

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE TITANIO EN ARENAS
DE MAR DE LAS COSTAS MEXICANAS

ARMANDO GARCIA DE LEON LOZA

Ingeniero Químico Metalúrgico

1 9 7 8



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.

PRESIDENTE: MARTHA RODRIGUEZ PEREZ.

V O C A L: ENRIQUE CURIEL REYNA

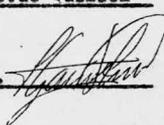
SECRETARIO: JUAN RICARDO ALBARRAN LUNA.

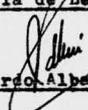
Jurado asignado originalmente
según el tema.

1er.SUPLENTE: ROSA M. UNDA RODRIGUEZ DE G.

2do.SUPLENTE: MARCO ANTONIO CHAMORRO DIAZ.

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química; Inst.de Química
E Instituto de Geología. (UNAM).

Nombre del sustentante y firma: Armando García de León Loza. 

Nombre del asesor del tema y firma: Juan Ricardo Albarrán Luna. 

A MIS PADRES
A QUIENES TODO DEBO
CON TODO MI CARIÑO DE HIJO .

A TODOS MIS HERMANOS .

A MI TIA ELIZABETH
DE QUIEN SIEMPRE HE TENIDO
APOYO Y ORIENTACION .

A TODOS MIS TIOS .

A TODOS MIS PRIMOS .

DOY GRACIAS A LA MAESTRA
ROSA M. UNDA DE C. POR EL
MUCHO TIEMPO EMPLEADO EN FACILITARME
LA CONSECUION DE ESTE TRABAJO .

AGRADEZCO AL INSTITUTO DE QUIMICA
Y A SU DIRECTOR DR. RAUL CETINA R.
LAS FACILIDADES QUE SIEMPRE ME OTORGARON .

AGRADEZCO LA ENORME AYUDA QUE SE
ME BRINDO EN EL INSTITUTO DE GEOLOGIA
PARA LA REALIZACION DE ESTA TESIS .

DETERMINACION DE TITANIO EN ARENAS DE MAR DE LAS COSTAS
MEXICANAS

INTRODUCCION

CAPITULO I. GENERALIDADES DEL ELEMENTO TITANIO

- a) Estructura atómica y propiedades generales
- b) Metalurgia y usos actuales
- c) Método de análisis comunes
- d) Producción, existencia y consumo en México

CAPITULO II. LOCALIZACION GEOGRAFICA DEL TITANIO Y ESTADO FISICO NATURAL

- a) Formación de yacimientos titaníferos y su existencia en la República Mexicana
- b) Estructura y generalidades geoquímicas del mineral titanífero
- c) Detección de yacimientos. Percepción remota por satélites orbitales

CAPITULO III. EVALUACION ANALITICA DE LA PRESENCIA DEL Ti EN AREAS DE MAR.

- a) Selección y método de muestreo en base a la abundancia del Titanio en la arena de las costas estudiadas.
- b) Método de análisis seleccionado para la determinación del Titanio en la arena.
- c) Descripción de los análisis practicados y manejo de los resultados obtenidos
- d) Comparación de los resultados y relación -- que guardan entre sí las distintas regiones estudiadas.

CONCLUSIONES

I N T R O D U C C I O N

En los últimos años ha quedado claramente comprobado - que el país cuenta con enormes posibilidades en lo referente a recursos naturales. El cobre en Sonora y Michoacán, roca fosfórica en Baja California, Uranio en Chihuahua y Nuevo León, hierro en la Costa del Pacífico, Etc., de tal modo que esta riqueza seguramente puede equipararse a la del petróleo, sólo que este ultimo acapara la atención por los actuales millones de dólares ganados en la exportación del - crudo, que de hecho le permiten al País planear una política económica para el futuro próximo y a largo plazo.

Pero desgraciadamente, lo anterior trae como consecuencia un relativo abandono en el campo tecnológico de México, pues son escasos los esfuerzos para desarrollar una tecnología moderna, enfocada al aprovechamiento de todos nuestros recursos, sobre todo aquellos elementos raros y valiosos -- que no existen en muchos casos en concentración suficiente para su beneficio en un número mínimo de pasos.

Uno de esos elementos es el Titanio. En México es abundante, pero debido a que para su aprovechamiento sería necesario el desarrollar técnicas de beneficio para otros metales más importantes relativamente, en orden de prioridad, - queda entonces completamente abandonado. Lo anterior a pesar de existir localidades, como Pluma Hidalgo en Oaxaca, - en donde está demostrada su abundancia.

Con el fin de dar un poco de actualidad a este problema, y además mostrar a los estudiantes de carrera I.Q.M. -- principalmente, las características químicas y físicas más importantes del Titanio, se presenta este trabajo; se intenta también ilustrar temas en los cuales se requiere de una adecuada coordinación de las materias que se imparten en el Area de Metalurgia, para demostrar que en la Carrera no sólo son importantes las materias enfocadas al campo del hierro o del cobre, sino que apoyándose en otras ciencias como el Análisis o la Geoquímica, puede ser un factor importante en el desarrollo de yacimientos minerales, como base para una tecnología minero-metalúrgica propia.

De lo anterior se desprende que materias del tipo de Mineralogía o Inorgánica, son de las más importantes bajo el aspecto que muestran las bases de toda la Carrera, pues ilustran acerca del origen y el porqué de la materia prima con que trabaja toda la industria minero metalúrgica. Dan además de todo, una llave para entrar a otros campos como el de la Geoquímica o Geofísica, en los cuales hay mucho -- que investigar y desarrollar y que en toda la realización de esta Tesis, noté que sólo falta la divulgación de los -- trabajos que empiezan ya a realizarse.

Finalmente, se lleva a cabo un análisis, en el cual se observa que esta materia es la herramienta de trabajo que nos relaciona con los campos de estudio antes mencionados.

Espero que este trabajo ayude a divulgar y orientar a las personas del Area de Metalurgia hacia el trabajo de desarrollo de elementos no muy comunes, beneficiables sin embargo y sobre todo que serán los que marquen el desarrollo tecnológico de México.

C A P I T U L O . I

GENERALIDADES DEL ELEMENTO TITANIO

ESTRUCTURA ATOMICA

El Titanio es un elemento químico perteneciente a la lista de materiales que han alcanzado un desarrollo notable en los últimos años, gracias a una serie de propiedades y hechos que permiten su actuación en campos vedados para él en el pasado. En efecto, en tiempos pasados se conocía la existencia de compuestos de Titanio como es el caso del dióxido y del tetracloruro que desde entonces tienen uso, pero el elemento puro, no había sido aislado a principios de siglo.

Según se desprende de la Historia, fué descubierto en Inglaterra en el año de 1790, cuando Gregor lo detecta en su laboratorio, y posteriormente vuelve a ser determinado en Hungría por Klaproth hacia 1795, el cual lo bautiza con ese nombre en conmemoración de los primeros hijos de la Diosa Gea (La Tierra), Los Titanes. Pero ambos investigadores no logran más que aislar el óxido (TiO_2).

A partir de este momento y de forma intermitente empieza la búsqueda de un método para aislarlo elementalmente, pero transcurre el tiempo y no es sino hasta 1910 cuando Hunter logra la preparación del elemento metálico casi puro, reduciendo su tetracloruro por medio de Sodio, utilizando

como reactor una cámara de acero. Pero a pesar de su aislamiento no se le encuentra ninguna aplicación práctica o industrial, manteniéndose en la categoría de "curiosidad de laboratorio", aparte de dar más información en cuanto a la validez de la Tabla Periódica de los Elementos. Sin embargo, en 1946 un científico estadounidense, Kroll, logra demostrar usando una Planta Piloto que el Titanio puede prepararse a escala industrial. El prestigio de este investigador, empleado de la Oficina de Minas de E.U. que logra preparar Titanio por este proceso, empleando Magnesio, provoca que algunas compañías imiten sus procedimientos, y en Septiembre -- de 1948, la E. I. du Ponte, de Nemours, Francia, anuncia la realidad del Proceso Kroll a nivel industrial lo que la convierte en el primer productor del metal para ventas en general. A partir de entonces, contando con materia prima factible de industrializarse, se van desarrollando aplicaciones congruentes con las propiedades del nuevo metal.

Estas propiedades son función de su estructura atómica. Lo antes mencionado nos lleva a la Tabla Periódica, que nos muestra un orden en la colocación de los elementos, el cual muestra que la mayor parte de los elementos colocados a la izquierda, se clasifican como metales. Una vez que hemos estudiado las propiedades de los elementos, descubrimos dichas propiedades por medio de su brillo, conductividad térmica y electrónica, peso, etc., las cuales aumentan confor-

me nos desplazamos de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo de dicha Tabla, lo que nos induce a pensar en la característica química que va ordenando ese comportamiento.

Se observa al avanzar de izquierda a derecha en los -- Períodos, que se añaden más electrones a la capa electrónica que se va llenando. Al repetir esto, pero de abajo hacia arriba ahora en un Grupo, los electrones de valencia -- están en capas de mayor energía. Por tanto, los elementos tienen tanto menor energía de ionización, cuanto más a la izquierda y abajo estén colocados en la Tabla, por lo que -- el bloque de elementos colocado a la izquierda y abajo en -- la Tabla Periódica, son aquellos que tienden a donar electrones, o más bien, son elementos que tienden a convertirse en cationes.

La mayor parte de las propiedades fisicoquímicas han -- sido relacionadas a una estructura atómica congruente con -- dicho comportamiento, lo que ha inducido al establecimiento de un modelo consistente básicamente en la formación de --- cristales, como esferas empaquetadas que siguen patrones -- cúbicos o hexagonales. Se considera que cada esfera viene a representar un ión cargado positivamente, que provoca la existencia de cationes esféricos dispuestos en una red cristalina regular. Su estabilidad se explica por el hecho de la existencia de electrones en el cristal, distribuidos entre los cationes, con lo que se establecen fuerzas de atracción

ción del tipo Coulombianas, que viene a impedir el desequilibrio y las repulsiones mutuas entre los cationes presentes, impidiendo así su separación. Los electrones enlazantes por su parte, no se mantienen dentro de los niveles energéticos de un átomo particular del cristal metálico, más bien la reunión de los átomos empaquetados en forma cerrada produce una serie de niveles energéticos asociados en conjunto con el cristal metálico, dentro de los cuales se encuentran los electrones. Podemos imaginar a los electrones en el conjunto de iones positivos como un solo ión positivo, alrededor del cual se desplaza la carga negativa; entonces el átomo se considera como una red de iones positivos rodeada de electrones que producen un marco de carga negativa, que viene a ser la fuerza electrostática que mantiene unidos a los iones positivos.

De lo anterior, tenemos va el concepto de metal en base a enlace y constitución que denominamos Enlace Metálico. Hasta ahora dicho modelo ha satisfecho las necesidades actuales, siendo comprobado por pruebas físicas formales. La ductilidad y maleabilidad por ejemplo, vienen a ser consecuencia de la mayor libertad de los electrones para desplazarse en el átomo metálico. También produce una óptima conducción de calor en los metales.

El Titanio es un metal de transición; estos metales requieren una adición al concepto dado antes. Estos elemen-

tos tienen la característica de presentar orbitales "d" y "f" ocupados. El estudio de propiedades físicas como punto de fusión y ebullición muestran un enlace más fuerte que el modelo "elástico" que se ha planteado. En casi todos los elementos de transición se ha observado que el estado de oxidación coincide con una carga iónica +3. Comparando con las propiedades de elementos con esa carga iónica sin orbitales d y f ocupados, con los elementos de transición correspondientes, se ha determinado un cierto grado de covalencia en los últimos, con la conclusión de que la estabilidad de los elementos con subcapas "d" llenas o semillenas es mayor que los constituidos con subcapas "s" llenas.

La ausencia de orientaciones en la unión metálica, obliga a los átomos a compactarse juntos, unos contra otros y podemos imaginar el conjunto formado, como el de un cesto de ciertas proporciones lleno de naranjas, en el cual, el cesto representa a los átomos tomados como esferas empaquetadas y compactas, que de todos modos dejan huecos entre ellas.

En su mayoría, los metales solidifican en estructuras cúbicas centradas en las caras, en empaques hexagonales o en cúbicos centradas en el cuerpo. Las dos primeras derivan del máximo empaquetamiento posible, en tanto el cúbico centrado en el cuerpo no tiene tanta densidad.

Los metales vienen a estar constituidos pues, por reji

llas unitarias ordenadas en planos y direcciones específicos, y nos referimos a ellos como Cristales; por esto, un metal cuyos átomos estén localizados en el lugar preciso que les corresponde en la celda, se nombran "cristales" -- perfectos. Pero en la realidad se han detectado varias irregularidades en esas estructuras, que provocan comportamientos diferentes a los esperados en cuanto a las propiedades mecánicas de ellos; de los más importantes defectos de los cristales tenemos:

- 1.- Presencia de átomos extraños.
- 2.- Vacancias.
- 3.- Dislocaciones.
- 4.- Intersticiales.
- 5.- Estructuras del tipo "mosaico".

Las anteriores bases nos permiten ahora un estudio -- más explícito acerca de las propiedades del Titanio.

Como ya mencionamos, el Titanio se clasifica como uno de los elementos transicionales, ocupando un puesto en el grupo IV dentro del 4^º Período de la Tabla Periódica. Tiene número atómico 22 y una masa atómica de 47.9. De ahí -- observamos que tiene orbitales "d" parcialmente llenos y -- al igual que otros elementos vecinos, tiene un módulo de -- elasticidad y un punto de fusión altos. Esta última propiedad, junto con su afinidad por otros elementos a altas -- temperaturas, lo hacen difícil de refinar con los procedi-

mientos y condiciones comunes.

Viene a presentarse como el 9º elemento en la corteza terrestre, y se coloca detrás del O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K y Magnesio. Practicamente todas las rocas cristalinas, arcillas, tierras, y otros suelos lo contienen. Se ha detectado también en carbón, aceite, agua, vegetales, animales, en lava volcánica, en muestras del fondo de los océanos, en muestras traídas de la Luna, en terrenos estudiados en Marte, en meteoritos y en la atmósfera de varias estrellas es evidente su abundancia en todo el Universo, por lo que no es sorprendente saber que existen grandes depósitos de él en el Mundo, que son accesibles y fácilmente explotables, además de existir en las arenas del mar y ríos en gran cantidad.

Pero a pesar de la abundancia de minerales titaníferos, sólo dos de ellos lo contienen en concentración suficiente para ser explotados a gran escala; estos son la Ilmenita, que es una combinación Fe-Ti y el mineral Rutilo (TiO_2). Este último es el más rico pero su importancia de crece mucho debido a su asociación con otras varias materias minerales, que además se encuentran diseminados en amplios depósitos en playas y lechos de ríos, lo que complica notablemente su beneficio.

Desde el punto de vista de estructura atómica, el hecho de que su valencia normal y también máxima sea 4, es -

consecuencia de la posición relativa que guarda con respecto al gas inerte más próximo, que es el Argón. Observando esta posición, es lógico pensar que logre perder un máximo de 4 electrones para alcanzar esa configuración particularmente estable del gas raro. Por ello, la pérdida de más de 4 electrones se da por difícil o imposible en condiciones normales.

De acuerdo con la teoría de Kossel-Lewis, este elemento no es capaz de tomar valencias negativas, puesto que -- ello implicaría que su estabilidad aumentaba al acercarse a la configuración del gas noble siguiente, pero esto es imposible de lograr sin perder más que unos pocos electrones y al Ti lo separan del Kriptón nada menos que 14 electrones.

El análisis del espectro del Ti muestra evidencia de su estructura atómica, que refuerzan las ideas inducidas de los resultados experimentales. Con este estudio es posible establecer como el 19° electrón está ligado en el estado normal de este elemento, o sea, de que manera pertenece a un orbital 3d. Del análisis sabemos que el segundo electrón del átomo de Ti en su estado normal ocupa también un orbital 3d. Los electrones 21 y 22 están unidos por su parte a un orbital 4s.

En su estado elemental y a temperatura ordinaria, el Ti forma rejillas cristalinas de un tipo similar a las del

Magnesio, (forma empaquetada hexagonal), y el tamaño de su celda unitaria así formada es: el parámetro $a = 2.95$ ang. y el $c = 4.69$ ang. A 885 grados cambia a una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

PROPIEDADES.

En su estado metálico se asemeja mucho en apariencia al acero y es usualmente duro y quebradizo en frío, por lo que sólo se le trabaja en caliente (al rojo). Al tenerlo puro se le puede considerar dúctil, siempre y cuando esté frío. Se puede asimismo pulir y mantiene su lustre original más tiempo que el Cromo. Funde aproximadamente a 1725°C . Su destilación se logra en el arco eléctrico del Horno de Moissan; su punto de ebullición ha sido calculado en 3260°C a partir de la variación de su presión de vapor con la temperatura.

Su capacidad calorífica (C_p) en estado metálico se incrementa de 1.278 a -219.7°C hasta 5.880 a 0°C ; llega a 6.507 a los 200°C . El calor atómico provocado por su transformación a cubo, a temperatura superior a la de transición es 7.525. El calor molar del Ti en el estado de gas (de acuerdo a Gilles y Wheatly) tiene un máximo ($C_p = 6.578$) a 135°K y un mínimo ($C_p = 5.096$) a 990°K . A la temperatura de ebullición el $C_p = 8.03$, a los $4,000^{\circ}$ es 8.667 y a $5,000^{\circ}\text{K}$, $C_p = 9.708$. Se observa una dependencia anormal de la temperatura con el calor molar, consecuencia de

N_o

CARACTERISTICAS FISICAS DEL TITANIO

Número atómico	22
Peso atómico	47.90
Valencias	2, 3, 4
Densidad (g/cm ³)	4.507
Punto de fusión	1 690°C
Punto de ebullición	3 535°C
Calor de fusión (cal/mol)	5 000
Calor de sublimación (cal/mol, a 25°C)	111,720
Calor específico. 0 - 500°C (cal/g/°C)	0.138 6
Entropía, 25°C (cal/g/°C)	7.24
Coefficiente de expansión térmica lineal (a 25°C)	8.5x10 ⁻⁶ /°C
Conductividad térmica (a 25°C, cal/seg/cm/°C)	0.41
Resistividad eléctrica a 25°C (microhm-cm)	47.8
Emisividad	0.43
Temperatura de transformación alotrópica	882°C

Constantes de la rejilla (lattice):

Alfa (hexagonal cercanamente empaquetado) 25°C

a₀ = 2.9504 A C₀ = 4.6833 A.

Beta (cúbico centrado en el cuerpo) 900°C a₀=3.3065A

Presión de vapor: log P atm. = 7.7960 - 24644 T - 0.000227 T

PROPIEDADES MECANICAS. Alta pureza (Ref. con yoduro) Ti pureza comercial

		(mínimo)	(máxima dur)
Dureza (Vickers)	80 - 100	160-180	
Resistencia a la tensión (psi)	30,000-40,000	65,000-75,000	
Elongación (%)	40 - 60	20 - 30	20 - 25
Reducción de área (%) ..	70 - 90	45 - 70	40 - 50
Módulo elástico (psi) ..	----- 15, 500, 000	-----	-----
Resistencia al impacto (ft-lb)	100-200	30 - 60	15 - 25
Resistencia de esfuerzo cortante (psi)			82,000
Módulo de rigidez (psi)			6,600,000
Módulo de ruptura (psi)			79,000

la facilidad con que el átomo de Ti se excita interiormente.

Su conductividad térmica es de unas 0.036 cal/cm.seg.²; su resistividad eléctrica (para Ti muy puro) es $.475 \times 10^{-4}$. Su susceptibilidad magnética es $X_{20} = +3.18 \times 10^{-6}$.

A bajas temperaturas, el Ti es bastante estable en el aire. Arriba del rojo, se inflama con una corriente de oxígeno desarrollando un calor considerable, debido a su transformación a óxido (más exactamente a dióxido). Su unión con el nitrógeno a alta temperatura (arriba de 800°) forma un nitruro. Los halógenos lo atacan a unos 300°C, - aunque el Flúor lo hace a 150°C.

Con temperaturas aún más altas, forma un conjunto de compuestos con no metales, que se distinguen por su estabilidad hacia los agentes químicos. Tiene una gran capacidad para absorber hidrógeno al grado de poder tomar 407cm^3 de él con un solo gramo de Ti a temperatura ambiente (1.74 átomos gramo de H por átomo gramo de Ti). Se expande notablemente (hasta un máximo de 15.5%) al absorber H, y toma un color claro, aunque mantiene su lustre metálico. También le es posible tomar notables cantidades de O, lo que provoca la expansión de su rejilla cristalina, primordialmente en la dirección del eje "c" de ella.

Con muchos cationes, como es el caso de las tierras alcalinas, el Ti forma sales hidrolizables con mucha difi-

015021

cultad, por lo que ésta ocurre sólo en el caso de rebasar el punto de ebullición de la solución de esas mezclas. La estabilidad del titanato queda manifiesta ante la imposibilidad del sulfato de calcio a precipitar cuando se encuentran presentes iones titánicos en la solución.

Las débiles propiedades básicas del Ti tetravalente impide la formación de oxalato, nitrato o sulfato puros. De cualquier modo, el Ti +3 y +4 son suficientemente básicos para formar esos compuestos con formiato y acetato de calidad normal. Un sulfato divalente de Ti se forma al disolverse éste en ácido sulfúrico, pero su oxidación a la forma +3 ocurre de manera muy rápida. Iguales cantidades de Ti +3 y +4 en solución de ácido sulfúrico forman un complejo gris púrpura.

Cuando la sílice es precipitada por deshidratación de una solución de sulfúrico con Ti, una masa vidriosa de sulfato formado es coprecipitada. Un tratamiento con ácido fluorhídrico y la subsiguiente ignición del residuo, impide quitar sulfato el cual se mantiene con gran tenacidad. Después de la ignición, el precipitado de sílice queda frecuentemente negro, y del diagrama de fase del sistema Ti-Si se deduce que el residuo contiene al Ti_5Si_3 que coopera al color oscuro.

El fosfato producido por la adición de un sulfato soluble a la solución de una sal titánica, es algo básico y de-

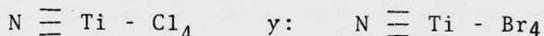
composición indefinida; su precipitación puede prevenirse añadiendo peróxido de hidrógeno a la solución. Un fosfato de composición más definida puede producirse por la fusión del TiO_2 con fosfatos alcalinos. Los haluros pueden producirse sólo en ausencia de agua, pues su presencia provoca la hidrólisis inmediata.

Los tetrahaluros son más comunmente preparados por calentamiento de una mezcla del óxido con carbón activado y al rojo, pasando halógeno gaseoso libre sobre la mezcla. Los trihaluros de Ti, excepto el Flúor, cuando se calientan en el vacío a 400°C dan tetrahaluros, los cuales se destilan además del bihaluro: $2\text{Ti}_3 - - - \text{TiX}_4 + \text{TiX}_2$

Los complejos con Flúor son numerosos ($\text{M}_2(\text{TiF}_6)$); son estables y no se hidrolizan tan fácilmente; siempre precedido por la adición del álcali, el hidróxido precipita muy lentamente. Cuando el tetracloruro se disuelve con ácido clorhídrico concentrado, se forma H_2TiCl_4 en solución, pero este compuesto es inestable y difícil de aislar.

La reacción con bromuros es similar. Después de la adición de ácido bromhídrico concentrado o gaseoso a una solución alcohólica o de éter de tetrabromuro de Ti, se obtiene un color rojo sangre. Una sal rojo oscura de composición $(\text{NH}_4)_2\text{TiBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puede aislarse por enfriamiento en un baño helado con solución de ácido bromhídrico fumante, conteniendo TiBr_4 y bromuro de amonio. Removiendo la sal -

de amonio de este compuesto añadido tenemos el tetracloruro o tetrabromuro del que obtenemos el curioso compuesto :



Los complejos del yoduro son menos estables que los demás compuestos halogenados.

Muy difícilmente forma el Ti complejos estables con iones de flúor citrato y tartrato en solución ácida. Sus iones con tartrato y citrato son solubles en solución amoniacal.

Se prefiere acomplejar al Titanio con citrato, porque sus soluciones amoniacaes (del Ti) y el ácido tartárico - siempre son viscosas, posiblemente por la formación de un bitartrato complejo.

Para determinados análisis, el uso del ácido cítrico es de todas maneras poco satisfactorio al usarse en lugar de tartárico.

El complejo oxalato de potasio con Ti, $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es soluble en agua, y dicha solución puede evaporarse sin que se presente una hidrólisis apreciable.

El complejo producido por la reacción del Ti^{+4} con ferrocianuro de Potasio forma un precipitado café, y con el ferricianuro provoca la formación de uno amarillo.

El Titanio $+3$ muestra una ligera tendencia a formar complejos. El tricloruro forma una hexamina colorida - - - $(\text{Ti}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$, la cual está libre de cloruro de amonio y -

pierde amoníaco a 300°C para dar lugar a la diamina.

METALURGIA.

Como se ha mencionado antes, el Titanio es un elemento con gran tendencia a reaccionar y por ello se dificulta el obtenerlo al grado de pureza necesario para que mantenga su alta ductilidad. En su estado fundido reacciona con el Nitrógeno y Oxígeno y además con todos los refractarios conocidos. Para la resolución de estos problemas se ha recurrido a una operación de dos etapas para su extracción.

La primera consiste en obtener su óxido, ya sea beneficiando al Rutilo o por la fusión de la Ilmenita para obtener una escoria rica en su contenido de Titanio. Enseguida debe purificarse el óxido crudo. En el siguiente paso se obtiene el metal a partir de estos materiales.

A pesar de existir algunos métodos funcionales para la obtención del metal, han operado a nivel de laboratorio y a escala industrial sólo el Proceso Kroll ha demostrado ser operativo. Cada factoría, al obtenerlo utiliza basicamente el mismo proceso, añadiéndole modificaciones en congruencia con sus posibilidades y materias primas, pero moldeándose a los mismos principios generales.

En este proceso se parte del tetracloruro que es obtenido por calentamiento del dióxido mezclado con carbono, dentro de una corriente de cloro. Así obtenido, el tetracloruro es un líquido impuro, purificándose por medio de -

una redestilación. Generalmente es reducido por el Magnesio, aunque otros metales provocan el mismo efecto como es el caso del Sodio. Una vez obtenido, el metal debe tratarse nuevamente con el fin de lograr la pureza necesaria para que una vez consolidado mantenga sus propiedades de ductilidad.

Hasta hace unos años, esta operación tenía lugar por medio de la operación de hornos, obteniéndose una cantidad muy variable de producto, y cuyas características diferían entre sí en base al horno utilizado. Pero se han desarrollado métodos de producción continuos, que además de hacer más barata la operación, permite obtener un producto de calidad uniforme, lo que permite asegurar su calidad. En este proceso el metal producido es de características esponjosas, lo cual obliga a una nueva fusión con el fin de compactarlo, o a usar otro método que obtenga los mismos resultados.

Es importante asimismo la obtención de Titanio metálico por medio de la descomposición del Yoduro. Ha sido posible aplicar este sistema sólo en pequeña escala, debido a que las invenciones realizadas en el campo de los sistemas continuos han sido notables. Dado que el método mencionado requiere de la vaporización del Ioduro y su subsecuente descomposición, lleva implícita una operación múltiple y lenta que es siempre costosa. Pero en cambio el me-

tal así obtenido es el de mayor pureza, por lo que se usa en la obtención de metal para fines de experimentación y desarrollo de laboratorios de investigación.

Entre otros tipos de obtención, tenemos el basado en la electrólisis de un electrolito fundido, el cual ofrece cierta cantidad de ventajas que se han investigado ampliamente. Pero dicho método no ha podido pasar de la categoría de Planta Piloto, porque también se requieren operaciones de horneado que no se han podido desarrollar en modo contínuo, lo cual provoca también notable incremento en su costo. Por todo lo anterior, es casi seguro que el metal se obtenga siempre, a escala comercial, por el Método de Kroll o una derivación directa de él.

En el método de Kroll contínuo, se escogió la fusión del material obtenido como sistema para homogeneizarlo. Originalmente se utilizaron técnicas metalúrgicas de pulverización que hasta ahora son muy usadas para la obtención de pequeñas cantidades, pero para la mayoría de los actuales propósitos se requiere de una fusión para la producción masiva de barras, las cuales son necesarias para su trabajo posterior. Varios hornos de fusión de arco o de inducción se han empleado en este trabajo. Por cierto que este paso es de los que mayores problemas ha presentado en el proceso y viene a ser el responsable de la producción de material con poca uniformidad, por lo que sus-

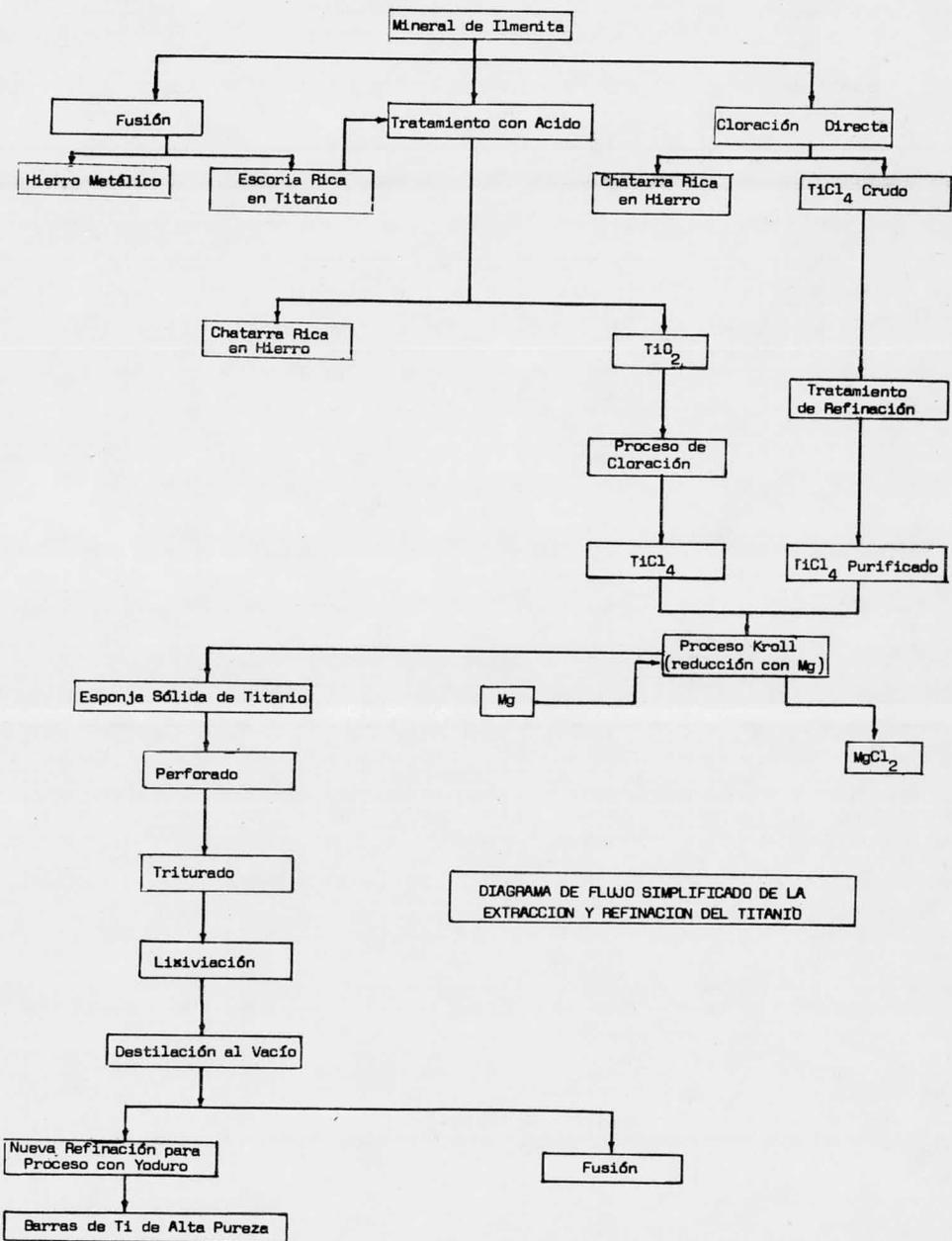


DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DE LA EXTRACCION Y REFINACION DEL TITANIO

propiedades pueden variar notablemente si no se lleva a cabo con la maestría necesaria.

En ayuda de la técnica, han aparecido enormes avances tecnológicos en el empleo de hornos. Es posible producir lingotes de 600 a 700 Kg con toda comodidad, y se han instalado otros hornos capaces de trabajar con lingotes de 2,000 Kg que requieren naturalmente de una vigilancia extrema en su producción y manejo. Este incremento del tamaño viene a ser particularmente ventajoso por el hecho de permitir el uso de equipo laminador en una amplia escala, con el resultado de que es posible obtener propiedades físicas homogéneas en los productos planos.

Probablemente el método más empleado para la fusión en este tiempo, sea por medio de arco eléctrico dentro de un crisol de cobre enfriado por agua, con atmósfera inerte de Argón. Se usan también electrodos de grafito no consumibles o bien electrodos consumibles de Ti, prefiriéndose estos últimos en base a que evitan gran parte de los problemas de contaminación del metal fundido.

El concentrado esponjoso se introduce en el crisol, colocando el arco entre la esponja y el electrodo, con lo que se forma un baño de metal derretido. Este solidifica rápidamente en las paredes del crisol; se añade más material esponjoso y gradualmente se va formando un lingote. A este proceso se le ha hecho una adición, llamada "fundido

do de casco" con la que se logra que una capa de Ti solidifique contra las paredes de Cobre del crisol. Esta capa actúa como base para la ulterior formación de las barras lo que da un aumento en la pureza del producto.

Un problema es que el producto así obtenido no tiene gran homogeneidad ya que el lingote se va obteniendo en capas sucesivas distintas entre sí, a partir de su base.

Tratando de superar el anterior problema, Van Thyre, Turner y Kessler han desarrollado un proceso de doble fusión, para evitar las contingencias que implica una fusión simple, las cuales, se afirma que consisten en la aparición de segregaciones en base a la alta densidad de los constituyentes, ya que del total, se funde poco material al mismo tiempo, y éste va solidificando más pronto que el resto del material, provocando una distribución no uniforme. Este método implica dos variantes. La primera consiste en el uso de un horno con electrodo no consumible para la primera fusión, y el lingote así obtenido se prepara para servir como electrodo consumible en la segunda fusión, por medio de un moldeo adecuado. Como alternativa, está el uso de electrodos consumibles para ambas fusiones.

En algunos casos se prefiere el horno de inducción al de fusión por arco. Quienes lo usan afirman que es el método más recomendable, debido a que el efecto de mezcla

do obtenido durante la operación del horno es de gran ayuda en la consecución de un producto uniforme. El Titanio metálico obtenido en hornos de inducción tiene un contenido de carbono más alto que el obtenido en hornos de arco, lo que provoca aumento en los problemas derivados del alto contenido de carbono, en algunas propiedades de fabricación.

El método de producción en horno de inducción se recomienda como un método satisfactorio de refundir una masa pesada con la comodidad que tendría el manejar capas de material metálico ligero. Es de suponerse que cuando se encuentre un refractario inerte ante el ataque del Ti, entonces el método de fusión por inducción reemplazará al de fusión por arco.

USOS

Aunque el Titanio de muy alta pureza no tiene gran significancia en el plano de comercio masivo, es necesario tener un panorama claro de sus características para la mejor comprensión de la acción que sobre él producen los demás elementos en sus características y usos, ya sean aleados o impurezas.

Se ha venido mencionando que la mejor manera de obtenerlo en máxima pureza es por el método del Yoduro. Este material tiene dichas características cuando reúne las condiciones especificadas por la norma ASTM B266.

ELEMENTO	-	Porcentaje
Titanio	-	99.9 mínimo
Carbono	-	0.03 máximo
Silicio	-	0.02 "
Hierro	-	0.02 "
Aluminio	-	0.03 "
Nitrógeno	-	0.01 "
Manganeso	-	0.04 "
Otros	-	0.01 "

El oxígeno debe venir siendo menor a 0.01%. Por otra parte, este elemento ya aleado presenta varias características, en base a las cuales se le han encontrado usos. De las principales características tenemos:

Rigidez. El Ti es más firme que el Aluminio y Magnesio.

Resistencia. Sus aleaciones son de 2 a 3 veces más fuertes que las magníficas aleaciones de Aluminio, 5 veces -- más que las de Magnesio y más fuertes que las de muchos - aceros.

Peso Ligero. Viene a ser poco más o menos la mitad de pesado que el acero.

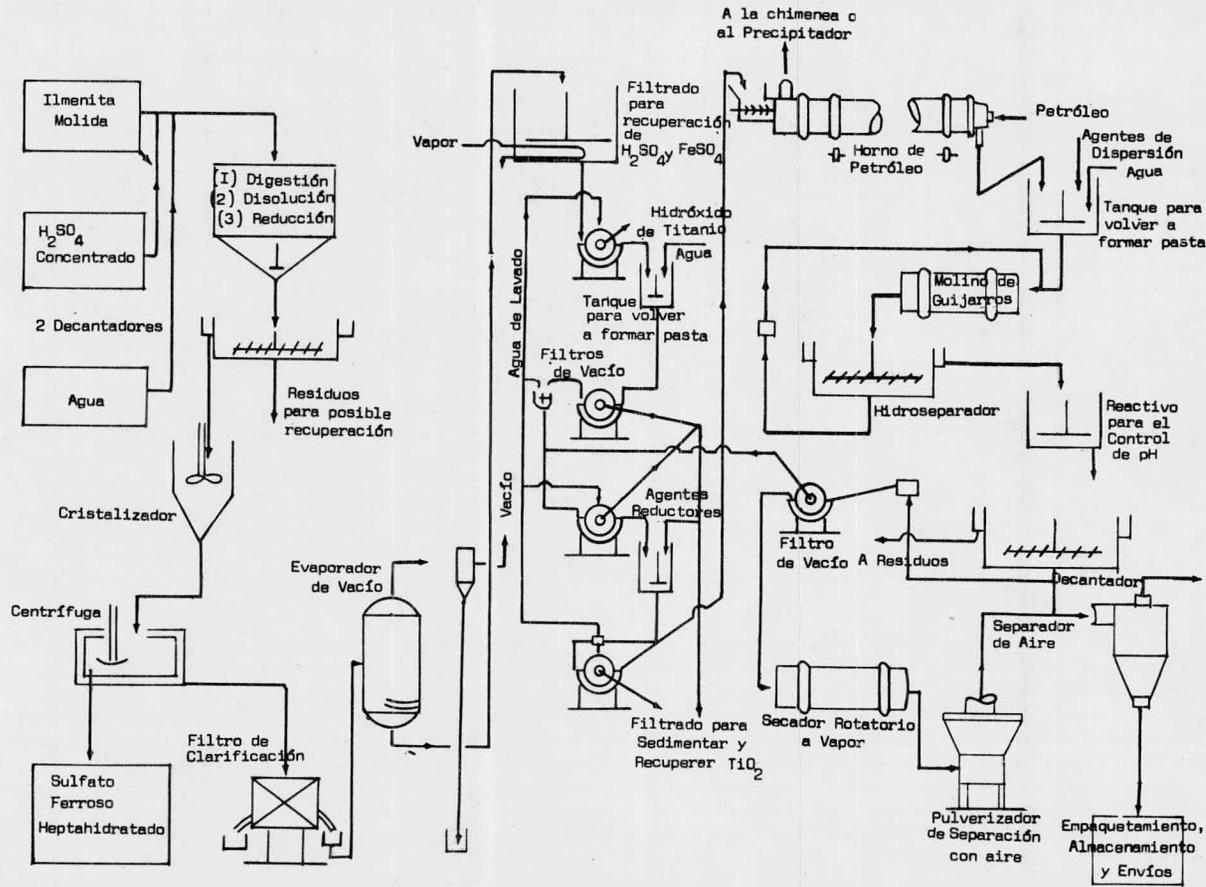
Relación Peso-Resistencia. Esta combinación es posible-- mente la propiedad más importante de los compuestos de Titanio. Es casi la más adecuada que es posible obtener.

Que de esta propiedad se derive su mayor aplicación-- viene del hecho de que su alta relación peso/resistencia-

produce una velocidad de rompimiento satisfactoria cuando se le determina con pruebas realizadas con discos de material comprimido, de un mismo tamaño. Para ilustrar un poco más esta relación, tenemos que un disco de Aluminio de 15 Kg se rompe a la velocidad de 20,000 rpm; uno de acero inoxidable de 17 Kg lo hace a los 17,000 rpm. mientras -- que uno de Titanio de 9 Kg tan sólo, no se rompe sino hasta las 25,000 rpm.

Originalmente el Titanio encontró aplicación en la formación de mezclas con hierro, para formar el ferro-titanio como aditivo en el acero. Los aceros al Titanio -- tienen una elasticidad y resistencia muy notables; un contenido de menos del 0.1% es generalmente suficiente para dotar al acero de estas propiedades. Actúa como agente preventivo en evitar la separación del Oxígeno y Nitrógeno, pues estos elementos se desplazan al enfriarse, provocando la formación de burbujas y huecos en el material. -- En base a esto se aprovecha también para remover trazas de Oxígeno y Nitrógeno en sistemas al vacío.

Desde que es posible obtener Titanio muy puro con -- magníficas propiedades para el trabajo en frío en muy amplia escala, se ha incrementado mucho su rama de aplicaciones tecnológicas. Sus mezclas fundidas, que se asemejan al acero inoxidable en resistencia y ductilidad, tienen además mejor resistencia a todo tipo de corrosión con



ESQUEMA DE FABRICACION DE DIOXIDO DE TITANIO.

la característica de que vienen a ser un 40% más o menos, más ligero que el acero inoxidable, lo cual le ha abierto un amplio uso en la industria de la construcción de barcos, aviones, autos y maquinaria. La diversidad de usos en este campo se ha aumentado en gran forma. Además es pionero en la construcción de impulsores y motores, así como de artefactos espaciales de la naciente industria aeroespacial. Buena parte de tales usos, se deben también a su resistencia a la corrosión, pues en contacto con muchos medios corrosivos, el Titanio ha mostrado una resistencia igual o a veces mejor que las de aceros inoxidables austeníticos, y en particular, su resistencia a la corrosión por agua de mar es comparable a la del Platino.

Se ha venido usando también como agente catalizador en compuestos de Oxígeno, Nitrógeno e Hidrógeno. Su característica de formar mezclas que se denominan "metales-duros" lo hacen perfecto para el desarrollo de maquinaria en la industria del diamante, y en aceros rápidos más efectivos y resistentes que los normales.

Forma como todos los elementos de transición en general, una variedad muy amplia de complejos, principalmente de Hierro y Cloro, lo que permite su utilización en compuestos que actúan como colorantes y pigmentos en la industria textil.

Seguramente su mayor aplicación será por mucho tiem-

po el campo de la industria aeronáutica, ya que cada vez encuentra mayor aplicación en la fabricación de estructuras y cubiertas protectoras capaces de soportar temperaturas intermedias, y en motores de aviones que resisten más de 1000°F.

Las aplicaciones militares y otros equipos en donde se requiere de sus características, seguramente obligarán a producir Titanio en mayores cantidades, provocando con ello un precio económico o por lo menos estable, lo cual es difícil hoy día, con eso se podrá utilizar más todavía en campos incluso no investigados hasta ahora.

METODOS DE ANALISIS MAS COMUNES.

En años pasados y al igual que la mayoría de elementos presentes en los minerales, el Titanio se había determinado utilizando tan solo los métodos gravimétricos comunes, lo cual proveía de resultados bastante aceptables en la mayor parte de los casos. A partir de los últimos años, se han desarrollado métodos más precisos conforme las técnicas analíticas progresan y esto, aunado al avance en el desarrollo de aparatos más sofisticados han permitido una amplia utilización de métodos automáticos que permiten la detección de trazas mínimas del elemento a determinar existentes en compuestos minerales, con gran ahorro de esfuerzo y aumento en la precisión y reproducibilidad.

El Titanio es posible de analizar por todos los métodos comunes y sólo es necesario para elegir un método en particular, tomar en cuenta las posibilidades y recursos del laboratorio en el que se trabaja, y así elegir el método que posea los mayores atractivos por facilidad, exactitud y adaptabilidad. Lo anterior se desprende del hecho de que el Titanio puede determinarse por métodos gravimétricos, colorimétricos, volumétricos, polarográficos, cromatográficos, amperométricos, de activación neutrónica rayos X, absorción atómica, espectrográficos, electrolíticos, fotométricos, espectroquímicos, coulombimétricos y potenciométricos; ya se ha mencionado que prácticamente son los métodos de análisis más comunes.

La determinación colorimétrica se ha desarrollado en base a la facilidad que presenta el Titanio de formar soluciones coloridas con diferentes reactivos, lo cual permite su posterior determinación relacionando los colores presentes con la cantidad de elemento necesaria para producir la coloración particular.

Generalmente es recomendable por la fácil utilización de aparatos que generan datos más exactos y rápidos; naturalmente la diferencia del método mencionado y cualquiera otro (también colorimétrico), viene dada por el reactivo a usar lo cual es función del material titanífero a analizar además del empleo de sustancias accesibles

y existentes en nuestro laboratorio. Entre las varias alternativas que este método proporciona, son de mencionarse: 1) Método del peróxido de hidrógeno, característico por el fuerte medio ácido en el que se lleva a cabo la reacción; su desventaja más grande estriba en la poca sensibilidad para la detección de trazas.

2) Método del Tirón. Por este camino, a la solución de Titanio se le da un fuerte color amarillo a pH entre 4.3- y 9.6 reduciendo al hierro con ditionito de Sodio a pH de 4.7; la Ley de Beer es válida si se usa una concentración de reactivos lo bastante alta para que elementos como el Cobre y Calcio no disminuyan el color al consumir el reactivo empleado.

3) Método del ácido sulfosalicílico. También se le da a la solución un color amarillo a pH entre 3 y 5 y no es interferido por los metales comunes del tipo de Aluminio o Manganeso. Se neutraliza la acción del Hierro reduciéndolo a su estado ferroso con ácido mercaptoacético.

4) Método del ácido cromotrópico. Este ácido o su sal disódica dan varias especies coloridas con el Titanio, dependiendo del grado de acidez adquirido por la solución. La reacción se torna más sensible a pH mayor de 4 pero entonces un conjunto de metales, Fe, Mg, V, Cr, etc., empiezan a mostrar interferencias fuertes. La solución de la sal disódica hidroliza rápidamente y entonces se forma el

complejo usual del Titanio.

5) Método del Timol. El timol es otro agente indicador colorimétrico para el Titanio, y su empleo es muy amplio como agente catalítico para él. Es muy sensible, parecido a la del método del peróxido y además mantiene sus otras ventajas. Varios estudios demuestran que la presencia de exceso de reactivo durante el desenvolvimiento del color es favorable y por otra parte, dicho color se mantiene estable unas 2 horas a temperaturas normales entre 15 y 35°C.

6) Método del Acido Gálico. Este ácido forma un complejo café rojizo con el Titanio y se extrae con trisoctilamina para su determinación espectofotométrica. Otros métodos similares pero con diversos reactivos vienen usándose en casos particulares según el material a analizar.

Otro tipo de determinaciones comunes son por medio de los Métodos Gravimétricos, que vienen a ser el sistema más antiguo en la determinación de Titanio. Principalmente existen los siguientes métodos:

Precipitación con Cupferron. El Titanio se precipita cuantitativamente por esta substancia en una solución de ácido sulfúrico diluído separándose de elementos tales como Aluminio, Uranio, Cromo, Fósforo, Níquel y metales alcalinos. Desgraciadamente favorece también la precipitación de elementos nocivos como el Hierro, Zirconio y Vanadio.

Precipitación en soluciones de Acido Acético o Clorhídrico diluidos.

Usualmente en laboratorios geológicos o mineros, se ha llevado a cabo la separación del Titánio del Aluminio precipitándolo de una solución hirviente de ácido acético después de haber eliminado Hierro y Fósforo, el Zirconio ejerce fuerte grado de interferencia provocando una precipitación incompleta. La precipitación por ebullición, en soluciones de clorhídrico diluido también está sujeta a la interferencia del Zirconio, el cual viene a precipitarse parcial o totalmente según la acidez.

Entre una variedad de métodos, destacan la precipitación del Ti con benzoilacetanilida pudiéndose determinar espectrofotométricamente por la formación de su complejo colorido con este reactivo. Entre otros métodos - destacan los siguientes:

Determinación con Morín. A base de ácido sulfúrico y adición de morín en solución y posterior precipitación.

Dans y Host, investigadores Belgas, desarrollaron otro método, que consiste en la fusión de la muestra, extracción del fundido frío con agua oxigenada, calentamiento y precipitación del ácido metatitánico.

Todos los métodos gravimétricos han sido ya superados por los colorimétricos y volumétricos, por no mencionar los automatizados como son los de absorción atómica.

Los métodos volumétricos aparecen como segundos en importancia después de los colorimétricos en la determina---ción de Titanio; son más accesibles en base a una manipula---ción más sencilla y presentan menores posibilidades de ---error.

Se comienza por reducir al Ti con Zinc en una solu---ción de sulfúrico o de clorhídrico; la reducción al estado +3 es completa y muy rápida; pero una vez reducida es muy-propensa a la oxidación por lo que debe colectarse bajo --una solución de sulfato férrico, con lo cual se oxida el -Titanio inmediatamente a su estado +4 con la formación de-una cantidad equivalente de los sulfatos ferrosos más esta-bles. Deben excluirse de este método los elementos o com-puestos solubles de reducción que posteriormente consuman-permanganato, a menos que el alcance de sus efectos pueda-calcularse de antemano.

Otro método establece la separación del Titanio de soluciones simples de sales con Ti+4 mediante la titulación-con EDTA.

El compuesto equivalente a la fórmula $TiCl_3OH$, dioxano, es soluble en agua y ácidos diluïdos y es conveniente-para la separación de Ti +4. El Titanio contenido puede -determinarse por medio de una titulación con EDTA.

Asímismo el Titanio puede determinarse después de ser extraïdo de soluciones hechas a partir de muestras de me--

nas y rocas, agregando soluciones de EDTA en exceso y titulando con solución de acetato de zinc, con pH entre 5 y 5.2 usando naranjado de xilenol como indicador. Entonces se procede a titular el EDTA no consumido con nitrato de Plomo.

En general el Titanio se determina volumétricamente valorando soluciones donde se encuentra en sus estados +3 y +4, titulándolo con EDTA después de ser extraído, o titulando el remanente de EDTA, o bien con dos titulaciones sucesivas en base a los productos intermedios obtenidos. Al igual que en todos los métodos mencionados hasta ahora debe mantenerse un particular cuidado con el Hierro presente, ya que como hemos visto acompaña al Titanio en la mayor parte de sus minerales, que provocan lógicos problemas al tratar de aislarlo.

Utilizando métodos polarográficos es posible evaluar la concentración de Titanio en varias sustancias en las que se encuentra presente. Se utiliza en determinaciones enfocadas principalmente a la detección de oxalatos, tartratos y citratos ya que forman complejos estables con él y además presentan características adecuadas para su posterior determinación. Van der Bosch investigó las características del Titanio en esos compuestos basados en el pH. Por medio de un electrolito adecuado obtuvo una onda media bien definida. Con una solución de ácido oxálico -

menos concentrada, el Titanio se separa más rápidamente. En medio de ácido tartárico únicamente con pH entre 2 y 7 se obtienen ondas medias bien definidas. En medio de citrato las ondas titánicas se desarrollan bien a cualquier valor de pH con valor superior a 11.5.

La altura de cada pico obtenido es proporcional a la concentración de cada elemento en un intervalo de 1.25 - 1.35 y los resultados se calculan con una gráfica de calibración o por el método de adiciones estándar. El hierro no interfiere el pico del Titanio. Las alturas de los picos se ven afectadas notablemente por factores como el pH y la temperatura, por lo que viene a ser de mucha importancia el controlar estrictamente a esos factores, como fuentes de error.

Con los métodos polarográficos ha sido posible obtener la cantidad de Hierro y Titanio en rebabas y cerámica simultáneamente; además ha permitido la determinación de Titanio en cerámica y pigmentos.

De los métodos cromatográficos viene a ser el más usado la cromatografía en papel; siguiendo esta técnica se pueden separar cuantitativamente al Titanio de muchos iones y además, del Hierro y Aluminio. El Titanio se eluye del cromatograma y se determina espectrofotométricamente con ácido sulfosalicílico. Por este método se le puede valorar en mezclas de Niobio y Tántalo, el Hierro-

y Titanio de ilmenitas, del Calcio y Berilio y de otros metales presentes en resinas ya sea en pequeñas o grandes cantidades.

De los métodos que quedan por mencionar, el que utiliza la absorción atómica es el más útil en nuestros días; se estableció primordialmente para la detección de trazas o huellas, teniendo la ventaja de ser muy rápidos, reproducibles y exactos, aunque es claro que existen varios factores importantes que deben tomarse en cuenta antes de decidirse al empleo de este método, como son los costos de instalación y repuestos, entrenamiento de operarios y futuras mejoras, etc.

Por todo lo anterior, podemos afirmar que se cuenta con todo tipo de métodos para la determinación analítica de Titanio, que cubren las necesidades de accesibilidad, costo y manipulación necesarios para analizar compuestos y materiales industriales o artificiales con la exactitud necesaria, según el tipo de muestra; también en base a lo anterior quedamos mejor preparados para decidir un método acorde a nuestras necesidades, que seguramente y salvo algunas variantes y adaptaciones a nuestro caso, vendrá a ser una derivación de alguno de los métodos anteriormente descritos en este tema.

EXISTENCIA Y CONSUMO DE TITANIO EN MEXICO.

El Titanio no es un elemento común en México para la industria nacional. Aunque se ha determinado su existencia, principalmente en los estados de Oaxaca, Tamaulipas, Chihuahua, Hidalgo, Guanajuato, Jalisco, Morelos, Nuevo León, Sonora, Zacatecas, Baja California y México, no se ha realizado un estudio detallado de sus yacimientos, --- pues sólo en el estado de Oaxaca, en la localidad de Pluma Hidalgo (15°54' latitud N. 96°25' long. W de G.) se -- han efectuado estudios serios tendientes a la evaluación de un importante yacimiento que existe en ese lugar.

Por esa, entre otras razones, en nuestro País no se producen minerales de Titanio. Es necesario que la industria lo requiera en cantidad suficiente para que sea más-económico el explotarlo aquí, sin tener que recurrir a la importación como hasta ahora.

Las estadísticas mencionan el año de 1939 como base-para observar los movimientos de importación que desde en entonces se han efectuado, ya que por esa época se inicia - su utilización en la industria. En México, la ilmenita - se usa basicamente a la obtención del bióxido, en tanto - el Rutilo es empleado en la fabricación de electrodos de soldadura, para la obtención del Titanio metálico, y en - menor escala para la cerámica, fibra de vidrio y produc- - tos químicos. El bióxido obtenido se emplea como materia

prima en industrias del tipo de pigmentos, pinturas, hules y lacas.

A partir de escoria titanífera (65% de TiO_2) la Compañía Pigmentos y Productos Químicos, S. A. elabora bióxido de Titanio y ella misma efectúa el 100% de importaciones de escoria. Pero como tampoco produce suficiente bióxido, el resto debe importarse, y en el período de 1964-69 se -- compraron 280 000 Kg en promedio anual con erogaciones de \$ 1 500 000 (pesos).

Las compras al exterior de minerales y concentrados de Titanio se han incrementado de 12 000 000 Kg en 1964 -- hasta 22 000 000 Kg en 1968, y se pagaron por ellas - - - - \$7 600 000 y \$ 12 700 000 respectivamente. Todas ellas -- proceden de la Compañía Quebec Iron and Titanium Corp. de Canadá, que es de las mayores productoras en el mundo.

También a nivel mundial, la producción de Titanio se ha mantenido estable, sin presentar incrementos notables, - pues no en balde es utilizado masivamente sólo en países - muy avanzados, pues su consumo es mayor en la industria me tal-mecánica que en la química, al contrario de lo que pasa en el mercado Nacional.

Del año de 1963 hasta 1967, fue de 3 100 000 de toneladas anuales destacando en la producción, Canadá, Australia, Estados Unidos, Noruega, Finlandia y Malasia, en lo - que respecta al mundo occidental, porque del bloque de paí

ses socialistas no se tienen informes completos y fidedignos.

En las siguientes estadísticas se observan las situaciones que ha pasado la importación de materiales titaníferos en México.

Quinquenio.	Kilogramos.	Promedio (Kg/año)	% de incremento
1939-1943	498 511	99 702	
1944-1948	1 535 706	307 141	67.5
1949-1953	6 613 306	1 322 661	76.7
1954-1958	15 989 518	3 197 703	58.6
1959-1961	9 186 255	3 062 085	-4.2

Pero los precios es la mejor forma de determinar el gasto de divisa que efectúa México al comprar mineral titanífero, con el paso de los años.

1949 \$ 2 537 963

1961 \$ 1 338 093

1976 \$ 48 148 017

Las importaciones concernientes a ese año de 1976, se desglosan de la siguiente manera:

Importaciones. 1976

Arenas opacificantes micronizadas conteniendo Kg Pesos

96% o menos de TiO_2 (Arenas de Rutilo) .. 1 976 713 \$13 140 688

	Kg	Pesos
Ilmenita	23 378 121	\$7 153 590
Escorias de mineral ferrotitánico concentrado. con 65% de Titanio expresado como bióxido	24 414 093	\$27 853 739

Como se observa, la demanda de productos titaníferos se ha incrementado con el paso de los años, hasta hacer importante los estudios que se realizen en el campo de la exploración en busca de localidades donde esté presente en cantidades importantes.

Naturalmente, los datos de exportaciones sólo presentan blancos, pues excepto una pequeña cantidad de cristales de óxido, exportada a los Estados Unidos y Guatemala en --- 1958 y algo de concentrados, enviados a Costa Rica en 1960, no parece que haya habido ningún superávit en su producción o manufactura.

C A P I T U L O II

LOCALIZACION GEOGRAFICA DEL TITANIO Y ESTADO FISICO NATURAL.

a) Formación de yacimientos Titaníferos.

Por lo que sabemos, hace 13,000 millones de años, cuando el tiempo apenas comenzaba, una masa primigenia conteniendo la mayor parte de material del Universo hasta entonces existente, comenzó a expandirse después de una tremenda explosión con lo cual numerosas nubes de gas iniciaron la formación de sistemas celestes. Las galaxias tomaron forma y un movimiento contrario a la dirección del núcleo donde se llevó a cabo el cataclismo original.

Hace unos 10,000 millones de años uno de los innumerables residuos nebulosos resultantes, formado principalmente de gas-Hidrógeno impuro, debido a las combinaciones sufridas con elementos producidos en las nuevas estrellas, tomó forma finalmente y una densidad que permitió la formación de nuevos cuerpos estelares principalmente estrellas, aunque manteniendo en ella nubes, remolinos y corrientes de materia nebulosa, fuentes de posteriores estrellas. Esta nebulosa con forma de espiral es nuestra galaxia que denominamos La Vía Láctea.

A unos 5,000 millones de años en el tiempo, se inicia en una región periférica de la galaxia cierta concentración excepcional de átomos, como ya había sucedido antes y aún ahora en nuestros tiempos, provocado por el movimiento giratorio --

de uno de los muchos remolinos de gas Hidrógeno, lo que provoca una gravedad suficiente para dominar a las fuerzas gravitatorias aisladas de cada átomo allí presente. Naturalmente en el centro de dicha masa el gas se iba haciendo más denso que en los brazos extremos del remolino. Con ello y el movimiento original de la materia galáctica, se formó un disco giratorio, que se iba aplanando más cada vez debido a la descomunal fuerza de gravedad del centro. Por ello, la velocidad de dicho centro se fué frenando, mientras en los brazos periféricos proseguía aumentando; conforme se calentaba más el centro debido al apilamiento de átomos, fué creándose un "protosol", ya que el exceso de calor empezaba a irradiarse a los cuerpos que giraban en torno a él. En este momento, -- esas nubes anexas pierden los gases más ligeros y empiezan a formar masas gravitatorias ó "protoplanetas" en base al -- mismo principio que el protosol, aunque con menos cantidad de materia, pues el protosol había acumulado la mayor parte de ella.

De ésta manera, el Protosol alcanza 550,000°C iniciando una cadena de reacciones termonucleares con átomos de Hidrógeno, agregando con eso cada vez más energía, provocando inicialmente que el Protosol se tornara rojo y caliente, luego naranja y más caliente y al final amarillo e incandescente. Al aumentar la radiación, los protoplanetas perdieron definitivamente sus cubiertas de humo y gas primigenio, diferenciándolos entre sí y girando alrededor del nuevo Sol libre-

e independientes, comenzando a compactarse por la acción de su propia gravedad y cinética.

En ese tiempo, podemos iniciar el estudio del planeta-tercero en distancia al Sol, en el cual vivimos y que denominamos La Tierra.

No es difícil creer que por entonces habría un gran caos en nuestro Planeta. Enormes masas de materia pertenecientes a la nube galáctica original que ahora a medio formar vagabundeaban en el nuevo Sistema Solar, caían sobre la Tierra al cruzarse en la órbita de ésta, tal como ahora lo hacen los meteoritos. Cada masa caída era una adición a la existente, medio solidificada que había aquí. Seguramente al fundirse esa materia, con los gases presentes en la atmósfera del planeta formaron torbellinos de material en estado ígneo, los cuales al enfriarse formaron las primitivas rocas. Del mismo modo que al fundirse el Hierro sobrenadaban las escorias al metal, debieron flotar las materias rocosas sobre metal líquido. Los silicatos menos densos flotaban en ésta masa medio pastosa, mientras que los basaltos, más pesados, lo harían por debajo de ésta capa, coronada por granitos, dando a la Tierra una coraza casi uniforme de unos 100 Km. de ancho.

El núcleo primitivo del Planeta, mucho menor que el actual, fué creciendo más y más debido a la absorción y solidificación de materia, llegando un día en que por fin lo-

gra retener la mayor parte de atmósfera que le queda, lo que permite una protección extra de la radiación incidente de el Sol, y se enfría rápidamente; además se desencadenan tormentas diluviales, que enfrían el terreno y empiezan a formar lagunas, que con el tiempo cubren casi toda la Tierra. Las rocas más pesadas se van hundiendo y el material más ligero se levanta, haciendo algo parecido a contrapeso, quedando -- formadas automáticamente las depresiones que serán los océanos.

Aparecen cordilleras y montañas sobre éstas superficies que constituyen la Litósfera, que junto a la Astenósfera forman la corteza.

El período de formación de la corteza terrestre se denomina Período Geológico, y es muy importante para nosotros -- en vista de que en ella quedaron todos los materiales orgánicos e inorgánicos naturales que tenemos a nuestro alcance. -- Durante éste tiempo, las rocas muestran señales de haber sido fundidas y resquebrajadas, formadas, fundidas de nuevo y -- vueltas a formar, cada vez con nueva escoria envolvente. Por el paso de millones de años sólo suceden éstos tipos de fenómenos magmáticos, pero en un momento dado, la atmósfera permite de nuevo el paso de los rayos solares, apareciendo con ello nuevos fenómenos ahora meteorológicos productores de -- nuevos tipos de erosión, que comienzan a transformar las rocas provocando la aparición de terrenos formados por el pol-

vo de antiguas rocas.

Estos son los terrenos de "aluvión" que son del tipo sedimentario acomodados horizontalmente en la corteza terrestre y aunque ahora se han deformado conservan sin embargo su estructura hojosa.

En vista de los continuos embates del océano sobre la plataforma de los continentes, que provocó la salinización de los mares al disolver sales contenidas en las rocas, y en vista también de diversos períodos de enfriamiento y calentamiento del planeta, se calcula que la configuración terrestre cambió al menos seis veces, pero parece también, en vista de información traída desde la Luna, que la definitiva formación de rocas ocurrió hace unos 4,000 millones de años basándonos en la edad de las encontradas allá, que se conservan más tiempo debido a la ausencia de muchos agentes erosionantes que tenemos aquí.

Aquí empieza
Después de un continuo enfriamiento, que persiste hasta nuestros días, encontramos al planeta organizado de tal modo que los diversos materiales que lo componen se van colocando en capas sucesivas según su densidad y debido a las altas temperaturas contra las cuales actúan enormes presiones, mantienen en estado pastoso el núcleo; éste sigue formado por Hierro y Níquel líquidos, principalmente.

Las rocas son yuxtaposiciones de minerales que forman parte de la corteza terrestre; un mineral viene a ser todo ma

terial inorgánico (sólido, líquido ó gaseoso) ú orgánico, -- que ha sido engendrado en la naturaleza, con una composición química definida y estructura homogéna.

Por su origen las rocas se dividen en Igneas, Sedimentarias y Metamórficas; se ha determinado su existencia en la "costra" terrestre por el análisis, deduciéndose los sigüientes materiales en ellas:

Feldepastos	60%
Hornblendas y Piróxenos...	17%
Cuarzo	12%
Mica ó Biotita	4%

En vista del origen magmático mencionado anteriormente para nuestro planeta, no es de sorprender que el 95% de todas las rocas de la corteza terrestre se clasifiquen como ígneas: éstas resultan de un magma o material fundido por las altas temperaturas, saturado de gases y vapores, que no se evaporan debido a las altas presiones que las envuelven y que sólo abandonan cuando han solidificado.

Este magma al ascender por la corteza, va siendo asimilado por los materiales allí existentes, formando un magma - cuya composición es más abundante en Sílice, Cuarzo, Hierro y Magnesio. Este magma enriquecido produce nuevas invasiones en los terrenos vecinos, pero al alejarse cada vez más de su fuente de calor empieza a enfriarse, formando estructuras de nominadas "batolitos", que pueden abarcar hasta mil kilómetros. Por su condición de fluídos densos van llenando cual--

quier cavidad existente a su alrededor, formando ramificaciones gracias a la elasticidad de los gases que les acompañan; - estos depósitos que pueden incrustarse hasta 4 o 7 Km. debajo de la superficie se llaman "filones".

A esta distancia de la superficie, es posible que la enorme presión de gases y materia presentes encuentra salida - por algún punto débil de la costra, formando entonces un cono volcánico.

De esta manera, una vez consolidado el magma en la superficie o inmediatamente debajo de ella, se denomina plutónico (ejemplo, el granito). El enfriamiento de consolidación tarda cientos de años, pues dicho material es poco conductor de calor, retardado mucho su cristalización; los primeros materiales en hacerlo son los de naturaleza más insoluble, seguramente por faltarles estabilidad en su solución. Se puede notar - en una roca el componente que cristalizó al final, por tener comúnmente cristales pequeños en forma de incrustaciones en el cuerpo mayoritario.

Las rocas ígneas se van consolidando en distintas etapas y no todas de golpe. En la primera etapa cristalizan como ya vimos, los minerales más insolubles, como son el zircón, la apatita, la magnetita y de gran importancia para nosotros, el Titanio. Sus componentes son cristales con un tamaño muy pequeño.

En el segundo paso cristalizan minerales que dan al con-

junto su coloración, como es el Olivino, pirógenos, anfíbo--
les, biotitas y muscovitas; en el tercer paso lo hacen los -
feldespatos en el orden siguiente: plagioclasas, básicos, --
ácidos, ortosa y microlino. Sólo al final cristaliza el cuar
zo.

El primer paso produce minerales de forma poliédrica --
bien desarrollada; los demás, por motivos de espacio ya no -
tienen forma propia, sino que al igual que el cuarzo en una
roca eruptiva, simplemente ocupan los espacios y huecos; di--
chos cristales se denominan "xenomorfos". Igualmente cuando -
el magma va formando filones, su estructura es granulosa, de--
granos más o menos gruesos y en su mayoría finos; esa roca --
plutónica sigue invadiendo y perforando, formando la chimenea
por donde el magma pierde temperatura y presión; acompañan -
a esa lava cristales grandes y bien desarrollados que no han
encontrado obstáculos a su crecimiento, denominados "feno--
cristales"; cuarzo, mica, hornblenda y olivino son ejemplos.

Cuando esa masa sale a la superficie y no puede crista--
lizar completamente, forma cristales más pequeños o microcrist
tales, ya que no guardan la forma poliédrica sino que toman -
la de un bastón; en éste punto se llaman microlitas, pero al--
gunos ni siquiera forman cristales sino que al perder el mi--
neral mucha viscosidad forma el vidrio residual o intersti--
cial que no cristaliza; estos tres materiales forman la "pas--
ta".

↓

Debido a que la roca plutónica cristaliza lentamente, nunca muestra vidrio residual, en tanto que la volcánica sí lo tiene, por motivo de su rápida cristalización. Los filones constituyen una transición, ya que pueden ser "holo" o "hipocristalinos".

Desde hace unos mil millones de años algunas rocas ígneas actuales se han estado formando sin sufrir nuevas refusiones desde entonces, y en buen porcentaje han presentado Titanio como constituyente, además de Hierro magnético, de donde tenemos uno de los más antiguos semilleros del elemento en la planta; además este tipo de asociaciones parecen indicar un origen magmático común, por lo que no extraña que la Ilmenita y magnetita titanífera se presenten en rocas como la anortosita o gabro, una de las cuales se descubrió en la Luna durante la misión Apolo XV y a la cual se calculó una edad de 4,300 millones de años que provocó su rebautizo como la "roca del génesis", con ella se demuestra que si el Titanio es un antiguo componente mineral terrestre, en nuestro Sistema Solar existe casi desde la formación de éste.

Por otra parte se tienen las rocas Sedimentarias, con las cuales se genera un nuevo origen de minerales. Proviendo a su vez de la rocas ígneas pero requiriendo ser transformadas por diversos fenómenos, sólo constituyen el 5% del total en la corteza terrestre, situándose el 70% de ese total en el ambiente marino, pues su tipo sedimentario se debe a -

en gran parte, al lavado de los continentes por el agua de los océanos; su nombre lo toman del hecho de que para llegar a constituir una "unidad estratificada" o "capa", los detritus, ó sean los fragmentos de otras rocas ya existentes, deben haber sido objeto de un transporte más o menos largo por el agua, los hielos o los vientos depositándose horizontal y regularmente en capas marinas, lacustres, glaciales y/o eólicas. En su mayor parte, éste tipo de rocas se debe a la disgregación de otras ya existentes, por lo que en terrenos de variada orografía y más o menos modernos son los constituyentes principales. Hay una gran variedad de estas rocas, estado entre las principales: Por su origen: Clásticas, químicas y orgánicas. Por su cohesión: Clásticas, sueltas y consolidadas. Por el grosor de sus granos: Psefíticas, psamíticas y pelíticas.

El otro tipo de rocas más importante en la corteza terrestre, es el de las Metamórficas, que son rocas regeneradas que han sufrido una renovación o cambio muy notable.

Por su yacimiento y modo de presentarse son semejantes a las sedimentarias, y por su estructura y composición se parecen a las eruptivas; por presentar características de ambos tipos de rocas se les denomina "estrato cristalinas" o equistos cristalinos. Son de lo más importante para nosotros, porque han sido productoras de una gran parte del Titanio que se encuentra diseminado en la corteza terrestre.

Se encuentran en estas rocas dos metamorfismos distintos. El primero es el llamado de contacto, y consiste en las modificaciones que sufren las rocas cuando entran en contacto con un magma eruptivo. Este fenómeno se localiza en toda la corteza de la Tierra. El otro es el metamorfismo regional, que se refiere al conjunto de transformaciones que experimentan las rocas por la acción de los agentes orogénicos y principalmente por las presiones laterales o empujes que pliegan las rocas. En los dos casos, se presentan grandes temperaturas y presiones, que actúan junto con el agua intersticial de las rocas, provocando fenómenos de disolución y recristalización. Es así por ejemplo, como se producen las Filitas, que son pizarras satinadas arcillosas muy hojosas de grano muy fino, con brillo sedoso las cuales presentan al Rutilo en grandes cantidades o como los gabros en las rocas arcillo arenoso-calcáreas que conllevan también mucho Titanio, lo que provoca su presencia en la arena del mar y en los lechos rivereños de origen reciente.

Finalmente, el Titanio presente en los tres tipos de rocas mencionadas, es lo suficientemente abundante para ser de los 10 elementos más encontrados en la corteza terrestre. De ser constituyente de las rocas, pasa a la arena por la acción del oleaje en las costas, el cual renueva continuamente los materiales de la orilla, que por el frote contra el suelo y los choques múltiples entre sí, se van desmenuzando ca-

da vez más. El movimiento del mar transforma, transporta y clasifica los granos, además de distribuir los sedimentos resultantes. El material grueso forma el llamado "cordón litoral" que guarda la forma de un talud. Las playas poco inclinadas tienen materiales pequeños, en tanto las muy inclinadas presentan material grande, como sucede en los ríos.

Habiendo planteado un modelo de la formación genérica de la materia prima de los yacimientos minerales, continuamos restringiendo su estudio, para llegar a los fenómenos que provocaron la concentración y presencia del Titanio en la superficie de la Tierra y corteza de ésta. Para empezar en el mismo orden con que se formaron las rocas, tenemos nuestros minerales titaníferos provenientes de las rocas ígneas en primer lugar.

Tenemos la formación de la magnetita titanífera de los gabros, como un mineral proveniente de rocas magmáticas, que se forma debido a la diferenciación por cristalización. El fenómeno se explica al estudiar la serie de rocas profundas en las que simultáneamente a la consolidación se presenta la diferenciación magmática. La fusión es muy fluída debido a la gran cantidad de sustancias fácilmente volátiles que contiene, aún en el caso de que la cristalización haya empezado. Los cristales de los silicatos que primero cristalizaron, tienen la capacidad de aglomerarse y según su peso específico pueden ir al fondo de la masa semifundida (ejemplo: olivino,-

corindón) o ascender a la superficie (en el caso de la anortita).

El mismo fenómeno se presenta cuando la separación se llevó a cabo ya en el estado de fusión; por ejemplo la fusión de silicatos por una parte y la de sulfuros por otra, viniendo a ser ésta, la diferenciación por desmezcla líquida, que fué el origen de la magnetita titanífera e ilmenífera de los gabros.

El origen de mucha Ilmenita viene debido a las cristalizaciones de magnetitas que se fundieron en las profundidades del mineral, y gracias a la presencia de abundantes sustancias fácilmente volátiles pudieron penetrar separadas, fenómeno que genera el denominado mineral magmático metalífero de extorsión.

La titanita se formó a partir del relleno de rocas, grietas y cavidades por material venido de las rocas contiguas y por tanto, no fué por enriquecimiento de materia prima en sí. Este tipo de génesis provoca la formación frecuente de cristales puros de notable belleza, lo cual muestra el porqué se detecta a la titanita y rutilo en muchas ocasiones como un cristal mineral.

Más magnetita titanífera se ha producido a partir de rocas sedimentarias, por medio de mecanismo llamado sedimentos Clásticos. Esto es, los minerales que en estado incoherente son resistentes a la acción de los agentes químicos, pueden-

entonces ser transportados por agua y el viento y clasificados según el tamaño, forma de los granos y peso específico; por este camino resulta un conglomerado, cuando el grano es grueso, o bien, las brechas cuando se trata de granos angulosos. Las arenizas de grano medio, las arcillas pizarrosas de un grano fino y correlativamente cuando las partes quedan sueltas, los cascajos, las arenas y arcillas, que a su vez se subdividen en diferentes grupos son unos productos más de este proceso. Los placeres son casos de altas concentraciones de sedimentos celásticos, formados por la continua acción de los ríos, del oleaje y de los vientos.

Un mineral de magnetita, con mucha o poca ilmenita, viene de fenómenos mecánicos de transportación y concentración, siendo por ello, provenientes de las rocas metamórficas. El mineral de Titanio producido así, es concentrado en gravas y arenas derivadas usualmente de la desintegración de roca ígnea, que va transformándose de esta manera. Se acumula en masas considerables a lo largo de las playas y en las barras de muchos ríos, aunque en una cantidad tan pequeña que es muy excepcional su utilización a nivel producción industrial.

Las principales concentraciones de Titanio, así como la de los principales elementos metálicos explotables, se encuentran en los yacimientos lo que se diferencia de los minerales descritos, por la mayor cantidad de mineral útil y explotable. Mientras los minerales formados por los mecanismos an



tes mencionados aparecen prácticamente diseminados por algunas regiones, principalmente ríos y playas, un yacimiento -- viene a ser una construcción que la naturaleza ha realizado sobre la materia metálica (como en el caso del Titanio), que provoca la natural existencia de mayor cantidad de mineral metálico aprovechable y una menor presencia de las sustancias extrañas y con frecuencia inútiles denominadas "ganga", - que redunda en mayor riqueza del depósito.

De este modo, los yacimientos de Titanio son de carácter metálico, y provienen de cuatro fuentes en cuanto a su origen. El primero de ellos, es el Yacimiento de Segregación-⁽¹⁾ Magmática, y se ha formado durante la invasión de los magmas ígneos sobre las rocas de la corteza terrestre. Se forma en las rocas básicas que son oscuras y pesadas, por lo general del tipo gábrico. Por lo común, su forma es irregular.

El siguiente tipo de yacimiento es el contacto, ⁽²⁾ que se forma por reacción de las intrusiones ígneas sobre las rocas sedimentarias que atraviesan, ya que las rocas ígneas pueden atravesar este tipo de roca y además equistos cristalinos, ó sea roca metamórfica. En el caso del mineral titanífero, se produjeron intrusiones ígneas sobre calizas, produciéndose mayores fenómenos debido a ser más fácilmente atacables; sufren fácil descomposición formándose grandes huecos que son ocupados por rellenos metasomáticos, o sea por minerales ricos en calcio, que pueden tener también granates férricos ó -

cálcicos; los yacimientos de titanita son indicadores del metamorfismo de contacto.

③
Un yacimiento más, es el caracterizado por los filones metalíferos, en los cuales no es muy común encontrar Titanio; además por el hecho de referirnos a ellos al hablar de rocas ígneas, omitiremos mencionarlos.

④
Por último, tenemos los yacimientos sedimentarios, que son depósitos formados en éste tipo de roca por la acción de las aguas; ofrecen un aspecto estratificado y en general no estratificados horizontales. Según su antigüedad se presentan inclinados y plegados. El mineral titanífero entra a concentrarse en yacimientos sedimentarios detríticos, llamados también placeres, que son aluviones donde se han depositado escamas de magnetita titanífera o ilmenífera, que son resistentes a la alteración por los agentes químicos presentes, lo cual facilita su acarreo hasta lugares de acumulación donde se concentra naturalmente el mineral.

En cada continente, hubo períodos de tiempo que se repiten en diferentes eras geológicas, en las cuales sucedieron intrusiones ígneas, junto con la formación de yacimientos minerales. Estos períodos se han denominado Epocas Metalogénicas y han servido para situar a los minerales en el tiempo con respecto al período de su aparición en la Tierra. En términos generales, los períodos de actividad ígnea se relacionan entre sí con períodos de deformación de la corteza te---

rrestre que provocaron formaciones montañosas. Es así que muchos yacimientos minerales se relacionan con su edad y situación geográfica a períodos de actividad ígnea, que han sucedido en lapsos definidos de la historia como se pretende -- mostrar en este trabajo.

Existe una Tabla que clasifica en forma genérica los -- principales elementos y su época de aparición, a partir de -- la creación de la Tierra y cuyo nombre es Tabla del Tiempo -- Geológico, en la cual, podemos situar al Titanio, de la siguiente manera:

En la Era Cenozoica (período reciente) que comprende -- los últimos 70 millones de años, aparece buena parte del Titanio en la Tierra.

En el Paleozoico (período Siluriano), hace 300 millones de años, se asientan grandes depósitos de Titanio en Europa -- principalmente.

En el Precámbrico (período del tardío), hace 500 millones de años, aparecen en importante cantidad, principalmente en América.

Vemos en dicha Tabla, que todas las investigaciones realizadas por diferentes partes, llevan al hecho de situar al Titanio como uno de los elementos abundantes y antiguos del Planeta.

b) ESTRUCTURA Y GENERALIDADES GEOQUIMICAS DE MINERALES
TITANIFEROS.

La constitución química de los minerales de suma importancia, no sólo por su naturaleza propia sino en cuanto a -- sus aplicaciones en las necesidades de la industria.

Como sabemos, el análisis hace posible determinar cuál es la naturaleza de los elementos constitutivos de un mineral y la proporción en que figuran. Es muy desigual la repartición de los elementos constituyentes de la corteza terrestre, y esos elementos están las más de las veces asociados -- unos a otros, en forma de óxidos y sales.

Las especies minerales se definen por su composición -- química y sus características cristalográficas; son necesarias ambas condiciones, ya que una misma sustancia puede --- cristalizar a veces en sistemas diferentes y porque sustancias diferentes adoptan figuras cristalinas iguales.

Por todo lo anterior, pasamos a describir brevemente -- los principales minerales que presentan al Titanio como constituyente, para ampliar la idea acerca de su naturaleza física en la superficie terrestre.

Para empezar, tenemos al principal constituyente mineral de la familia del Titanio, la Ilmenita. También llamada Menacanita, es un mineral que acostumbra presentarse con una estructura trirromboédrica, en cristales generalmente tabula

res gruesos, y en ocasiones romboédricos agudos. Presenta -- forma de placas delgadas o láminas. Es macizo y compacto; es tá en granos empotrados en el mineral y también suelto en la arena. Su estructura atómica es similar a la del corundum, - suponiendo que la mitad de átomos del Aluminio se substituyen por Hierro y la otra mitad por Titanio.

Su fractura es concóidea. Su lustre es submetálico. Color negro fierro. Ejerce ligera atracción sobre la aguja magnética.

Las variaciones de composición mostradas por el análisis son en una parte explicadas por el hecho de que los ejemplares a veces muestran un crecimiento interno regular, de laminillas de hematita o magnetita, en una forma análoga a los crecimientos internos perlíticos de los feldepastos. Normalmente ocurre como componente accesorio de muchos tipos de rocas ígneas, tomando el lugar de la magnetita, principalmente en gabros y diorita. Es uno de los primeros componentes del magma rocoso que cristaliza. Se le localiza frecuentemente en vetas o en grandes masas aisladas cercade los bordes de la roca en la que se supone que se formó por diferenciación local o cristalización fraccionada en la masa fundida. Se le encuentra en ocasiones en la roca metamórfica.

Su fórmula es FeTiO_3 ó $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$. $\text{O} = 31.6$; $\text{Ti} = 31.6$; -- $\text{Fe} = 36.8$. Derivados de ese mineral son los siguientes: Senaíta $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Pb})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ Trirromboédrico y está íntimamente re

lacionada con la ilmenita respecto a su cristalografía.

Pirofanita ($MnTiO_3$). Se compone de cristales tabulares romboédricos y escamas. Tiene lustre vítreo submético y color rojo sangre intenso.

Geilquielita (Mg, Fe) TiO_3 Hexagonal, romboédrica. Estructura similar a la ilmenita. Color azulino o negro con tonalidad morena.

El Rutilo es el segundo mineral en importancia del Titanio. Su sistema de cristalización es tetragonal, en cristales comunmente prismáticos, estriados verticalmente ó surcados; con frecuencia toman forma acicular delgada. Su fractura se presenta subconcoidea hasta irregular. Es quebradizo con lustre metálico adamantino y color moreno rojizo que pasa al rojo, otras veces amarillento, azulino, violeta o negro. Su raya es morena pálida. El cuarzo transparente ocasionalmente es atravesado por él. Su fórmula normal es: TiO_2 donde: $Ti = 60$ $O = 40$. El fierro llega hasta 10%.

Ocurre como un mineral accesorio en las rocas ígneas como en dioritas de hornblenda, sienitas, granitos, anfibolitas, también en gneiss y equistos de mica y algunas veces en caliza o dolomita granular. Con frecuencia es de origen secundario, ocurriendo como una alteración de mica en las rocas ígneas o en forma de anfibelitas microlitas en pizarras. Con frecuencia en masas de cuarzo o feldespatos y fre

cuentemente en cristales aciculares penetrando al cuarzo transparente. Se le ha detectado también en hematita y en ilmenita. Es común encontrarla con forma de granos o fragmentos de cristales en muchas arenas auríferas.

La octaedrita, llamada también Anatasa, es otro mineral isomorfo del Rutilo. Esto es, tiene una composición química semejante, forma cristalina muy parecida y puede entrar en un mineral o cristal, en toda proporción. Comúnmente presenta hábito octaédrico, agudo u obtuso; pocas veces forma cristales prismáticos en cambio es frecuente que los tenga modificados. El análisis de rayos X muestra que los átomos de Titanio quedan en una celosía estilo del diamante ligeramente modificada, con átomos de oxígeno arreglados en pares a cada lado de los átomos de Titanio en líneas verticales. Su fractura también es subconcoidea. Es quebradizo con lustre adamantino metálico, con un color de varios tonos de moreno, pasando a azul indigo y negro; es amarillo verdoso con luz transmitida. Raya sin color.

Su fórmula es: TiO_2 donde $Ti = 60$ $O = 40$ y a veces algo de Fe. Su origen es secundario, derivado de la alteración de otros minerales con Titanio. Ocurre en granito, cuarzo pórvido, gneiss, clorita y equistos de mica asociada con cuarzo, hematita, apatita y titanita, además de rutilo.

La Brookita es otro mineral derivado directamente del Rutilo. Su sistema de cristalización es tetragonal ortorróm-

bico presentando cristales de hábitos variados. Su estructura atómica se asemeja a la de la Clumbita siendo su fractura subconcoidea pasando hasta irregular. Es un material de tipo quebradizo, con lustre adamantino metálico a submetálico, de color castaño, amarillento, rojizo, moreno rojizo ó translucido. Su raya es incolora o grisácea. Formula: $Ti = 60 \quad O = 40$ TiO_2 . En cuanto a su origen y asociación, es similar a la octaedrita.

La Titanita o ešfena es otro mineral de Titanio. Cristaliza en el sistema monoclinico, en cristales de hábito muy variado, con frecuencia en forma de cuña y aplanados; en ocasiones es maciza y compacta, en otros pocos casos es laminar. Su lustre va de adamantino a resinoso, su color es moreno gris, amarillo, verde, rojo, rosa y negro. Su raya es blanca. Su composición es: $CaTiSiO_5$ o $CaO.TiO_2.SiO_2$. $Si = 30.6$; $TiO = 40.8$; $cal = 28.6$. El Hierro se encuentra en cantidades variables, a veces MN e Yt.

Aparece como componente secundario, está muy extendida como mineral que forma rocas, aunque limitada a las rocas ígneas de composición intermedia; es mucho más común en los tipos plutónicos granulares que en las formas volcánicas. Ocurre también en las rocas metamórficas y en especial en los equistos y geisses ricos en Manganeso y Hierro. Va comunmente asociada a piróxenos, anfíboles, clorita, zircón y apatita. Del mismo género de material, tenemos la siguiente lista de

minerales titaníferos:

Molengrafita	Fersmanita	Tscheffkinita
Astrofilita	Johnstrupita	Mosandrita
Riquita	Rincolita	Narsarsuquita
Neptunita	Benitoíta	Leucosfenita

El último mineral de Titanio importante, es la Perovskita. Su sistema de cristalización es isométrico u ortorrómbico pseudoisométrico. Sus cristales son de hábito cúbico, y con frecuencia sumamente modificados, pero las caras están distribuidas irregularmente. Sus cristales presentan caras cúbicas estriadas paralelas a los bordes, y aparentemente maclas de penetración como de individuos piritoédricos. También en masas reniformes que muestran pequeños cubos. El estudio con rayos X de la estructura, muestra una celda cúbica, en la cual el átomo de Calcio queda en el centro, los de Titanio en las esquinas y los de Oxígeno en los puntos medios de las aristas. Su fractura es irregular hasta subconoides. Es quebradizo de lustro adamantino. Color amarillo pálido, amarillo miel, amarillo naranja, moreno rojizo y negro-grisáceo. Su raya va del incoloro al grisáceo. Exhibe doble refracción en los cristales más grandes, con maclas complejas de láminas ortorrómbicas.

Su composición es: CaTiO_3 $\text{TiO}_2=58.9$ $\text{cal}=41.1$ y algo de Hierro sustituyendo al Calcio. Titanato de Calcio.

Se encuentra comunmente en clorita, talco o rocas ser

pentinas. También como un constituyente microscópico en basaltos de melilita, neferita y leucita. Entre otros compuestos modificados de la Titanita, tenemos:

Knopita	Seudobrookita
Disanalita	Kalkowskita
Zirquelita	Branerita
Uhlhgita	Delorenzita
Itriocasita	Arizonita

* Las características anteriores, fueron tomadas del "Manual de Mineralogía" de Dana.

c) Detección de Yacimientos.

Tenemos hasta ahora, los aspectos fundamentales del Titanio. Por tanto, pasemos a la descripción de métodos utilizados para localizar los lugares en donde se encuentran sus minerales, como paso inicial para cuantificar su riqueza, e iniciar su beneficio a nivel industrial.

Para localizar un yacimiento en particular, es común partir de antecedentes históricos locales, que informan la posible existencia de tal mineral en una región más o menos determinada; otro medio son los análisis que se efectúan en una localidad, tendientes a detectar algún otro recurso natural, y que accidentalmente muestran bases importantes para suponer la existencia del mineral que nos interesa.

Con lo anterior como punto de partida, recurrimos entonces a la Geofísica, para comprobar por medio de diversos sis

temas, la veracidad de nuestras suposiciones iniciales, y -
tratar de localizar el yacimiento para su evaluación; para-
tal fin y de acuerdo al tipo de roca y sus propiedades físi-
cas, tenemos 4 métodos entre los cuales elegir, y ellos son:

- | | |
|----------------------|--|
| 1) Métodos Estáticos | 3) Métodos de Relajación |
| 2) Métodos Dinámicos | 4) Métodos de Efectos Inte-
grales. |

En base a que los minerales de Titanio están asociados
casi siempre al Hierro, y presentes en rocas de cierto tipo
que hemos visto, se recomiendan alguno de los siguientes --
tres métodos:

El Método Estático es el primero que puede ayudarnos, -
por medio de el empleo de magnetómetros, tendientes a detec-
tar anomalías en el magnetismo del subsuelo, y buscar -
la característica modificación que ejerce la ilmenita ó el-
Rutilo en el magnetismo local. Estos minerales son Paramag-
neticos, ya que tienen un momento magnético en ausencia de-
campo, debido a sus electrones 3d.

Se procede a marcar una línea base bien orientada en -
el área a estudiar, de preferencia paralela a un estrato --
del terreno y teniendo un objeto retirado como señal de re-
ferencia. Iniciamos la medición del campo magnético a par-
tir de la línea base alejándonos de ella en etapas. Obte-
nemos valores regularmente que nos servirán para graficar--
los; en la gráfica, inmediatamente se notan los cambios ---
bruscos del campo (determinado en Gauss o en Gammas), por--

que en lugar de formarse círculos concéntricos relativamente regulares y de igual valor, se rompe dicho círculo, dando la impresión de una línea de fuerza proveniente de un imán. Detectando el lugar donde debe situarse la causa que provoca ese fenómeno, basta perforar pozos de muestreo hasta localizar la mena principal. Naturalmente, cada mineral produce un cambio particular, que permite su más simple reconocimiento respecto a los demás.

De los varios métodos existentes, el siguiente recomendado para la localización de mineral titanífero, es el gravitacional, perteneciente a los Métodos Estáticos también. Consiste simplemente en determinar los aumentos de gravedad del terreno investigado, respecto a los calculados en base a la altitud sobre el nivel del mar, la presión, la latitud, etc., y que se derivan de la existencia de minerales metálicos en el subsuelo de esos puntos medidos. Para determinar si el cambio puede deberse a tal o a cual material, se usan los gravímetros. Este aparato se coloca en el vértice de un cuadrado, formado en el terreno estudiado y cuyos lados depende de la magnitud del terreno, y en el caso de nuestro mineral, no debe pasar de 50 metros de largo. Se va recorriendo el terreno poco a poco, hasta tener una evaluación suficiente para reconocer alteraciones debidas a mineral titanífero.

El tercer método a recomendar es el Electromagnético, que está basado en que si un campo electromagnético es producido en la superficie de un terreno, fluirán corrientes

en los conductores subterráneos, de acuerdo a las leyes de Inducción electromagnética. Dichos flujos, provocan campos secundarios que distorsionan el campo electromagnético original en cualquier punto de la superficie, difiriendo en intensidad, fase y dirección con respecto a ella, lo cual revela la presencia de conductores subterráneos, que podemos identificar en cuanto a la intensidad de la distorsión, como material titanífero. *hasta aquí*

El proceso a seguir, consiste en pasar una bobina productora del campo electromagnético, ya sea por tierra si se trata de una área pequeña, o con un avión en caso contrario, el cual llevará un receptor acoplado a fin de registrar la magnitud de los cambios que sufre nuestro campo electromagnético inicial.

En las tres operaciones, naturalmente es necesario evaluar primero el tipo de calibración suficiente para eliminar otros factores que pueden provocar respuesta en nuestros instrumentos, que no sean debidas a la presencia de mineral ferro-titanífero.

También en los tres casos, se puede obtener ayuda adicional por medio de fotografías procedentes de satélites situados en órbita terrestre y las cuales, en base a la constitución del terreno, lo relacionan con otros terrenos donde es característica la presencia de Titanio.

Así es como llegamos al estudio de otro medio más para-

llegar a la localización de yacimientos minerales; efectivamente, últimas tecnologías han sido desarrolladas en el medio espacial, logrando notables progresos en pocos años. Dicha tecnología se ha podido desarrollar gracias al empleo de satélites orbitales terrestres del tipo ERTS (Earth Resources Technology Satellite) últimamente llamados Lansat, ATS (Application of Technology Satellite) y de las estaciones tripuladas Skylab, que en conjunto suministran valiosa información de los recursos terrestres; basta con dotar a las naves con una órbita circumpolar, para que sobrevuelen una misma región en 18 o 21 días (como el caso del ERTS) o un período similar en los demás casos de órbitas ecuatoriales, gracias al fenómeno de rotación de la Tierra que provoca que toda su superficie se muestre a las cámaras del satélite en ese período de tiempo. Lo anterior permite el estudio de una región en distintos períodos de tiempo, facilitando datos acerca de los cambios que ahí se producen.

Desgraciadamente es inexacta la suposición de que por este medio se logren detectar directamente todo tipo de recursos, debido a factores diversos, como los que mencionamos a continuación:

- 1) Sólo logran detectar cambios o características de un material superficial, los cuales se relacionan después por análisis a un material.

- 2) Dicha región debe estar lo más despejada posible de obstáculos, ya que a pesar de existir cierta preferencia por --

un material según la radiación empleada, ésta puede amortiguarse o quedar totalmente opacada.

3) El estudio debe hacerse a una región de antemano elegida en base a una serie de análisis geológicos como los mencionados en la primera parte de este subtema, para así tener alguna certeza de encontrar respuesta y poder tener noción de la magnitud de ésta, comparándola con los análisis.

4) Preferentemente es deseable conocer la composición de la región, en términos de minerales asociados al Titanio y condiciones de la localidad, para así tener información del terreno que debe esperarse encontrar en las fotografías, y delimitar la zona del yacimiento.

El medio que utilizan estos artefactos, es sencillamente la fotografía en infrarojo. En efecto, el infrarojo forma parte del espectro electromagnético y posee amplia variedad de características, cuya aplicación es fuente de muchos campos de investigación desde 1800, año en que Sir William Herschel la toma en consideración para su estudio, y el resultado es una nueva herramienta para el estudio de la constitución de la materia y de la Tierra en general, que últimamente ha permitido evaluar los recursos aprovechables que hay en ella.

La posibilidad de localizar un yacimiento particular, viene del hecho que es observable, y consiste en que a cierta temperatura todo cuerpo emite y absorbe energía electro-

magnética en cierta longitud de onda. Estos procesos dependen fundamentalmente de las condiciones físicas del objeto - y además, del medio ambiente en que se encuentra. Generalmente esos cuerpos no absorben toda la energía que incide en ellos sino tan solo una fracción, mientras el resto es reflejada por la superficie del mismo, y a mayor absorción de radiación por un cuerpo, menor es la reflexión y a la inversa.

La capacidad de un cuerpo de radiar energía, está ligada básicamente a la de absorberla. Esto es de esperarse, ya que un cuerpo a una temperatura constante está en equilibrio térmico con sus alrededores, y debe tomar de ellos, la misma proporción de energía que emite.

El comportamiento expuesto antes, puede utilizarse para distinguir un cuerpo de otro vecino, diferente en composición, obteniendo además información adicional en cuanto a su forma, dimensiones y algunas propiedades químicas y físicas. Pero siempre hay que tomar en cuenta el comportamiento de la atmósfera sobre la radiación emitida, pues produce alteración en la definición de las tomas de información en nuestros sensores, lo cual obliga al uso de ciertas zonas del espectro, en las cuales la absorción atmosférica es mínima para nuestros propósitos. La radiación emitida por un cuerpo natural, graficando la energía radiada contra la longitud de onda empleada, forma una curva que esquematiza el espectro de radiación de dicho cuerpo. A la forma que esa curva toma-

en cada caso, se le reconoce como firma espectral o Curva ca
racterística, que como dijimos, muestra no sólo su temperatu
ra sino varias propiedades fisicoquímicas.

Cuando se detecta la radiación emitida por un material a gran distancia, ésta se ve afectada tanto por las condicio
nes atmosféricas en las que se obtiene, como también por la posi
ción del Sol respecto al detector, pues el ángulo forma-
do será proporcional a la radiación incidente sobre el cuer-
po estudiado. La razón que domina el hecho de tener necesi-
dad de un reconocimiento inicial sobre el terreno, es que pa
ra un mismo cuerpo se obtienen varias curvas similares en ba
se a la humedad que contiene, tamaño y proporciones de los -
elementos constitutivos. Es importante aclarar las condicio
nes existentes al hacer una observación de un cuerpo dado, -
para poder hacer los estudios con base a ellas.

Si comparamos las energías emitidas por dos cuerpos, -
por ejemplo, a distintas longitudes de onda observamos que -
la emisividad o factor de eficiencia, es función de la longi
tud de onda, y que en alguna banda, uno de los materiales es
más eficiente que el otro. Dicho factor de eficiencia es la
razón de la potencia radiada por el material a la potencia -
radiada por un cuerpo negro a la misma temperatura.

Esta diferencia en energía emitida, es pues la que se-
usa para la discriminación entre distintos materiales, a ba-
se de comparar sus emisiones a diferentes longitudes de onda.

La detección de la radiación se basa en la absorción de la energía incidente por algún material en el cual se altera en forma apreciable una de sus características. Dicho material es el detector. Principalmente se tornan sensibles en un rango determinado de longitudes de onda, en base al material que quiere identificarse, de tal modo que la radiación con diferentes longitudes no altera la propiedad que se emplea en la detección; a los límites entre los cuales el detector es sensible, se les denomina "Zona de Frecuencia de Corte".

Para operar por este medio, comenzamos por utilizar dos o tres fotografías obtenidas simultáneamente, por medio de cámaras múltiples colocadas en el satélite o aun en aviones. Estas fotografías como ya dijimos no son función de la luz reflejada por el terreno, sino que representa las variaciones en la intensidad de la radiación emitida, resultado del efecto combinado de la emisividad y temperatura superficial de los distintos materiales. Las tomas, se efectúan en una banda especificada, que tiene la misión de opacar emisiones debidas a vegetación, agua, cultivos, etc., y dejar simplemente resaltar características importantes para el estudio de minerales. La coloración de terreno, se construye automáticamente, gracias a una escala de 10 tonos de gris, variando desde el negro al blanco, que constituye una escala de calibración, que permite la posterior reconstrucción de la to-

nalidad. Regularmente se usa tomar las fotografías en dos bandas diferentes para después poder relacionar la temperatura - de dos o más cuerpos y poder construir así una curva asociada a cada material. Es similar en cada caso a las encontradas como estandares, de donde puede efectuarse el estudio de las características obtenidas, hasta comprobar la existencia del mineral que nos interesa.

En los centros de operación de control, las evaluaciones hechas por investigadores, a las emisiones recibidas del satélite, son procesadas y corregidas para ser transformadas en - fotografías blanco y negro en cierta banda del espectro, ó para ser utilizadas como composiciones en color de varias ban--das espectrales.

Cada toma hecha por satélite, abarca unos 180 Km² de terreno, por lo que debemos tener alguna idea del tamaño a fotografiar para no gastar tomas extras.

Aún no se le dá una gran importancia a la localización - del Titanio por éste tipo de medios, ya que la mayoría de los países que puede sufragar el tipo de estudios adecuados, po--seen suficientes reservas de mineral localizado que de momen- to les deja tiempo para la búsqueda de otros elementos que -- les sean más necesarios. Pero en el caso de México, es ya de alguna urgencia empezar la exploración y evaluación de yaci--mientos titaníferos pues sería probablemente el paso inicial- para la institución de una industria ya más avanzada.

C A P I T U L O I I I

EVALUACION ANALITICA DE LA PRESENCIA DE Ti EN ARENA DE MAR.

a) Selección y método de muestreo en base a la abundancia de Ti.

La elección de un método de muestreo apropiado para este caso, provocó una cadena de razonamientos que habían de tenerse en cuenta para la ejecución apropiada de dicho muestreo de naturaleza tan variada y en buena parte nueva para mí, que por sí solo me parece la parte más interesante del trabajo -- práctico, pues quedó íntimamente ligado a las bases de la Geoquímica.

Para empezar, hubo necesidad de normar un criterio acerca de qué porcentaje de Titanio era necesario para poder hablar de abundancia de éste elemento, y aplicable a una playa-determinada; se recurrió a estudiar los análisis practicados por investigadores de gran prestigio por el alcance de sus estudios, como es el caso del soviético A. Fersmann quien junto con otros pioneros rusos, pueden considerarse como los padres de la Geoquímica a nivel de ciencia, y también se recopilaron valores de análisis practicados por el estadounidense F.W. --- Clarke, cuyos estudios en el laboratorio de U.S. Geological -- Survey son tan amplios, que se optó por denominar a la abundancia de los elementos químicos en la hidrósfera, atmósfera y subsuelo (hasta 16 Km) de la tierra como el Número Clarke".

Así en nuestro caso, estamos buscando el "clarke" del Titanio existente en arena de mar.

Clarke analizó aproximadamente 1500 muestras provenientes de variados países de todo el mundo para poder dar cantidades base de los elementos más importantes en cuanto a abundancia. Encontró que para un criterio de átomos gramo de Ti - por 1 Kg de materia de la corteza terrestre, existían 9.6×10^{-2} lo que coloca al Ti en el 10 lugar en abundancia.

De las numerosas muestras analizadas y evaluadas bajo el criterio común de por ciento de titanio encontrado, pueden resumirse sus indagaciones bajo los siguientes resultados:

No. de muestras	Naturaleza de las Muestras	% de TiO ₂ .
27	Equistos pizarrosos del mesozoico y cenozoico	0.46
51	Equistos pizarrosos del paleozoico	0.76
253	Piedra arenizca	0.25
371	Piedra con fines de construcción	0.41
843	Piedra caliza	0.65

De dichos análisis se encontró que el contenido de TiO₂ general en la tierra es de 0.73%, de los que 0.43% corresponden a titanio. Asimismo se determinó que el contenido de titanio en sus minerales era de promedio 1.5%.

En todos sus análisis, el valor mínimo de TiO₂ encontrado, excepto cuando era prácticamente 0, fué de 0.03% y el ---

máximo de 4.93%. Todos los valores anteriores han sido aceptados por lo común, y aparecen en la mayor parte de los libros que tratan de abundancia de los elementos, ya que esos análisis se llevaron a cabo para determinar la abundancia de los elementos más abundantes en orden decreciente. Es de hacer notar, que los primeros 19 elementos más abundantes en la Tierra, tienen un número atómico no mayor de 26.

También, y esto sirve como confirmación de éstos análisis, se descubre que de una muestra compuesta de rocas similares a las existentes en nuestro planeta, en proporción --- igual a la que presentan en la naturaleza, o sea 95% de roca ígnea, 4% de sedimentaria y el resto metamórfica (caliza y arenisca) dió 0.77% de TiO_2 que difiere tan sólo en 0.4% del valor obtenido como promedio en las numerosas muestras antes mencionadas. Esas cantidades se desglosan de la siguiente manera:

COMPOSICION DE ROCAS IGNEAS. Promedio de TiO_2 = 1.050%.

<u>Rocas Volcánicas.</u>	<u>% de TiO_2</u>		
Leucita-basalto	0.56	Cuarzo-basalto	0.23
Traquidolerita	0.45	Andesita	0.20
Nefolin-basalto	0.40	Dacita	0.14
Nefelinita	0.36	Traquita	0.10
Basalto	0.36	Liparita	0.08

<u>Rocas Plutónicas</u>	<u>% de TiO₂</u>	
Granito	0.10	Diorita 0.21
Cuarzo-gabro	0.33	Cuarzo-diorita 0.17
Gabro	0.25	Sienita 0.17
Nefilin-sionita	0.23	Anortosita 0.07

ROCAS SEDIMENTARIAS Promedio = 0.53% TiO₂

<u>Tipo de roca</u>	
Esquisto pizarroso	0.65%
Arenizca	0.25%
Piedra caliza	0.06%

Como podemos observar a partir de los datos anteriores, no podemos fijar un valor determinado de TiO₂ como norma para nuestro estudio, pues no sabemos que otros componentes se encuentran en la arena tales que puede subir ó bajar dicho valor más allá de aquel que estableciéramos como una referencia. Sin embargo, podemos tomar ciertos límites para nuestra comparación, que en relación a los análisis anteriores, quedan así: para concentraciones de menos de 0.77% de TiO₂ consideramos poco abundante la existencia de titanio. Entre 0.77 y 1.5% -- que es lo encontrado por lo común en sus minerales, considerémoslo normalmente abundante. Y para comparaciones mayores al 1.5% de la muestra tomémoslo como abundante. Si el porcentaje rebasara el 5%, tendríamos una muestra muy rica en titanio, pero solo en concentraciones mayores al 05 o 06% podría-

mos referirnos a él como un mineral explotable.

Teniendo ya planteada esta especie de escala comparativa se pasó a plantear las características necesarias en una playa para ejecutar adecuadamente el programa a realizar. Es decir, para principiar, era necesario que tuviera gran esperanza de contener porcentajes grandes de titanio, ya que de este modo incluso podría determinarse una localidad con perspectivas grandes de explotación. Para ello se plantearon varias alternativas y de ellas destacan Coatzacoalcos, donde según información obtenida en el Instituto de Geología, existe un gran yacimiento de titanio; también se sugirió la costa del Pacífico comprendida entre Oaxaca y Nayarit, lugares donde siempre hay probabilidades de encontrar el mineral.

Coatzacoalcos se deshechó debido primeramente a algunos problemas de contaminación que se han presentado en los últimos años, que hubieran exigido mucho trabajo de purificación de las muestras. Además, para que quedara la posibilidad de relacionar este estudio con el de mi Asesor (que versó sobre el Zirconio, también de la arena del mar) el cual se desarrolló en la Costa de Guerrero, y con futuras tesis que se avocaron a este tipo de determinaciones, se eligió entre las playas de Manzanillo, Melaque, Barra de Navidad y Puerto Vallarta. El Instituto de Geología realizó una serie de estudios muy completa de la región costera de la Bahía de Santiago entre los que se encuentran la determinación del TiO_2 , razón --

que la eliminó de mis consideraciones, pues daba ya el dato, - que en cambio podía relacionarse con la zona que yo estudiara para dar una visión más amplia de la cantidad de titanio existente en toda esa sección de litoral.

Las playas de la zona de Melaque y Barra de Navidad, que dan algo retiradas de esas poblaciones, y además en terrenos muy pantanosos, que al no tener tampoco playas delimitadas -- obligaron a buscar en Puerto Vallarta.

Finalmente, en una región cercana a ese puerto, se localizó una playa que reunió los requisitos del estudio por varias razones.

Esa región presenta terrenos del paleozoico (primario) y del cenozoico con roca ígnea del tipo extrusivo e intrusivo - junto con roca metamórfica (de aluvión), de características - muy similares a la de Coatzacoalcos y a la de Sierra de Oaxaca donde se han encontrado grandes yacimientos de ese metal. - Este análisis geológico pudo realizarse comparando simplemente fotografías de ambas regiones tomadas con satélite, bajo - la asesoría del Dr. Román Alvarez del Inst. de Geofísica. Pero asimismo, en una carta geológica se encuentran similitudes en el tipo de terreno, similar para esas tres regiones.

Puerto Vallarta está localizado a los 20°36'56" de latitud Norte y 105°14'42" de longitud W. de Greenwich, con una - altura media de 5 m sobre el nivel del mar. La zona comprende alturas desde cero hasta 100 m sobre el nivel del mar. Salien

do de la población, se presenta abruptamente la Sierra con alturas de hasta 900 m y que al profundizar un poco más en la tierra firme alcanzan los 2000 m. Asimismo, el mar presenta profundidades de hasta 100 m en la costa inmediata. Por todo ello, la región es indudablemente montaña.

El mar no embiste con fuerza esa región, por lo que el grado de erosión no es grande, y por otro lado existen varios arroyos que dan al mar, haciendo más interesante la posibilidad de encontrar mineral más concentrado.

El encontrar una playa bien delimitada y accesible, era necesario debido a que igualmente como sucede que el % de TiO_2 varía entre ciertos límites según el material analizado, puede variar mucho de un lugar a otro en pocos metros de diferencia. Entonces, para estudiar a fondo una playa, se requirió que esta fuera limitada y no muy extensa.

La playa seleccionada se llama Conchas Chinas, que junto con la de Los Muertos y El Pulpito, son las únicas que presentan situaciones de aislamiento y tamaños aceptables, ya que en general, el litoral de los estados mencionados como probables es completamente continuo lo que hace muy difícil o imposible un estudio adecuado en base al tiempo, dinero y capacidad de análisis de esta tesis de una sola persona.

Con todas las bases anteriores, un muestreo del tipo "cuadrícula" resultaba de lo más indicado para la recolección de muestras. En efecto, este método propone el cuadricu-

lar del área a muestrearse, en proporción al tamaño total. - Después se recaba una muestra en cada punto de cruce de dos - líneas, con lo cual, indicando en un croquis de localización- cada punto, es posible el relacionar un % a todos los puntos- numerados, y buscar las causas de una variación importante de los valores normales.

En el campo, se procedió a cuadricular la playa por medio de hilo teniéndose cuidado de orientarlo por medio de una brújula hacia el Norte geográfico, tomando en cuenta que la - declinación magnética del lugar es de unos $8^{\circ}40'$ N.E. Los hilos así orientados, eran más o menos paralelos al mar, mientras que los orientados hacia el E-W venían quedando perpendiculares a éste. Se formaron así cuadros de 20 x 20 m de cuyas intersecciones se tomaron las muestras. Esto se llevó a cabo por medio de una cuchara de metal con forma de cono, de unos 25 cm^3 de capacidad, pudiendo retener hasta 100 gramos de muestra. Para recolectar dicha muestra, primero se limpió la -- superficie de tierra y arena suelta, hasta encontrar la base- continental sólida (a unos 25 cm) y entonces se procedió a ca var un orificio de 0.50 metros de profundidad, tomándose la - muestra a todo lo largo y no solo del fondo del orificio para hacerla más representativa todavía. La muestra se colocó en - bolsas de polietileno, marcándose con un número al igual que el lugar donde se obtuvo, para evitar posteriores confusiones. Para terminar, se marcaron dichos puntos en un croquis de la - playa con el fin de relacionarlos posteriormente.

La arena es de tonalidad café-blanquizca y muy fina, aunque en unas pocas muestras es más bien granulosa. No se percibieron signos de contaminación, basura o excepcional erosión. La playa presenta muchas rocas de gran tamaño y casi intactas, lo que asegura su características de reciente y volcánica, aunque en varios lugares, deshizo la continuidad de la cuadrícula obligando a rodearlas para continuar el trazo de la cuadrícula. La playa presenta también como límite un pequeño manantial, que por las características que presentaba debe tener un par de metros de ancho y unos 20 cm. de profundidad en época de lluvias. Por lo demás, los límites norte, sur y este de la playa, son elevaciones del terreno rocoso allí presente que aísla perfectamente la zona de los terrenos vecinos.

Aunque hubiera sido más sencillo el reunir todas estas muestras en una sola, representativa de la zona a estudiar y realizar uno ó dos análisis solamente, hubo que decidirse por el anterior método en base a las variaciones de titanio que posiblemente existan, y que por medio de una muestra general única no hubiera sido considerado representativo.

Los 80 gramos tomados por muestra, son más que suficientes para el análisis, ya que difícilmente se precisan de más de 1 o 2 gramos.

b) Método de análisis seleccionado para la determinación de Ti.

Como se mencionó en la sección relacionada con el análisis, se ha seleccionado un método de los allí mencionados, y que es --

el referido en los apuntes del Ing. Alberto Obregón de Análisis de Minerales y Rocas. Dicho método se ha elegido en base a la similitud de problemas que presenta el estudio realizado en esta tesis, y que dicho libro trata de solucionar en el mayor número posible de aspectos.

Efectivamente, en el presente estudio nos encontramos con una cantidad medianamente grande de muestras a analizar (21) de las cuales no podemos dar más que una composición aproximada de elementos, y que es necesario determinar lo más rápidamente posible, a fin de desocupar el numeroso material que es necesario emplear, y que utiliza normalmente el personal del laboratorio. Este tipo de problemas se tratan de atenuar por medio del método presente, el cual es suficientemente rápido y exacto para los ~~própositos de ésta tesis~~ y las posibilidades del laboratorio.

Como se ha mencionado ya, la determinación colorimétrica de este elemento se ha desarrollado en base a la facilidad con que forman compuestos coloridos con varias sustancias, específicamente, con el agua oxigenada o peróxido de hidrógeno. Los datos generales de todo el proceso se ordenan a continuación.

METODO:

Formación del Acido Peroxititánico

ALCANCE:

Para materiales silicos, como se ha considerado el presente material, y otros similares es de 5% de TiO_2 .

FUNDAMENTO:

Eliminación de la sílice y oxidación del Titanio con ácido clorhídrico. Posterior formación de un complejo colorido - aniónico con peróxido de hidrógeno, amarillo, posiblemente de la especie $Ti(H_2O_2)^{+4}$.

INSTRUMENTAL:

Estufa
Crisoles de platino
Mallas #120 y #150
Pinzas de Nicromo
Balanza de precisión
Sistema de baño de aire
Mecheros Fisher
Mufla eléctrica fría
Desecador
Bureta de 100 ml
Pipeta volumétricas de 2,5 y 10 ml
Papel Whatman # 31 y 41 de 9 y 11 cm.
Parrilla eléctrica

APARATOS:

Electrofotómetro Fisher con filtro azul (425 mm) con lecturas en absorbencia. Celdas: tubos de ensaye. Ajuste a o con agua destilada.

REACTIVOS:

Fundente (mezcla de carbonatos de sodio y potasio)
Acido clorhídrico concentrado, 1:1 y al 2%
Agua destilada
Hidróxido de amonio al 50%
Indicador de rojo de metilo
Cloruro de amonio al 2%
Amoniaco

Para Ti:

Solución ácida especial ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$; H_2SO_4 ; H_3PO_4 y H_2O_2)

Para Fe total:

Cloruro estano en solución
Acido sulfúrico 1:1

Cloruro de mercurio
Indicador ferróina (solución de ortofenantrolina ferrosa)
Solución cérica
Sulfato ferroso amoniaco

Para P:

Solución de molibdato de amonio
Solución de sulfato de hidrazina
Solución de bifosfato de potasio

PROCEDIMIENTO:

Se principió por poner a desecar todas las muestras a 100°C por una hora. Después de molieron para seleccionar el material - que pasó la malla #120 y que no pasó la #150. A partir de este - paso empieza el análisis propiamente dicho. Hay unas pocas dis- - crepancias respecto al método original en base a que el fin esen - cial fué determinar el Titanio, lo cual originó la eliminación - de pasos no necesarios a este fin, pues sólo dos muestras fueron analizadas con más extensión a fin de determinar el material con el cual trabajamos con cierta exactitud.

Se pesa 1 gr. de muestra, la cual se mezcla con el fundente - (unos 5 g) y después se cubre el mezclado con otra capa de fundente - que lo cubre en forma total. El crisol de platino en que se -- lleva a cabo la anterior operación, se coloca en un soporte de -- platino o nicromo y el mechero Fisher se hace funcionar a llama - media durante unos 10'. Al cabo de este tiempo, se pone a llama - alta otros 10'. Se pasa el producto de la fusión en un vaso de -- 300 o 400 ml, lavando el crisol con Hcl al 2% y gendarme. Se eli - mina el CO₂ con 25 ml de clorhídrico concentrado, y se calienta - en parrilla eléctrica hasta la completa disolución de la costra y eliminación del CO₂. Se retira el vidrio de reloj que debe cubrir

siempre la solución, lavándolo perfectamente, y el vaso se coloca en baño de aire, a 100-110°C. En este caso, la completa evaporación llevó tiempos desde 20 hasta 48 horas.

Una vez enfriado el vaso, es humedecido y lavado superficialmente con 10 ml de clorhídrico concentrado, y se deja reposar unos 10' añadiéndole después 100 ml de agua destilada caliente, poniéndolo en la parrilla a hervir hasta disolver los cloruros. Después de dejarlo reposar brevemente, se filtra a través de papel Whatman # 31 de 9 cm en embudos de este mismo diámetro. Debe quedar el frasco perfectamente limpio de grumos, empleando HCl al 2%. El residuo, constituido por sílice, se lava con la solución ácida unas 5 o 6 veces hasta que no se note reacción, entonces se pasa a una cápsula de porcelana y se calcina a 900°C en mufla eléctrica fría.

Se deja enfriar en desecador y rápidamente se pesa, obteniéndose el peso de la sílice y otras impurezas mínimas, además de posible materia orgánica. La solución que se recibió en matraz aforado de 200 ml, tiene un color amarillo, y de ella se toman alícuotas, para la determinación de Ti y otros elementos.

Para el Titanio, se toman 10 ml (los cuales representan 50 mg de muestra) en un matraz aforado de 25 ml y se le adiciona 10 ml de la solución ácida especial medidos con pipeta volumétrica de 10 ml. Se afora con agua destilada y una vez mezclados, se lleva al fotocolorímetro Fisher en donde se mide la densidad óptica con filtro azul y a 420 mm. La solución ácida especial se prepara

disolviendo 25 g de $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 1400 ml de H_2O destilada y agregando 250 ml de sulfúrico de 1.84, 250 ml de ácido fosfórico de 1.80 y 100 ml de H_2O_2 al 30%.

Para los óxidos mezclados, se toman 100 ml en vaso de 250 ml; se calienta casi a ebullición en parrilla eléctrica, y se le añaden NH_4OH al 50% y un indicador como rojo de metilo, hasta el cambio de color (de rojizo a café lechoso). Se filtra en Whatman #41 lavando con NH_4Cl al 2% y una gota de amoníaco. El precipitado junto con el papel, se regresan al vaso y se les agrega 20 ml de HCl concentrado o 1;1 y se pone a hervir, tapado con vidrio de reloj hasta que el papel se disgregue a pulpa. Se lava el vidrio y se añaden 100 ml de agua, se le pone indicador y se repite la operación. Esta vez se lava perfectamente el precipitado y el vaso. El nuevo precipitado se pasa a un crisol de porcelana y se calcina 30' en mufla fría. Una vez frío, se le pesa, obteniendo los óxidos mezclados. Solamente a 6 muestras se les hizo la anterior determinación, con el fin de tener una idea general de la composición total del material analizado.

También se determinó fierro total a 2 muestras, de la siguiente manera: Se toman 50 ml de la solución original, que equivalen a 250 mg de muestra, en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se le añaden 10 ml de HCl concentrado y se calienta a ebullición. En el lapso que tarda en hervir, se le agrega gota a gota, solución de SnCl_2 agitando, hasta desaparición del color amarillo, lo cual indica la completa reducción del Fe. Debe evitarse más -

de 1 o 2 gotas de exceso en la adición del SnCl_2 .

Se enfría inmediatamente con agua corriente y se añaden 10 ml de sulfúrico 1;1 más 50 ml de agua y 5 ml de HgCl_2 . Se deja reposar 3' y se le agregan 2 gotas de indicador (ferroína), titulando inmediatamente con la solución cérica valorada hasta desaparecer el color rojo. Debe tomarse la desaparición total del color, ya que el HgCl_2 formado puede hacer eventual el punto de vire.

En base a que la solución cérica es muy diluída, siempre es necesario determinar el error del punto de vire corriendo un testigo con reactivos solos. Puede llegar dicho error hasta 0.8 ml en ocasiones. La solución de cloruro estanoso se prepara poniendo $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1;4, y agregar un pedazo de Sn metálico para conservarla reductora. El indicador consiste de solución de ortofenantrolina ferrosa de 0.01M. la de cerio, - consiste en $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ a 0.01N en H_2SO_4 1M. Se titula esta solución contra sulfato ferroso amoniacal.

Finalmente se determinó el fósforo como P_2O_5 a las muestras anteriores. De una alícuota de 5 ml que se pasa a matraz aforado de 50 ml se le agrega en orden 30 ml de agua destilada, 5 ml de solución de molibdato de amonio y 2 ml de solución de sulfato de hidrazina completando a la marca con más --- agua. Se mezcla el contenido y el matraz se sumerge en baño - maría a franca ebullición, tratando que la solución quede cubierta por el agua del baño maría. Se deja 10' y se enfría en

agua corriente unos 10' más.

Se llenan los tubos de fotocolorímetro y se procede a leer la densidad óptica de la solución, empleando un filtro (verde) con máxima transmitancia a 660 mμ. Para la elaboración de la curva de calibración, se emplea una solución de KH_2PO_4 con una concentración equivalente a 10 ppm. de P_2O_5 - haciendo las disoluciones adecuadas y agregando a cada una - las mismas cantidades de reactivos.

El KH_2PO_4 se prepara con 191.68 mg de sal por litro de solución. El sulfato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) al 0.15% se prepara disolviendo 15 mg en 100 ml. Y la solución del molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) debe estar al 1%.

CALCULOS.

El Titanio se lee directamente en la gráfica construída a base de estandares, que relaciona la absorbancia ppm o % de TiO_2 .

La sílice SiO_2 queda determinada en la pesada respectiva.

El Fierro total se calcula así:

$$\% \text{Fe} = \frac{(V-v) * N * \text{meq} * 100}{\text{g muestra}} = \frac{(V-v) * N * 0.05585 * 100}{0.250}$$

V Volúmen

v Volúmen de la corrección por error del punto (0.3)

N Normalidad de la solución tituladora (0.015)

meq. Miliequivalente del ión o compuesto por titular (0.05585)

La Alúmina se obtiene por diferencia, de acuerdo a la --
ecuación: $\text{Oxidos totales} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$

c) Descripción de los análisis practicados y resultados obte-
nidos.

Con el método anteriormente descrito, se analizaron las-
muestras provenientes de Puerto Vallarta, con el fin de deter-
minar la abundancia de Titanio en toda una playa determinada,
que sirviera para ejemplificar el proceso completo. Se obtu-
vieron 19 muestras adecuadas para el análisis y en todas se -
determinó el TiO_2 y la SiO_2 dando diferentes resultados. En-
tre ellas se tomaron 5 para analizar además el % de óxidos to-
tales $R(\text{H}_2\text{O}_3)$, en base a los siguientes criterios:

La muestra 6 por presentar el contenido menor en sílice.

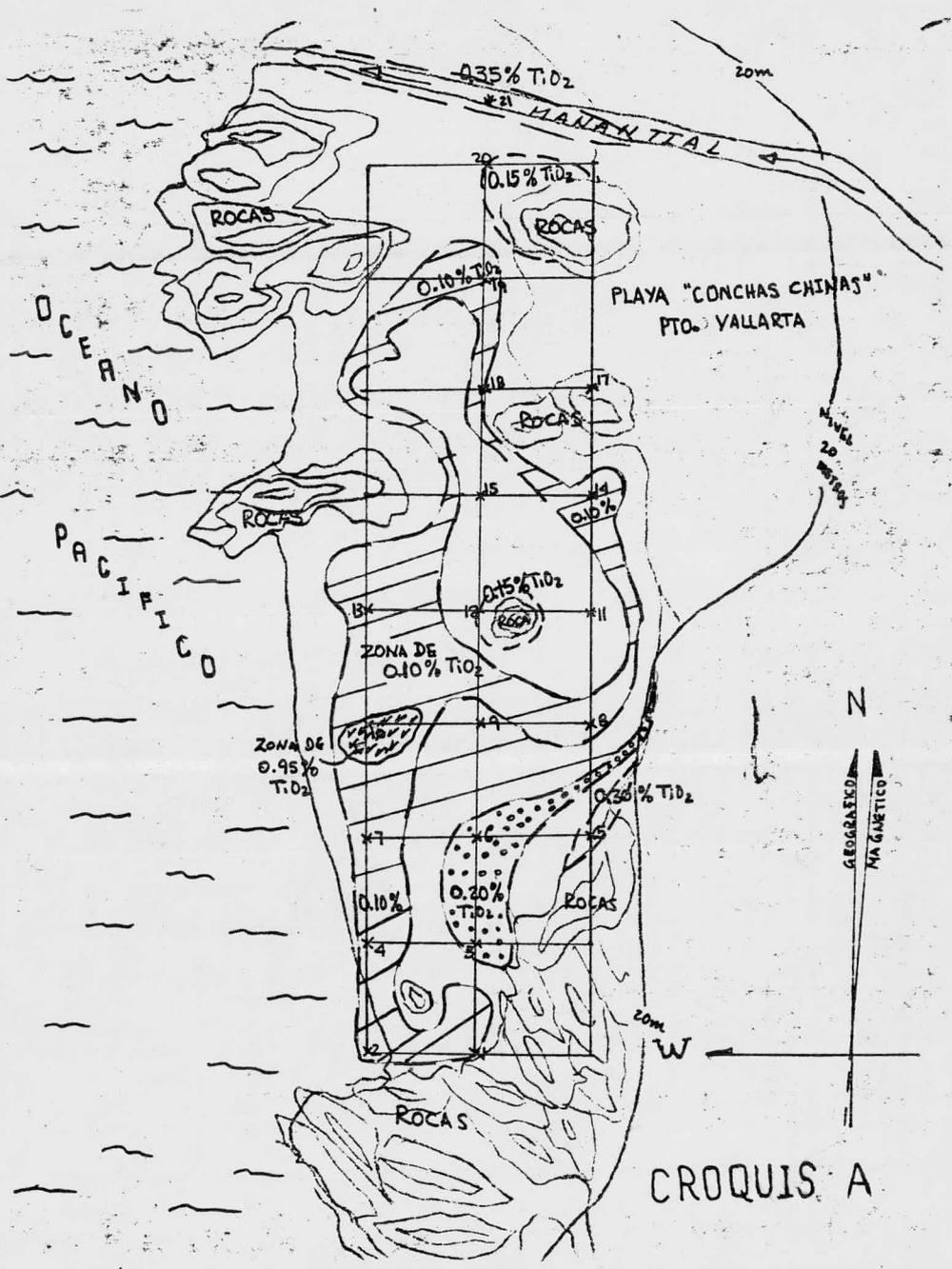
La muestra 10 por presentar el contenido mayor en TiO_2 .

La muestra 15 por presentar el contenido mayor en SiO_2 y de --
los menores en cuanto al TiO_2 .

La muestra 14 por presentar un contenido de SiO_2 y TiO_2 casi -
promedio de todas las demás muestras.

La muestra 5 por presentar un contenido algo alto de TiO_2 pa-
ra apoyo.

Asimismo a la muestra 14 se le determinó el contenido de-
Fierro total y de P_2O_5 , precisamente para tener una composi-
ción media de las demás muestras. Por diferencia tenemos tam-
bién la alúmina de estas muestras. Los resultados de dicho aná-
lisis están incluidos en la Tabla A:



En el croquis A, se observa que la concentración de Titanio aumenta siempre en los puntos cercanos a las rocas presentes, mientras que en el resto del área se mantiene casi constante, tendiendo a aumentar nuevamente al acercarse al mar. El único punto discrepante es el 10, el cual presenta una de las mayores concentraciones sin causa aparente, a no ser que se trate de un sector donde las olas tienden a depositar material metálico o de la existencia de una roca en el subsuelo.

La muestra 21 es interesante, ya que demuestra que la acción de las corrientes acuíferas produce una concentración natural de los minerales metálicos. Por lo demás, la concentración más usual es de 0.09-0.010% y en promedio, es algo mayor al 0.06%, que es también inferior al promedio general de 0.025% correspondiente al número de Clarke de las arenas. Pero es necesario también que los puntos 5, 10 y 21 igualan o superan los promedios, y que incluso a pesar de estar por debajo de los límites estimados en el inciso a) de este capítulo, el hecho de que exista el óxido en prácticamente toda la playa, muestra una relativa abundancia pues en playas que no tuvieran la configuración adecuada seguramente el % sería de cero, como veremos más adelante.

Otra muestra, la 22, corresponde a una playa del área de Manzanillo, Col., y consiste en arena ferrotitanífera. Dicha muestra me fué facilitada en la Facultad de Química por el Ing. Marco A. Chamorro y en base a la riqueza en Fe se le hizo el análisis completo de R_2O_3 . Naturalmente dió los resultados más-

altos en Fe, Ti y los más bajos en sílice, lo cual, como se comentó al referirnos a la selección de una región determinada, muestra que la zona playera de Manzanillo es abundante en estos elementos.

El Instituto de Geología por su parte, realizó un estudio de las playas que forman la Bahía de Santiago, también colindante a Manzanillo, y cuyos resultados se observan en la Tabla B. De nuevo, se comprueba que es posible la existencia de muy diferentes concentraciones de minerales metálicos en una misma región, de puntos relativamente cercanos entre sí. Esto se observa al analizar la zona correspondiente al Nucleo II respecto a los demás núcleos.

Finalmente, se analizaron en contraste dos muestras provenientes de la región de Can Cun e Isla Mujeres en Quitarróque son la 23 y 24 características de esa arena blanca y finísima que incluso no requirió su preparación por medio de una molienda. Tenemos que dicha región no tiene las características adecuadas para contener Titanio, ya que su posible origen volcánico se ha perdido, dejando tan solo un terreno calizo y pizarroso, exento de sedimentos y concentraciones de minerales por el oleaje, que allí es casi nulo. Todo lo anterior se comprueba con el análisis, en el cual no hubo necesidad de seguir la mayor parte de los pasos estipulados, ya que bastó con atacar la muestra con unos 20 ml de HCl 1:1 para que las muestras se disolvieran, presentado intensa reacción de carbonatos. Prácticamente no quedó residuo sólido,

TABLA B. Análisis cuantitativo de los minerales pesados contenidos en las arenas de la Playa de Santiago.

Núcleos	MINERALES (en %)										Div.
	B	Ho	A-T	Ma	Mi	E	He	Z	T	Ap	
I-1	26	44	6	0	0	0	0	0	0	18	6
I-2	4	47	4	3	7	3	6	3	0	10	13
I-3	7	40	1	8	5	8	4	4	0	12	9
I-4	0	48	0	4	8	8	6	6	0	8	12
I-5	24	48	4	2	0	7	1	1	0	8	5
I-6	19	44	7	4	0	6	0	2	2	10	6
I-7	19	40	6	4	2	2	10	1	1	7	8
II-1	18	11	14	46	0	0	4	0	0	4	3
II-2	25	5	1	57	0	0	0	0	0	5	7
II-3	17	1	1	72	0	3	0	0	0	5	1
II-4	18	1	7	60	0	2	6	0	0	3	3
II-5	23	2	6	55	0	3	1	0	0	0	10
II-6	27	3	11	51	0	0	0	0	0	3	5
III-1	45	40	3	2	0	5	0	0	0	0	4
III-2	30	31	17	1	0	1	0	0	0	1	19
III-3	48	31	6	0	0	1	0	0	0	2	12
III-4	50	25	8	2	0	5	2	0	0	7	1
III-5	56	31	4	1	0	2	0	0	0	4	2
IV-1	50	20	5	9	0	9	1	0	0	1	5
IV-2	62	15	6	8	0	5	1	1	0	0	2
IV-3	50	22	11	4	2	3	1	0	0	3	3
IV-4	58	18	7	4	0	3	1	0	0	4	6
IV-5	40	19	16	9	0	2	0	1	0	2	11
IV-6	40	18	16	20	3	0	0	2	0	0	2
IV-7	34	9	5	45	0	4	0	0	0	2	1
V-1	29	29	25	2	4	2	0	0	0	0	9
V-2	15	33	0	4	28	0	6	1	1	1	11
V-3	33	15	29	3	1	5	2	1	0	3	8
V-4	27	27	30	10	0	4	1	0	0	1	0
V-5	33	24	14	5	5	0	2	3	4	4	6

B = Bronzita, Ho = Hornblenda, A-T = Actinolita-Tremolita, Ma = Magnetita, Mi = Mica, E = Epidota, He = Hematita, Z = Zircón, T = Turmalina, AP = Apatita, Div = Otros minerales.

pero a pesar de ello se filtró igual que las demás muestras, el cual dejó un residuo de sílice mínimo de unos 0.5 g, y el resto de la solución no presentó color ni para el Titanio ni para el Fe. Seguramente sólo fendrán material carbonatado de Ca, Na y K. Esto explica en parte su color blanco homogéneo y su gran finura, así también su ligereza.

d) Comparación de los resultados y relación que guardan entre sí las distintas regiones estudiadas.

El conjunto de muestras de mar correspondientes a Puerto Vallarta, fué clasificado en base a su composición aproximada, tomada en base al análisis de una muestra (14) considerada estandard en su composición, además de observarse que las demás deben tener una composición similar en ciertos rangos. Esta composición se compara con una arena cualquiera de las determinadas por Clarke, para observar si sigue los análisis propios de ellas:

Muestra + (14) + %	Clarke
SiO ₂ 64.42	67.62
TiO ₂ 0.09	0.48
Al ₂ O ₃ 1.89	13.63
Fe ₂ O ₃ 4.08	4.52
P ₂ O ₅ 0.08	0.08
Otros 28.24	13.67

Con la anterior referencia se observa que en los dos ca-

sos, el promedio de sílice es muy cercano, y similar también al promedio general terrestre. El promedio de Titanio es muy diferente, aunque el conjunto de muestras presenta mayor %; es común entonces encontrar este porcentaje, ya que es difícil que exista más de un 0.25% de TiO_2 . La alúmina es la representante de la mayor diferencia en valores, lo cual demuestra que se encuentran variaciones grandes en su determinación dependiendo el lugar; aparte de eso, el análisis en general, muestra que la playa muestreada es de composición similar a una arena común con contenido alto de alúmina.

Los anteriores resultados muestran que la probabilidad de no encontrar nada de Titanio en las playas es realmente grande, a pesar de ser de los más abundantes elementos, pero supeditado a presentarse sólo en regiones de geología particular, de origen ígneo reciente.

Las muestras procedentes de Quintana Roo, son representativas de terrenos caracterizados por rocas altamente carbonatadas, lo cual se muestra al comparar su composición con la de una roca característica carbonatada de cualquier región:

Muestra 24	%	Roca Carbonatada
SiO_2	0.67	0.50
TiO_2	0.00	trazas
Al_2O_3	0.03	trazas
Fe_2O_3	7.68	3.50
P_2O_3	0.03	0.01

T A B L A A

RELACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANALISIS REALIZADOS .

Muestra		% SiO ₂	% TiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₃ O ₄	% P ₂ O ₅	% R ₂ O ₃
1	P.V.	64.81	0.09				
2	P.V.	65.11	0.10				
3	P.V.	69.17	0.20				
4	P.V.	68.37	0.09				
5	P.V.	66.78	0.29	9.07
6	P.V.	56.04	0.20	6.14
8	P.V.	62.99	0.09				
9	P.V.	62.81	0.08				
10	P.V.	64.46	0.95	8.62
11	P.V.	66.38	0.07				
12	P.V.	60.91	0.15				
13	P.V.	69.09	0.00				
14	P.V.	64.62	0.09		4.08		2.57
15	P.V.	69.69	0.05	7.46
17	P.V.						
18	P.V.	68.67	0.07				
19	P.V.	69.21	0.00				
20	P.V.	64.01	0.05				
21	P.V.	67.78	0.35				
22	MAN.	39.67	4.50		22.75		11.96
23	C.C.	00.50	0.00				
24	c.c.	00.50	0.00				

P.V.=Puerto Vallarta MAN.= Manzanillo C.C.=Can Cun c.c.=Isla Muj.

La estructura sedimentaria de esta muestra es claro, ya que el contenido de carbonatos puede llegar hasta 92%.

La muestra 22 procedente de Manzanillo, sale de todas las consideraciones anteriores, y requeriría compararse con un mineral de hierro, ya que sus numeros tan elevados denotan un yacimiento, lo cual hace necesario un estudio más profundo y particular. Basta recordar que el promedio de Ti encontrado en sus minerales es de 1.5%, mientras que la muestra presenta 2.7% como Titanio.

Tenemos finalmente, que las tres regiones estudiadas -- presentan con gran aproximación las composiciones dadas en principio en base a los elementos que presentan regiones de cierta estructura geológica. Por desgracia la playa de Vallarta presentó un % de TiO_2 menor al esperado, aunque tiene el característico de las arenizas, determinado por Clarke, y en ciertos sectores lo superó ampliamente.

C O N C L U S I O N E S

Como mencionamos antes, los contenidos de Titanio en una playa son menores de los esperados, aunque el contenido de casi 1% de un sector de ella, hace factible una eventual explotación una vez desarrollado un método adecuado a estos casos. Por otra parte, el hecho de que el promedio de TiO_2 en el área de Vallarta sea similar al de la generalidad de arenas, promueve la idea de que el pronóstico de localidades ricas en minerales de Titanio puede desarrollarse bastante más utilizando los medios de exploración a que se hace mención en el capítulo respectivo (II).

Por lo demás, en base a la serie de cambios que se generaron en el transcurso de la realización de esta Tesis, quedamos satisfechos en principio con el resultado de ella, --- pues parece que toca todos los ámbitos que en este trabajo se trataba de mostrar. Sucede sin embargo casisiempre, el hecho de que un estudio de este alcance plantea muchas interrogantes. Por ejemplo, aparece la pregunta de cual será la composición de otra playa más alejada pero con similar característica geológica que la de Vallarta, o de Manzanillo; o bien cual será la composición de las playas en general de todo México. Desgraciadamente, esto representa trabajo para varios años y grandes gastos, que una sola persona no puede realizar, por lo que tal vez no sea mala idea de promover una serie de tesis en las cuales se determine la composición

analítica de varias regiones del País, que puedan ser beneficiadas en un momento dado. Por lo pronto, con este trabajo y el de mi Asesor, respecto a Zirconio, existe ya un antecedente en cuanto a la existencia de ambos elementos en las costas del centro de la República; y si eso se logró -- con el trabajo de solo dos personas, que no podrá lograrse en base a un trabajo de equipo?

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

HANDBOOK OF THE ENGINEERING SCIENCES

TREATISE ON INORGANIC CHEMISTRY

H. Remy

TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS

J. Everhart

RARE METALS HANDBOOK

C. Hampel

THE FORMATION OF MINERAL DEPOSITS

Lindgren

MINERAL DEPOSITS

E. Batemann

TRATADO DE MINERALOGIA

E. S. Dana

MINAS Y RECURSOS MINERALES

S.P.N. Cons. de Rec.Nat. no Ren.

LOS RECURSOS MINERALES DE MEXICO. METALICOS

Cons. de Rec. Nat. no Ren. 1969

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA (1976)

GEOPHYSICS, Vol. 42 No. 3 (April 1973)

Graham R. Hunt

Spectral Signatures of Particulate Minerals

NATIONAL GEOGRAPHIC. September 1973

The Mysteries of the Moon. Kenneth Weaver

PRINCIPLES OF APPLIED GEOPHYSICS

D. S. Parasnis

INDUSTRIAS DE PROCESO QUIMICO

R. Norris Shreve (1954)

MINERALOGIA, PETROGRAFIA Y GEOLOGIA

Jorge Vidal

ELEMENTOS DE GEOLOGIA

Leopoldo Salazar S.

PROGRAMACION FORTRAN
Forsythe and Keenan

EL MUNDO DE LOS CRISTALES
Vicenzo de Michele

ELEMENTS OF GEOCHEMISTRY
Yasuo Miyake

ROCKS AND MINERAL ANALYSIS ✓
Maxwell, J. Alfred

REVISTA # 2 DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA
Estudio de la Bahía de Santiago. UNAM 1978

ANALISIS QUIMICO DE ROCAS Y MINERALES ✓
Alberto Obregón D.

QUIMICA ANALITICA DEL TITANIO
TESIS (1973) Ma. del Pilar Guitart C.

ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL TERRENO MEDIANTE EL USO DE SENSO-
RES REMOTOS. TESIS (1971) Marco A. Machado G. ✓

FAR INFRARED SPECTRA OF SOLIDS
Symposium of Thermal Radiation of Solids. NASA
J.R. Aronson