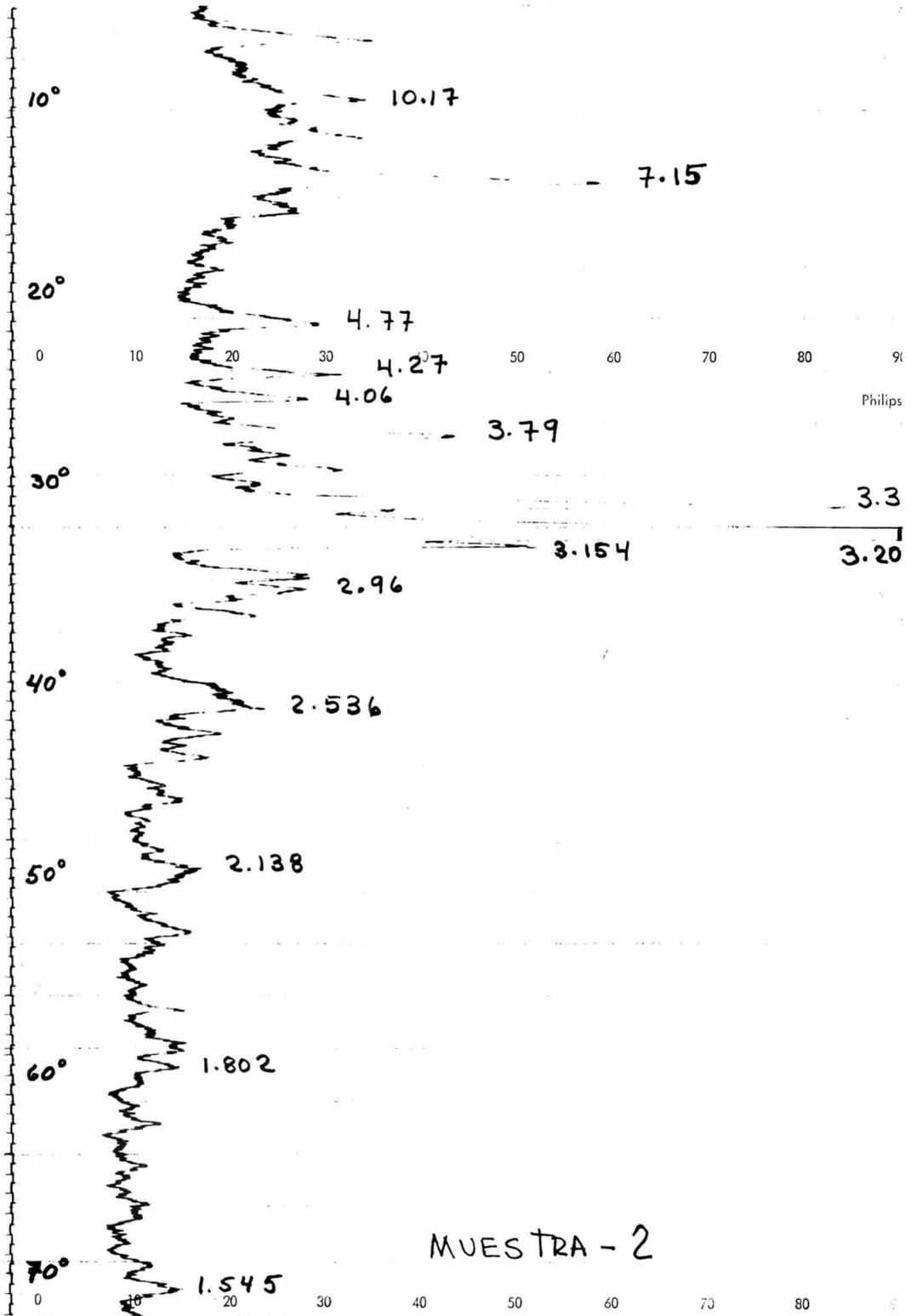
Clorita

Anfiboles (Hornblenda)

Mica

Magnetita

Pirita



T A B L A V I

Muestra No.	Fracción (Tyler)	Tiempo (Semanas)	Peso Muestra (Kg.)	Recuperación (mg.)	Método
10	+230	3	18	79.5	Actual

Composición Química :

Si O ₂	-	63.49	%	Mn-	2000	ppm
Al ₂ O ₃	-	20.02	"	Pb-	55	
Ca O	-	6.56	"	Cd-	0.000	"
Mg O	-	0.000	"	Zn-	76	"
Fe ₂ O ₃	-	2.97	"	Cu-	0.000	"
Na ₂ O	-	0.000	"	Sn-	0.000	"
K ₂ O	-	0.000	"	Ag-	0.000	"

Composición Mineralógica :

Mica

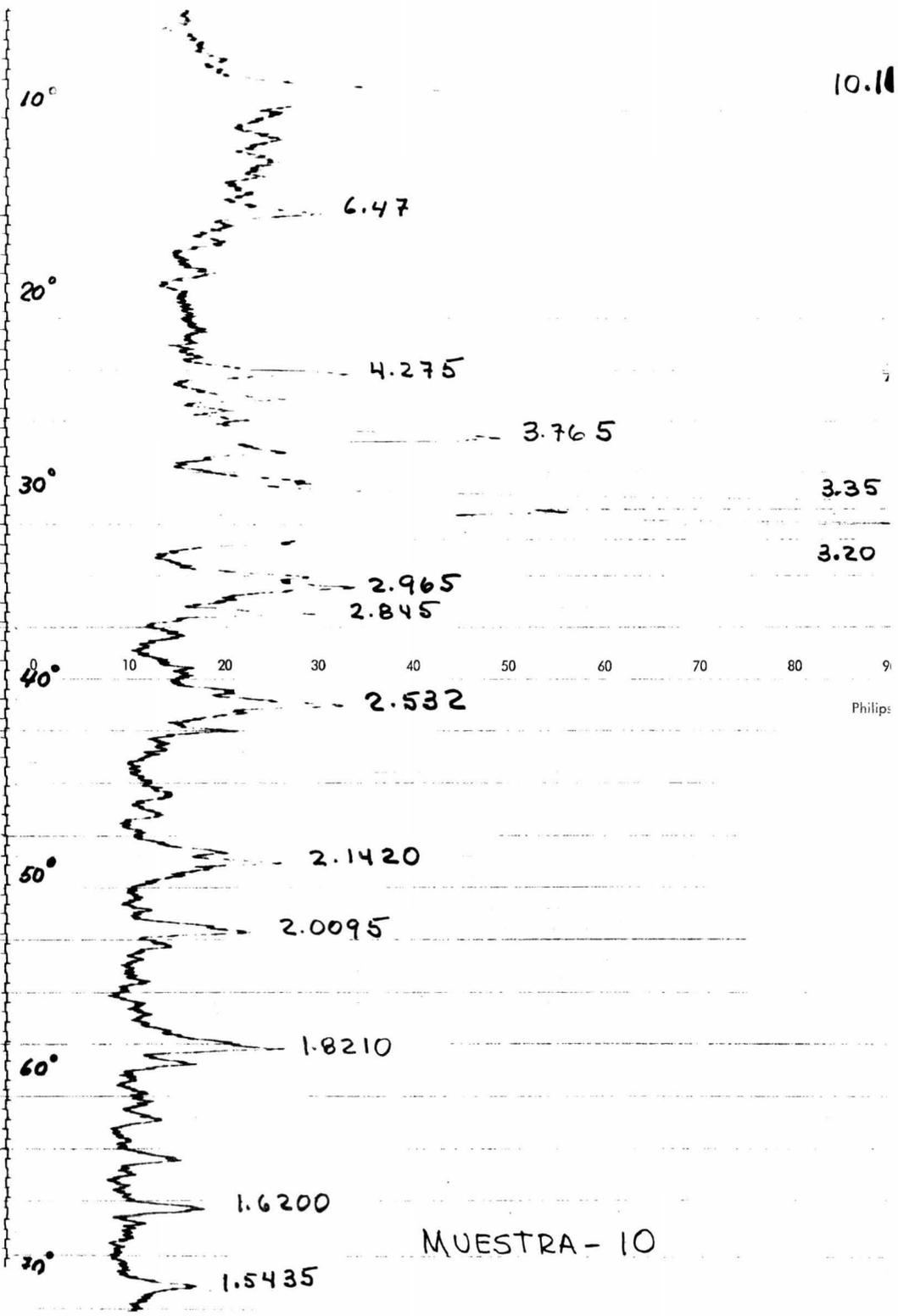
Albita

Cuarzo

Magnetita

Franklinita ?

10.10



MUESTRA-10

Philips

T A B L A V I I

Muestra No.	Fracción (Tyler)	Tiempo (Semanas)	Peso Muestra (Kg.)	Recuperación (mg.)	Método
12	+230	3	20	80	Actual

Composición Química :

Si O ₂	-	53.25	%	Mn-	904	ppm
Al ₂ O ₃	-	15.36		Pb-	57	
Ca O	-	2.66		Cd-	0.000	
Mg O	-	0.000		Zn-	34	
Fe ₂ O ₃	-	0.000		Cu-	0.000	
Na ₂ O	-	0.000		Sn-	0.000	
K ₂ O	-	0.000		Ag-	0.000	

Composición Mineralógica :

Albita

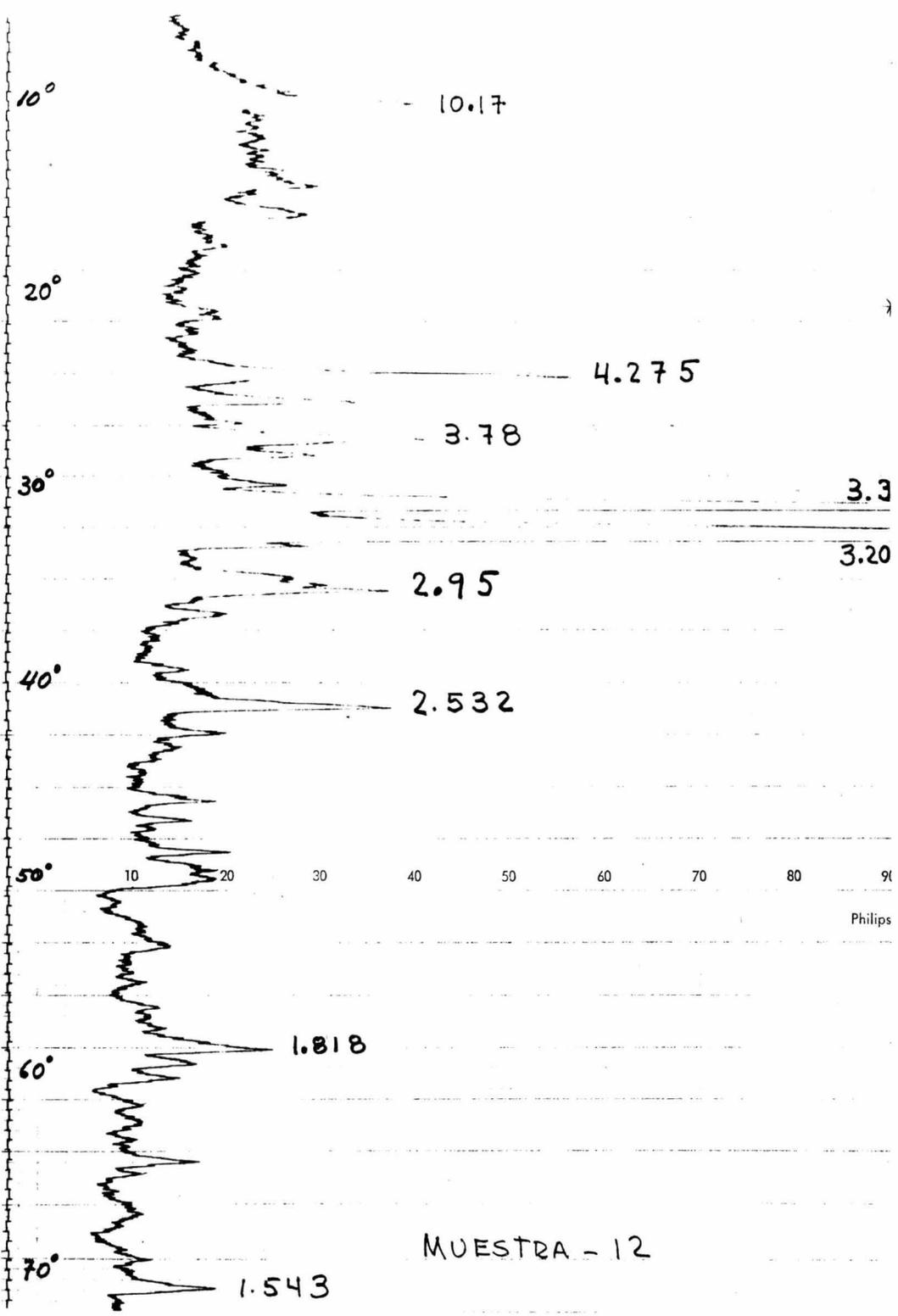
Mica

Cuarzo

Clorita

Anfiboles (Hornblenda)

Pirolusita ?



MUESTRA - 12

6.2. DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

De los resultados enmarcados en tablas I-VII podemos resumir lo siguiente:

Utilizando la fracción +230 y aplicando ambas técnicas se obtiene aproximadamente el mismo grado de recuperación de los cristales de Circón; variando marcada y positivamente en favor de la técnica actual en lo que se relaciona a el tiempo de trabajo desarrollado en dicha recuperación.

Observamos también, que el tamaño de partícula de la malla +230, -proporciona un aumento en el grado de recuperación del Circón con respecto a el de la malla + 140.

Un fenómeno no común es la aparición de cristales de Circón (p.e.- 4.68) en la superficie de el agua, lo cual hace este método extremadamente rápido y económico y con posibilidades de brindar otras alternativas en el campo de obtención de Circonio. En la siguiente página se tratará de explicar -teóricamente este mecanismo.

Del conocimiento que se tenga de la composición mineralógica y química se canaliza preferentemente el proceso hacia una u otra variante de la -técnica actual con las consiguientes ventajas en los resultados finales.

6.3. DISCUSION TEORICA

Un mecanismo no común se observa en las experimentaciones y es el de la presencia de cristales de circón en la superficie del agua, lo cual no es factible en condiciones normales debido a la elevada gravedad específica - del circón (4.68 - 4,70) con respecto a la del agua (1.000 a 4°C).

Se sugiere una explicación teórica que se adapta a este mecanismo - y lo es la Doble Capa de Stern*¹⁴, la cual establece que la doble capa consiste de 2 partes:

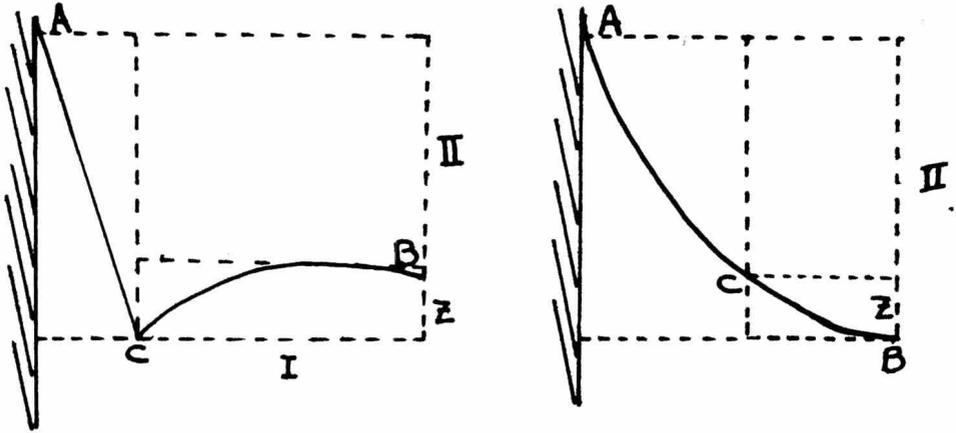
a) Una que es aproximadamente de el espesor de un ion, permanece casi fija a la superficie sólida. En esta capa hay una caída definida de potencial.

b) La segunda parte se extiende alguna distancia en el interior - de la fase líquida y es difusa; en esta región la agitación térmica permite - el movimiento libre de las partículas, pero la distribución de los iones positivos y negativos no es uniforme ya que el campo electrostático en la superficie provocará una atracción preferente de los de signo opuesto.

Lo que resulta es una caída gradual de potencial en la masa del líquido donde la distribución de la carga es uniforme.

Gráficamente podemos representar la condición en la superficie lí - mite sólido - líquido:

* Revisar Bibliografía



La porción sombreada representa el sólido y la línea de trozos verticales, la magnitud de la parte fija de la doble capa.

- A = Potencial del sólido
- B = Potencial del líquido
- A C = Caída definida de potencial en la parte fija
- C B = Variación gradual en la parte difusa de la doble capa.

El potencial implicado entre C y B o sea entre las porciones fijas y libremente movibles se le denomina potencial Z; y la adición de iones de valencia elevada (Zr^{+4}) tienen un efecto marcado sobre el potencial Z en una superficie vidrio - líquido llegando inclusive a la inversión del signo.

Según Cohen una substancia adquiere una carga negativa cuando se halla en contacto con un material de constante dieléctrica superior. En la

interfase vidrio - agua; el potencial del vidrio es negativo adquiriendo esa carga al estar en contacto con el agua.

Así mismo el potencial Z se hace mas positivo por efecto de la adición de ácidos. (HCl - HNO₃).

Como la separación de cargas que resultan del frotamiento (vidrio-sólido) se aplica la anterior generalización, se implica que el potencial Z y la electricidad de frotamiento tienen algo en común.

La doble capa parece involucrar entonces bien moléculas polares -- orientadas o bien una separación real de electrones de alguna manera; sin embargo hay que reconocer que gran parte de estas cuestiones aún no han recibido mas que una respuesta parcial y quedan muchos puntos por dilucidar y sobre los que se seguirá insistiendo.

C A P I T U L O 7

CONCLUSIONES

Los experimentos desarrollados y los resultados obtenidos, muestran que la técnica utilizada es más eficiente que el método convencional (5, 6,) por las siguientes razones:

1. Es un método sencillo y económico.
2. Elimina el uso de reactivos.
3. Reduce el número de etapas de proceso.
4. Reducción en el gasto de energía eléctrica.
5. La selección del tamiz + 230 como ideal, permite trabajar con tamaño de cristal adecuado para una mas rápida separación manual bajo el microscopio.
6. Se obtienen concentrados de Circón de elevada pureza, esencialmente en este método geocronométrico.
7. Aumenta la eficiencia en la obtención de cristales de en un -- 300% con respecto a el tiempo de operación.

B I B L I O G R A F I A

1. methods in geochemistry
A.A. Smales and L.R. Wager
Interscience publish. Inc. 1960
2. Chemical Methods of Rock Analysis
P.G. Jeffery
Pergamon Press 1971
3. Dating The Past. An Introduction To Geochronology
Frederick E. Zeuner
Hafner Publish. Co.
Darien, conn. 1970
4. Applied Geochronology
E.I. Hamilton
Academic Press
London and New York 1972.
5. Contribuciones Del Lab. de Geocronometría.
Boletín # 73

Instituto de Geología, U.N.A.M. 1965.

6. Estudio y determinación del zirconio de arenas de mar
de las costas de México

J.R. Albarrán L.

Tesis Fac. Química U.N.A.M. 19

7. Ingeniería Electroquímica

C.L. Mantell

Edit. Reverté, S.A. 1962

8. Manual del Ing. Químico Tomo I, II

John H. Perry

Utaha México, 1966.

9. Evaluation of The Lead-Alfa Method for Determining
Ages of Igneous Rocks.

Gottfried, jaffe, and Senftle

Geological Survey Bulletin 1097-A

U.S. Government Printing Office Wash. 1959

10. Method for Determining the Age of Igneous Rocks

Using the Accesory Minerals

Larsen, Keevil, Harrison.

Geological soc. of America Bull. V. 63 1962.

11. The Earths Age and Geochronology.
D. York, R.M. Farquhar.
Pergamon Press LTD. Oxford 1973.

12. Handbook of Chemistry and Physics.
R.C. Weast.
The Chemical Rubber Co. 1968-1969.

13. The Metallurgy of Zirconium.
B. Lustman-F. Kerse
Mc. Graw Hill Book Co.
New York, N.Y. 1970.

14. Textbook of Physical Chemistry
S. Glasstone
Ed. Van Nostrand, 1968.