

ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE LA MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ZIRCÓN E ILMENITA MEDIANTE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

N. G. Mendoza Duarte^{a*}, C. E. Barrios Navarro^a, C. Urbina de Navarro^b

^a Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas-Venezuela.

^b Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Mitsuo Ogura”. Caracas-Venezuela.

*Autor de correspondencia, E-mail: nesmarymd@gmail.com

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

RESUMEN

El zircón y la ilmenita son minerales pesados que proporcionan información sobre la evolución geoquímica de diferentes ambientes, y también son usados para la prospección y exploración de recursos minerales. Por lo tanto, este estudio busca investigar los efectos morfológicos, químicos y texturales que tienen lugar en ambientes de drenajes ácidos de mina, lluvia ácida, ambiente carbonático y condiciones extremas, seleccionando para ello, cristales con caras bien definidas y simulando los escenarios de pH que estos presentan. Para cada condición estudiada los cristales se observaron con lupa binocular y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), realizando el análisis químico mediante Rayos X característicos. En los resultados obtenidos, el zircón presentó mayor alteración textural, morfológica y química en condiciones de pH básico, obteniendo disminución del área, variaciones de la relación Si/Zr y enriquecimiento relativo de elementos tierras raras, Ca, Al y Fe. La ilmenita presentó sus mayores cambios en las condiciones de pH más ácido, produciéndose en ellas precipitados, áreas significativamente menores en pH ácido extremo, enriquecimiento relativo de Cu, Ti y, por otra parte, una evolución de fases químicas a medida que disminuye el pH.

Palabras claves: Zircón, ilmenita, pH, temperatura, mineralogía química.

STUDY OF THE EFFECT OF PH ON THE MORPHOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF ZIRCON AND ILMENITE USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

ABSTRACT

Zircon and ilmenite are heavy minerals that provide information about the geochemical evolution of different environments, and are also used in prospecting and exploration of mineral deposits. Therefore, this study aims to investigate the morphological, chemical and textural effects that take place in environments of acid mine drainage, acid rain, carbonatic environment and extreme conditions, after selecting crystals with well-defined faces and simulating the pH scenarios that characterize them. For each condition studied, the crystals were observed with a binocular loupe and a Scanning Electron Microscope (SEM), performing the chemical analysis using characteristic X-rays. Results obtained in this study indicate that zircon has greater textural, morphological and chemical alteration under basic pH conditions, obtaining a decrease in area, variations in the Si/Zr ratio and relative enrichment of rare earth elements, Ca, Al and Fe. Ilmenite presented its greatest changes in the most acidic pH conditions, producing precipitates, significantly smaller areas in extreme acidic pH, relative enrichment of Cu, Ti and, on the other hand, an evolution of chemical phases as the pH decreases.

Keywords: Zircon; ilmenite; pH; temperature; chemical mineralogy.

INTRODUCCIÓN

En ambientes sedimentarios, los minerales están constantemente expuestos a la meteorización, el grado en el que esta ocurra depende de diversos factores, entre

ellos el pH del agua. La disolución no sólo afecta a minerales inestables, también puede afectar a minerales tan resistentes como el zircón, que suele ser considerado como ultraestable [1]. La velocidad con la cual ocurre la disolución contribuye al desarrollo de la porosidad,

fertilidad del suelo, transporte y secuestro de contaminantes y CO₂, ciclos de elementos, formación de depósitos minerales, entre otros [2].

La definición de minerales pesados es operacional, y se refiere a todos aquellos minerales con densidades que exceden la densidad de los líquidos utilizados para separarlos, algunos de los más comunes son el bromoformo, (densidad de 2,89 g/mL) y politungstato, (2,90 g/mL) [3]. Los minerales utilizados en este estudio son considerados pesados. El zircón (ZrSiO₄) y la ilmenita (FeTiO₃) son accesorios en rocas ígneas y metamórficas, el último mineral a diferencia del primero es opaco y utilizado en conjunto con algunos de sus productos de alteración (leucoxeno y rutilo) como materia prima para la extracción de titanio, y por ello es de valor comercial [4]. Por otra parte, el zircón, debido a su elevada estabilidad conserva por un mayor rango de tiempo información sobre la génesis de las rocas y los procesos que tuvieron lugar luego de ella, incluso luego de que sean expuestas a la superficie [2]. Los cambios morfológicos que ocurren en estos minerales varían según su estructura cristalina, meteorización, erosión y transporte, teniendo también cambios en textura, que expresan las características superficiales y varían a macroescala y microescala [5, 6, 7].

Estudios previos han contribuido en la investigación de fenómenos asociados a la disolución de minerales para la predicción cualitativa y cuantitativa de la evolución geoquímica de diferentes condiciones ambientales. Sin embargo, se ha discriminado el uso del zircón por su elevada estabilidad, al igual que la ilmenita por su naturaleza opaca. En su lugar, se ha hecho un mayor énfasis en su uso para estudios de proveniencia y geocronología [8, 9, 10]. Por ello, esta investigación tiene como objetivo estudiar los efectos de la simulación del pH de ambientes carbonáticos, controlados por CO₂, drenajes ácidos de minas, y condiciones de elevada acidez o basicidad, sobre la morfología y composición

química del zircón e ilmenita mediante la Microscopía Electrónica de Barrido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron muestras de suelo para seleccionar minerales que tuvieran la menor alteración posible, ya que en este tipo de muestras no ocurre alteración por erosión y transporte. En ellas se realizó un pre-tratamiento que constó de una separación granulométrica, por líquidos densos y magnética. La separación granulométrica previa tuvo lugar por medio del tamizado, utilizando fracciones entre 40 y 60 mallas (0,42 y 0,25 mm). En la separación de minerales pesados mediante líquidos densos se empleó el bromoformo, para separar minerales con densidades mayores a 2,89 g/mL. La separación por susceptibilidad magnética se realizó utilizando el Isodinámico de Frantz, seleccionando la fracción de 0,4 amperes para obtener los cristales de ilmenita que tuvieran la menor alteración y, por otro lado, se utilizó la fracción de minerales no magnéticos, donde estarían contenidos los zircons [11].

Selección de minerales

Este proceso se llevó a cabo mediante una lupa binocular de marca Leica Mz 125, utilizando luz transmitida. Se identificaron propiedades de los minerales tales como hábito, brillo, fractura y color, según lo descrito por la bibliografía [12-15], y se seleccionaron manualmente cristales euhedrales, utilizando diafragma abierto para los zircons, y diafragma cerrado para las ilmenitas para así tener una mejor observación de sus propiedades físicas dada su naturaleza opaca.

Exposición a soluciones de pH característicos de ambientes de interés

Se prepararon soluciones que representen cada ambiente de interés, los drenajes ácidos de minas fueron representados por una solución de pH 2,4 preparada con HCl y KCl, este último se empleó para mantener

condiciones salinas y para tener en cuenta la formación de posibles nuevas fases, ya que en este tipo de ambientes precipitan nuevos minerales que tienen en su composición elementos que previamente se encontraban en solución [16]. El ambiente de lluvia ácida se representó con una solución amortiguadora de pH 5,5 compuesta de $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, igualmente el ambiente carbonático se representó con una solución amortiguadora preparada con H_3BO_3 y NaOH para obtener un buffer $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_3\text{BO}_3$ con un pH de 8,3.

Una vez preparadas las soluciones y separados los minerales, se expusieron los cristales a cada una de las soluciones en viales separados, cerrados y a temperatura ambiente. Todos los minerales se mantuvieron en las soluciones por 31 días con agitación diaria y posteriormente se separaron de ellas por decantación y se secaron en una estufa.

Exposición a condiciones extremas

Para observar los cambios que podían tener los minerales de interés en condiciones de mayor acidez o basicidad, se expusieron los zircones a una solución de NaOH 2,5M (equivalente a pH 14), ya que en estas condiciones la disolución debería aumentar, viéndose más afectada por bases fuertes [17]. Las ilmenitas se expusieron a una solución de HCl 2,5M (equivalente a pH 1), debido a que en estudios previos se habían logrado obtener cambios químicos en esta misma condición de acidez [18]. Ambos viales estuvieron por 3 horas en baño maría a 90°C, ya que en ellos la temperatura es un factor que controla el grado de alteración [18, 19].

Observación y análisis químico

Una vez que los minerales estuvieron secos, se observaron utilizando lupa binocular, para revisar si a esta escala se percibía alguna diferencia morfológica con respecto a los minerales que se escogieron inicialmente y no se expusieron a soluciones. Posteriormente se observó su morfología y textura con un Microscopio Electrónico

de Barrido, marca JEOL-JSM-6390, mediante la señal obtenida a través de electrones secundarios. El análisis químico se realizó utilizando la señal de Rayos X característicos mediante un detector del tipo EDX.

Análisis estadístico

Se compararon las imágenes obtenidas a través de los electrones secundarios de los cristales que no fueron expuestos a soluciones, con los que fueron tratados con soluciones de los ambientes de interés. Igualmente, estas se compararon con las imágenes de los minerales que se sometieron a las condiciones de mayor acidez y basicidad. Esto se llevó a cabo mediante el cálculo del área de todos los cristales, utilizando el programa ImageJ. Aunado a ello, con estas imágenes se clasificó la etapa de meteorización en la que se encontraron los minerales expuestos a las diferentes soluciones, tomando en cuenta la clasificación para minerales pesados en análisis óptico [1].

Por otra parte, se realizó una comparación de la composición química de todas las condiciones a partir de los resultados obtenidos mediante MEB-EDX usando Rayos X característicos. En el caso de los zircones se observaron los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, y se estableció la relación Si/Zr para notar posibles enriquecimientos relativos de zirconio. Para la ilmenita también se identificaron los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, y se empleó la relación de Frost para reconocer fases del producto de alteración de la ilmenita, donde valores menores a 0,5 son característicos de la ilmenita, valores entre 0,5-0,7 de pseudorutilo, resultados entre 0,7-0,9 del leucóxeno, y valores mayores a 0,9 indican la presencia de rutilo o anatasa [20].

Para obtener un resultado cuantitativo de las comparaciones entre las diferentes condiciones estudiadas se empleó la prueba de *t* de student, ya que para todos los casos se utilizaron menos de 30 cristales. Las pruebas se realizaron de dos colas con un intervalo

de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$), en ellas, la hipótesis nula correspondió a medias iguales ($H_0: \mu_1 = \mu_2$), y su rechazo conduciría a que se cumpla la hipótesis alternativa, la cual consiste en que las medias sean significativamente diferentes ($H_1: \mu_1 \neq \mu_2$). Para rechazar la hipótesis nula (H_0) es necesario que el valor de P sea menor al nivel de significancia (α) [21]. La obtención de los resultados gráficos y estadísticos se realizó utilizando las herramientas de Microsoft Excel y programación en Python 3.8.5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de zircons no expuestos a soluciones

Morfológicamente, los cristales fueron euhedrales, teniendo caras bien definidas, y pudiéndose observar con claridad sus prismas y bipirámides (Fig. 1). Al detallar en ellos, se apreciaron caras lisas que contenían irregularidades, estas estaban representadas por fases diferentes dispuestas en forma de capas rugosas sobre las caras (Fig. 2). Esto se observó para varios cristales, pero las capas rugosas se presentaron en diferentes extensiones entre ellos.

Se realizó el análisis químico de las irregularidades anteriormente descritas, y se obtuvo que están compuestas por Si, Al, O y Fe, siendo el Si y Fe los elementos que presentaron mayores variaciones. El Fe tuvo las concentraciones más altas cuando el Si contaba con concentraciones muy bajas y viceversa, teniendo un mínimo de Si de 2,62% mientras el Fe tenía una concentración de 47,4%. De esta manera, se observó que ambos elementos no compartían la misma fase, y teniendo en cuenta el resto de la composición, las irregularidades que se encontraron en la superficie de los zircons corresponden a arcillas y óxidos de hierro, que precipitaron como minerales neoformados en el suelo a partir de minerales primarios que fueron afectados por la meteorización.

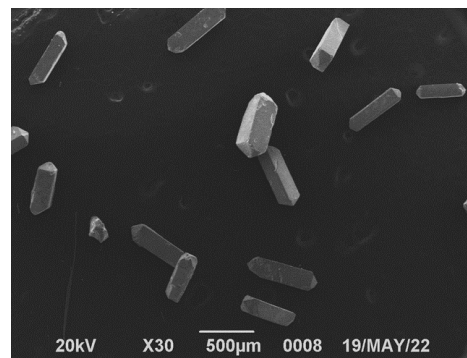


Fig. 1. Imagen de electrones secundarios de zircons no expuestos a soluciones.

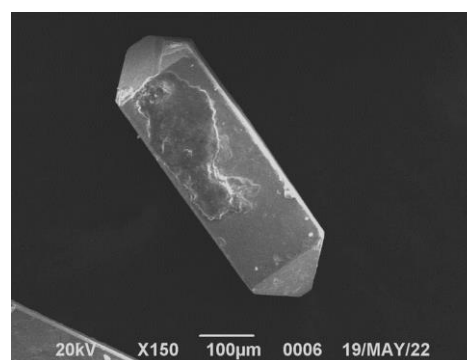


Fig. 2. Capas irregulares sobre caras de zircons no expuestos a soluciones.

Al realizar el análisis químico de las caras de los zircons en zonas sin irregularidades, se obtuvo que los elementos que se encontraban en mayores concentraciones eran el Si, Zr y O, dado que estos son los elementos que principalmente componen al mineral, fueron los que se tomaron en cuenta para realizar la estadística descriptiva (Tabla 1). Sin embargo, es importante destacar que en algunos cristales se encontraron otros elementos en concentraciones mayoritarias, este fue el caso del Fe, Ca y Al, que tuvieron concentraciones entre 1% y 2%. Estos son elementos que se concentran en las zonas más débiles del cristal cuando ocurre la meteorización de minerales de menor estabilidad [22]. Adicionalmente, en varios cristales se obtuvieron concentraciones de casi 5% de Hf, debido a la sustitución en lugar del Zr en la estructura cristalina durante su formación.

Tabla 1. Estadística descriptiva de la composición de zircones no expuestos a soluciones.

Estadísticos	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Si/Zr
Media	33,7	12,5	51,5	0,242
Desviación estándar	2,6	1,9	1,6	0,039
Varianza	6,8	3,9	2,7	0,002
Mínimo	30,3	10,3	48,9	0,200
Mediana	34,8	13,3	51,6	0,255
Máximo	36,9	14,5	53,5	0,282

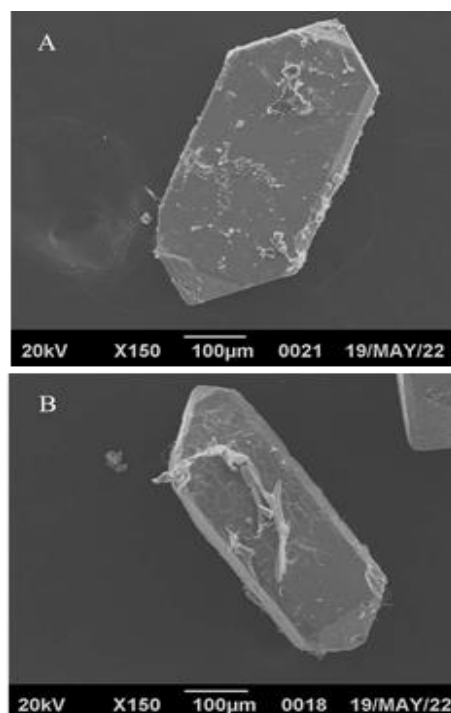
La presencia de hafnio en los cristales produjo un comportamiento diferente en la relación Si/Zr, teniendo los menores valores de todos los cristales analizados, de esta manera, ellos presentaron un aumento relativo de las concentraciones de Zr. Esto podría ocurrir porque las sustituciones Hf-Zr son estables a altas presiones y temperaturas, y una vez alcanzadas las condiciones de la superficie terrestre, estos cristales se alteran con mayor facilidad [23].

Caracterización de zircones expuestos a pH de ambientes de interés

Los cristales expuestos a pH 2,4 contaron con la misma apariencia que los zircones no expuestos a soluciones. Sus caras, bordes y vértices no sufrieron alteraciones, pero en esta condición se pudo observar un precipitado que en algunos casos se presentó de forma irregular (Fig. 3A), y en otros en forma de fibras más alargadas (Fig. 3B). En las imágenes también se aprecia que ya no se encuentran presentes las arcillas y óxidos de hierro que tuvieron lugar como minerales neoformados en los zircones no tratados con soluciones.

Al realizar el análisis químico del precipitado, se obtuvo que los elementos que se encontraron presentes en todos los análisis fueron el O, Si, Cl, K. Además de ellos, en algunos cristales se obtuvo Zr, Al y Fe. De esta manera, el precipitado se conformó a partir de elementos que componen al zircón, elementos que se encontraban en la

superficie del mineral formando minerales neoformados, e iones que se encontraban en solución (K y Cl). Es importante destacar que la presencia de Zr en zonas del precipitado indica que hubo alteración química, pero esta no fue lo suficientemente intensa para dejar cambios en la textura del mineral. La alteración pudo haber ocurrido debido a que en esta condición de pH la especie ZrO^{2+} presenta una mayor actividad [19].

**Fig. 3.** Precipitado presentado sobre los zircons expuestos a pH de drenajes ácidos de mina.

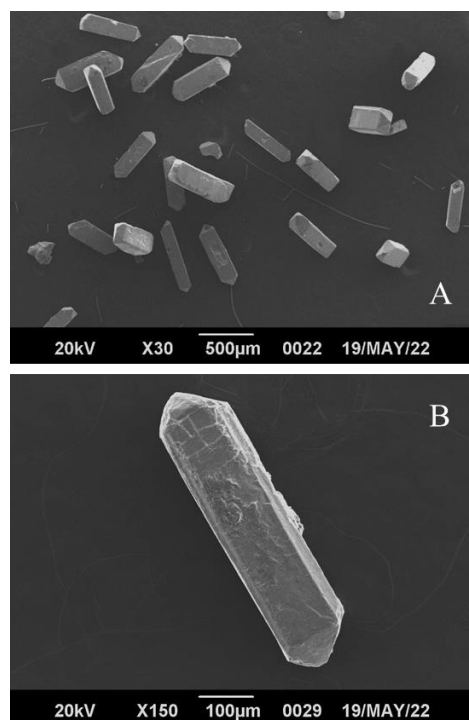
Por otra parte, se analizó la composición química de los zircones en zonas de los cristales que no presentaron precipitado. Para todos los casos se detectó Zr, Si y O, por lo cual la estadística descriptiva se calculó en base a ellos (Tabla 2), pero al igual que el caso de los zircones que no se expusieron a soluciones, hubo presencia de Ca, Fe, Al en concentraciones entre 1% y 2%.

Tabla 2. Estadística descriptiva de la composición de zircones expuestos a pH de drenajes ácidos de mina.

Estadísticos	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Si/Zr
Media	36,2	12,2	50,2	0,243
Desviación estándar	3,9	1,4	4,3	0,034
Varianza	14,8	1,9	18,3	0,001
Mínimo	32,3	9,8	44,3	0,200
Mediana	36,3	12,3	49,5	0,252
Máximo	39,9	13,8	56,2	0,284

En los resultados obtenidos, los estadísticos de tendencia central son bastante similares a los expuestos en la Tabla 1, por lo que la composición de estos zircones no tuvo cambios significativos en general, pero el aumento de la desviación puede deberse a la posible producción de ZrO^{2+} y a las interacciones ocurridas en la superficie del mineral.

Los zircones expuestos a pH 5,5 tuvieron caras bien definidas y no tuvieron variaciones morfológicas (Fig. 4A), pero tienen pocas irregularidades en la superficie algo similares a las anteriormente vistas en los zircones que no fueron tratados con soluciones (Fig. 4B). En el análisis químico de estas zonas irregulares, los elementos presentes fueron O, Si, Zr, Fe y Al, de ellos el elemento que presenta mayor variación es el zirconio, que tuvo concentraciones entre 6,7% y 18,7%, por otra parte el Si y Fe presentaron las mismas tendencias que en las irregularidades de los zircones no tratados con soluciones, esto indica que las arcillas y óxidos de hierro se encontraban presentes, pero la detección del zirconio y la variación en su composición puede indicar que los minerales neoformados tuvieron disolución parcial. Al analizar la composición de los cristales, se obtuvo que son bastante similares a los zircones no expuestos a soluciones. Por otra parte, hubo algunos cristales en los cuales se obtuvo la presencia de Al (1,4% y 1,5%) y Fe (1,0%).

**Fig. 4.** Zircones expuestos a pH de lluvia ácida.

En los zircones tratados con pH 8,3 se pudieron apreciar cambios incluso con lupa binocular, observando residuos con bordes redondeados de aproximadamente un tercio de la longitud de los zircones (Fig. 5A). Al observar los cristales mediante el Microscopio Electrónico de Barrido, se pudo detallar que los residuos previamente descritos son fragmentos de zircones que tuvieron importantes cambios en morfología y textura (Fig 5B).

Al observar los cristales que se encontraban completos individualmente, se aprecia que ellos presentaron diferentes intensidades en la alteración. En la figura 6A se observan uno de los cristales más alterados, donde las aristas y caras son las partes en las cuales se formaron agujeros y rugosidades. Por otro lado, en la figura 6B se observa que hubo poca alteración en las aristas y uno de los vértices. Todo esto indica que el proceso de alteración de los zircones bajo estas condiciones de pH no ocurre de manera uniforme en todos los cristales.

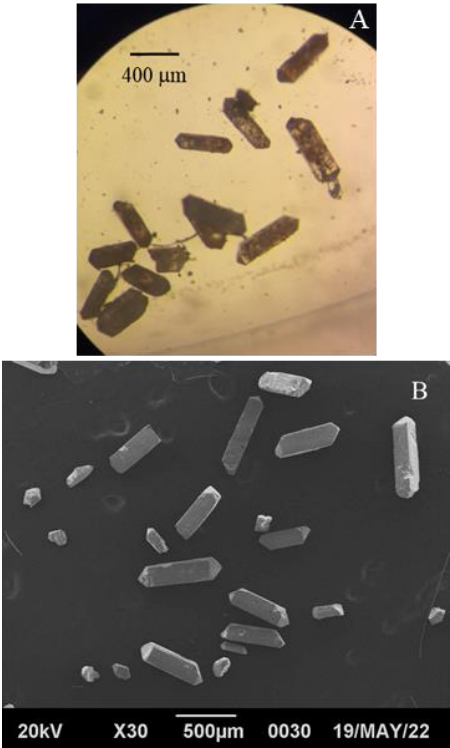


Fig. 5. Zircones expuestos a pH de ambiente carbonático. Imágenes de lupa binocular (5A) y MEB (5B).

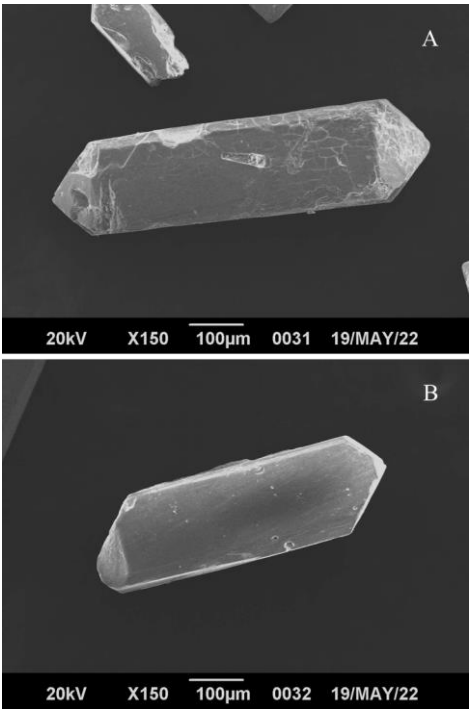


Fig. 6. Alteraciones en los cristales expuestos a pH 8,3.

Se realizó el análisis químico en los cristales y se obtuvo la estadística descriptiva que se muestra en la tabla 3, en ella se observa que las condiciones de ambientes carbonáticos son las que presentan una mayor desviación de la relación Si/Zr, confirmando que la alteración ocurrida no se llevó a cabo uniformemente en todos los cristales, por ello también se observa en la figura 7 que hay dos tendencias en las concentraciones de Si y Zr. Las diferencias en textura y composición pudieron haber tenido lugar debido a que en pH básico existe un aumento en la actividad de la especie acuosa HZrO_3^- [19].

Tabla 3. Estadística descriptiva de la composición de zircones expuestos a pH de ambiente carbonático.

Estadísticos	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Si/Zr
Media	35,2	12,3	50,2	0,246
Desviación estándar	1,9	1,9	2,4	0,045
Varianza	3,4	3,5	5,8	0,002
Mínimo	32,9	9,6	46,9	0,179
Mediana	34,7	13,2	50,2	0,264
Máximo	37,9	14,0	53,8	0,292

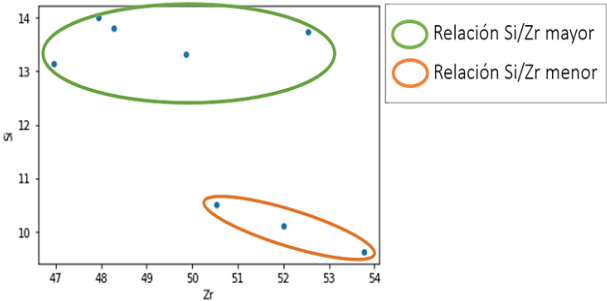


Fig. 7. Relación Zr vs. Si de zircones expuestos a pH de ambientes carbonáticos.

Por otra parte, se analizaron los fragmentos de zircones, estos se destacaron por tener altas concentraciones de Fe y Al en comparación con el resto de los análisis, alcanzando hasta 11,4% de Fe y 20,4% de Al. Esto pudo haber ocurrido debido a que en las zonas donde ocurren las mayores alteraciones existe un aumento relativo de estos elementos por la disolución que se presenta en el

mineral, y a la acumulación previa de estos elementos por la introducción de fluidos durante su formación o durante la meteorización de minerales de menor estabilidad [22, 24].

Caracterización de zircones expuestos a condiciones extremas

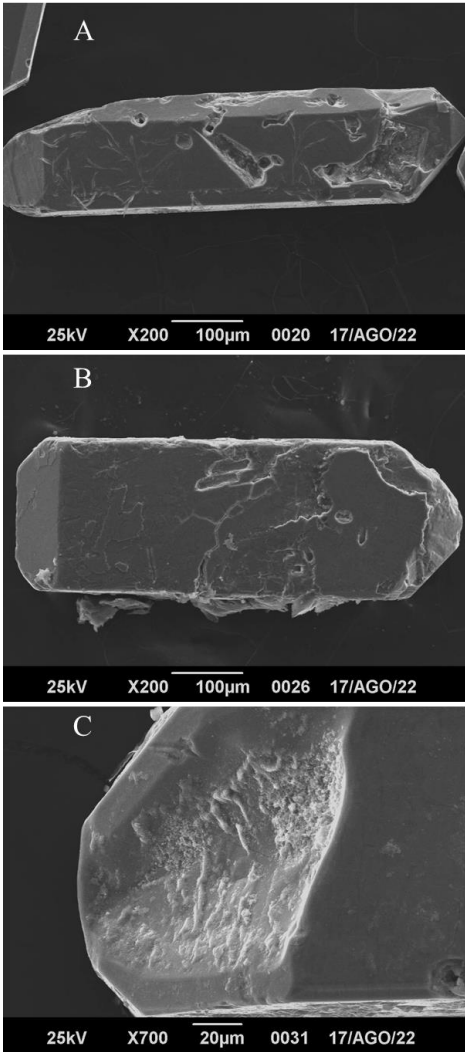


Fig. 8. Zircones expuestos a condiciones extremas.

Se observó que estos tuvieron cambios en morfología, ya que sus bipirámides estuvieron redondeadas, y en otras ocasiones no se distinguían. En todos los cristales hubo variaciones texturales expresadas como marcas de corrosión, incluso en varios de ellos se apreciaron

agujeros en sus caras, como se observa en la figura 8A, o como se muestra en la figura 8B, las caras tenían textura de apariencia escamosa. Por otra parte, en varios cristales se observó una nueva fase amorfa en zonas donde había considerables zonas de desgaste, como se observa en la figura 8C.

La estadística descriptiva del análisis químico realizado a los cristales se muestra en la Tabla 4, en esta se observa que se presentan altas desviaciones, con excepción del Si. Es importante resaltar que la composición obtenida es similar a la de los zircones que no se trataron con soluciones, de esta manera puede observarse que no hubo aumento relativo de la concentración ningún elemento, pero en esta ocasión se tuvo un cambio en el comportamiento de la relación Si/Zr, siendo esta la condición que tiene los menores valores de dispersión para dicha relación, e incluso la media y mediana presentan los mismos valores, lo que indica que las condiciones a las que estos zircones fueron expuestos provocaron que la relación Si/Zr tuviera mayor homogeneidad que en el resto de los casos.

Tabla 4. Estadística descriptiva de la composición de zircones expuestos a pH 14 y 90°C.

Estadísticos	O (%)	Si (%)	Zr (%)	Si/Zr
Media	33,4	13,2	51,4	0,256
Desviación estándar	4,8	1,1	3,9	0,016
Varianza	23,3	1,3	14,8	$0,256 \cdot 10^{-3}$
Mínimo	26,0	11,5	43,9	0,228
Mediana	32,7	13,5	52,1	0,256
Máximo	43,4	14,4	57,7	0,276

Los cambios en textura y morfología son una expresión en las características físicas debido a los cambios químicos que tuvieron lugar en estas condiciones. Mientras mayor es el pH, aumenta la actividad de los

iones HZrO_3^- y H_3SiO_4^- [19, 25], y la temperatura provoca un aumento de la velocidad de disolución [19]. Además de los elementos reportados en la tabla, en la mayoría de los cristales se detectó Ca y Fe, estando el primero entre 0,8 - 3,3%, y el segundo entre 0,7% - 1,5%. En uno de los surcos analizados se detectaron concentraciones mayoritarias se La y Ce, 7,6% y 12,0% respectivamente. De esta manera pudo observarse que con altos niveles de alteración se detectaron con más frecuencia los elementos que se acumulan en el zircón por la meteorización de otros minerales, o que tuvieron lugar en los cristales durante su proceso de formación. Se analizaron las nuevas fases obtenidas en zonas de amplia alteración, como la mostrada en la figura 8C. En éstas se obtuvo que la fase corresponde a óxidos de hierro. Un estudio previo explica que los elementos que se acumulan en fracturas y bordes de zonaciones como consecuencia de la meteorización de otros minerales de menor estabilidad y la percolación de fluidos durante episodios de formación del zircón, pueden presentar cambios si son sensibles a variaciones de las condiciones de Eh-pH, por lo tanto un elemento como el hierro, que pudo haber sido inmovilizado en el zircón, al experimentar condiciones oxidantes por la alteración del mineral puede causar su precipitación como una nueva fase de óxido de hierro [22].

Comparación de zirrones estudiados en todas las condiciones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se observaron los cambios existentes en la composición elemental de los zirrones, teniendo que la condición de lluvia ácida fue la que presentó menos cambios con respecto a los zirrones que no se expusieron a soluciones. Sin embargo, es necesario realizar una mejor comparación de las relaciones Si/Zr debido a que los estadísticos son bastante similares, como se observa en la figura 9, por otra parte, en esta también se resalta la uniformidad de la relación de estos elementos en los

cristales expuestos a condiciones extremas. Para confirmar estas tendencias y la del resto de las condiciones, en la tabla 5 se muestran los resultados de las pruebas de *t* de Student, que se realizaron comparando los granos que no se expusieron a soluciones con el resto de las condiciones

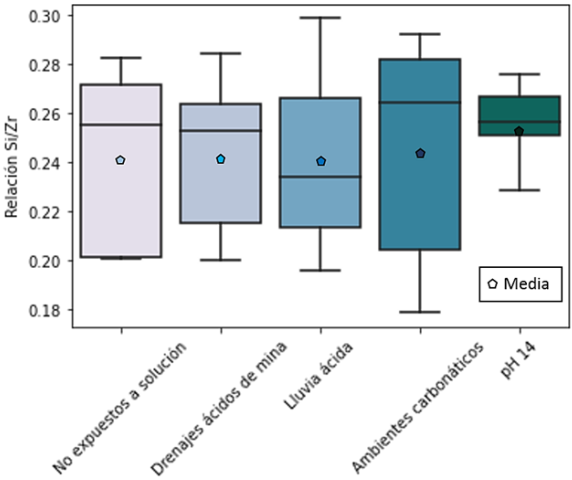


Fig. 9. Diagramas de cajas y bigotes de relación Si/Zr en todas las condiciones

Tabla 5. Resultados de la prueba *t* de Student de la relación Si/Zr en todas las condiciones. NES= No expuestos a soluciones. DAM= Drenajes ácidos de mina. LLA= Lluvia ácida. C= Ambiente carbonático. 14= pH 14 y 90°C.

Resultados e hipótesis	Drenajes ácidos de mina	Lluvia ácida	Ambiente carbonático	pH 14 y 90°C
Valor α	0,05	0,05	0,05	0,05
Valor P	0,96	0,96	0,88	0,47
Hipótesis nula	$H_0:$ $\mu_{NES} = \mu_{DAM}$	$H_0:$ $\mu_{NES} = \mu_{LLA}$	$H_0:$ $\mu_{NES} = \mu_C$	$H_0:$ $\mu_{NES} = \mu_{14}$
Hipótesis alternativa	$H_1:$ $\mu_{NES} \neq \mu_{DAM}$	$H_1:$ $\mu_{NES} \neq \mu_{LLA}$	$H_1:$ $\mu_{NES} \neq \mu_C$	$H_1:$ $\mu_{NES} \neq \mu_{14}$

Dados los resultados de la tabla 5, en ninguno de los casos se rechaza la hipótesis nula. De esta manera, en general no hubo cambio en el promedio de la relación Si/Zr y por lo tanto tampoco un enriquecimiento de Zr;

sin embargo, el valor de P en la comparación entre los zircones no expuestos a soluciones y los de pH 14, indica que esta condición de alta basicidad es la que está más cerca de obtener una media diferente, por lo que es posible que, con un mayor tiempo de exposición a la solución, la relación Si/Zr continúe variando.

La variación composicional de los zircones con el pH igualmente se vio reflejada en la textura y morfología de los cristales, en la Figura 10 se observa el contraste entre cristales no tratados con soluciones y cristales expuestos a soluciones de pH básico. Por otra parte, las imágenes de electrones secundarios obtenidas en todas las condiciones, permiten asignar en cuál etapa de meteorización cualitativa se encuentran los zircones según la clasificación de Andò [1]. Obteniendo que las condiciones de drenajes ácidos de mina y lluvia ácida están caracterizadas por tener etapas sin alteración, mientras que la de ambiente carbonático tuvo una etapa de corrosión, y la de pH 14 desarrollo de poros.

Por otra parte, a partir de las imágenes de electrones secundarios también se encontraron cambios en el área de los zircones en diferentes condiciones, la estadística descriptiva de todas ellas se encuentra en la tabla 6, al igual que en la Figura 11 se observa el diagrama de cajas y bigotes de las mismas. De esta manera, se aprecia que las áreas de los zircones no expuestos a soluciones, los sometidos a pH de drenajes ácidos de mina y lluvia ácida son muy similares, esto se relaciona con sus características químicas, texturales y morfológicas, ya que en las condiciones de drenajes ácidos de mina y lluvia ácida no hubo cambios significativos. Esto se comprueba cuantitativamente con la prueba de *t* de Student realizada, de la cual se tienen los resultados en la Tabla 7, en ella se observa que las áreas de las condiciones de pH básico son las únicas significativamente diferentes en comparación con los zircones no expuestos a soluciones.

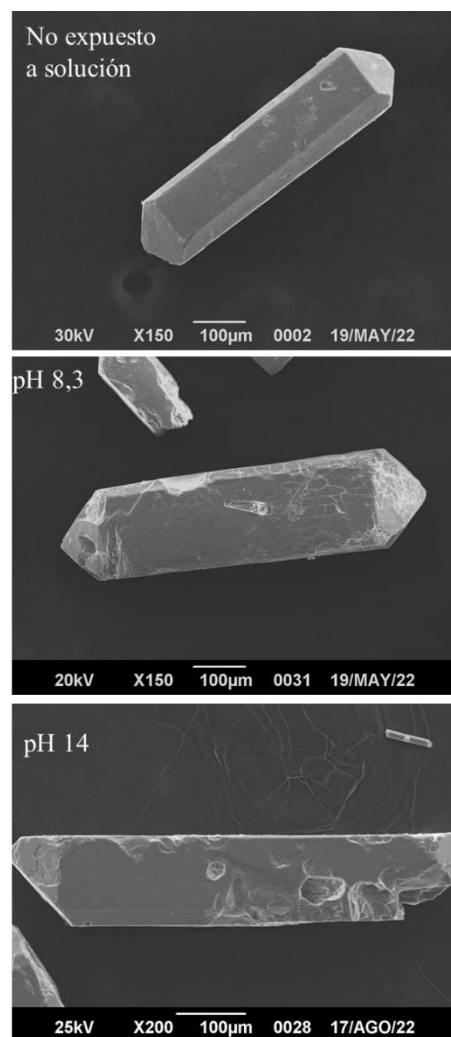


Fig. 10. Evolución de zircones en pH básico.

Tabla 6. Estadística descriptiva del área de zircones en todas las condiciones.

Condiciones	Media	Desviación estándar	Mín.	Máx.
No expuestos a soluciones	0,0956	0,0264	0,0519	0,1563
Drenajes ácidos de mina	0,0970	0,0232	0,0654	0,1334
Lluvia ácida	0,0913	0,0176	0,0732	0,1367
Ambiente carbonático	0,0669	0,0395	0,0153	0,1498
pH 15 y 90°C	0,0573	0,0333	0,0091	0,0990

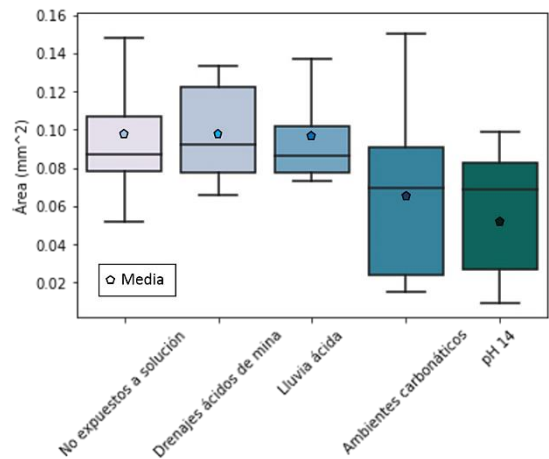


Fig. 11. Diagramas de cajas y bigotes del área de zircones para todas las condiciones

Tabla 7. Resultados de la prueba *t* de Student del área de zircones para todas las condiciones.
NES= No expuestos a soluciones. DAM= Drenajes ácidos de mina. LLA= Lluvia ácida. C= Ambiente carbonático. 14= pH 14 y 90°C.

Resultados e hipótesis	Drenajes ácidos de mina	Lluvia ácida	Ambiente carbonático	pH 14 y 90°C
Valor α	0,05	0,05	0,05	0,05
Valor P	0,58	0,78	0,005	0,003
Hipótesis nula	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{DAM}$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{LLA}$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_C$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{14}$
Hipótesis alternativa	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{DAM}$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{LLA}$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_C$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{14}$

Caracterización de ilmenitas no expuestas a soluciones
Morfológicamente, los cristales fueron euhedrales, teniendo caras bien definidas, y pudiéndose observar con claridad su hábito tabular (Fig. 12A), y cristales con caras triangulares (Fig. 12B). Sobre la superficie de las caras de varios de los granos seleccionados también se observaron fases irregulares. Al realizar el análisis químico, se obtuvo que estas fases están constituidas por óxidos de hierro y arcillas, al igual que el caso de los zircones.

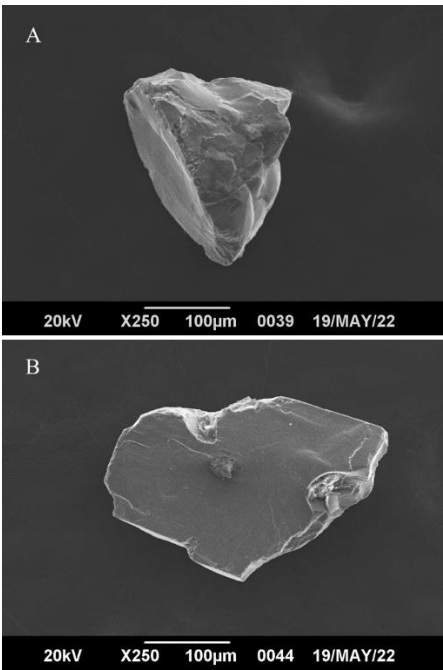


Fig. 12. Cristales de ilmenita no expuestos a soluciones.

Se realizaron análisis a la superficie de diversos cristales para obtener la composición química, y en ellos se obtuvieron que los cristales están compuestos principalmente por Fe, Ti, y O, su estadística descriptiva se encuentra en la tabla 8. En uno de los casos se detectó 2,8% de Mn, este tiene lugar en la estructura cristalina por la sustitución del Fe [26].

Tabla 8. Estadística descriptiva de la composición de ilmenitas no expuestas a soluciones.

Estadísticos	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Relación Frost
Media	37,3	30,4	28,6	0,513
Desviación estándar	5,9	4,6	2,7	0,029
Varianza	34,6	21,6	7,2	0,001
Mínimo	31,3	24,6	25,7	0,484
Mediana	35,9	29,5	28,4	0,508
Máximo	44,8	37,8	32,4	0,550

Dentro de los resultados obtenidos se observó una desviación alta; sin embargo, es necesario resaltar que en

cuanto a la relación de Frost, los valores menores a 0,5 indican la presencia de ilmenita, y valores entre 0,5 y 0,7 indican la presencia de pseudorutilo (primer producto de alteración de la ilmenita), de esta manera, el hecho de que estuvieran presentes ambos minerales le proporciona a los resultados desviaciones más altas. La presencia de ambos se confirma en la Figura 13, en la cual se observan dos tendencias en las concentraciones de Fe y Ti.

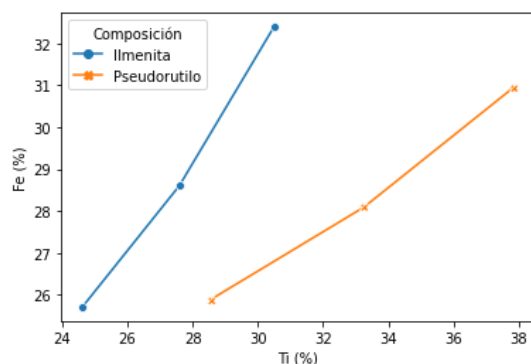


Fig. 13. Relación Ti vs Fe de cristales no expuestos a soluciones.

Con la lupa binocular y la señal de electrones secundarios del microscopio electrónico de barrido no fue posible diferenciar a estos dos minerales tomando en cuenta sus propiedades físicas, esto se debe a que la alteración de la ilmenita se lleva a cabo por pseudomorfismo, es decir, se preserva la morfología de los cristales originales luego de la alteración [27]. A pesar de esto, el reconocimiento de ambas fases minerales es posible sólo por el análisis químico individual de diferentes granos mediante Rayos X característicos.

Caracterización de ilmenitas expuestas a pH de ambientes de interés

En los cristales expuestos a pH 2,4 pudo observarse con facilidad mediante la lupa binocular un aglomerado de cristales que se encontraban unidos por una nueva fase de apariencia fibrosa (Fig. 14A). Al detallar el agregado con el uso del microscopio electrónico de barrido, se observó que la nueva fase obtenida además de funcionar como cemento de los granos, también se encuentra sobre la

superficie de sus caras (Fig. 14B). Por otra parte, hubo cristales que no se adhirieron al aglomerado, estos tuvieron en su superficie la ocurrencia de otra nueva fase química (Fig. 15A), que se caracterizó por tener una estructura cristalina bien definida, formando microcristales cúbicos y prismáticos (Fig. 15B).

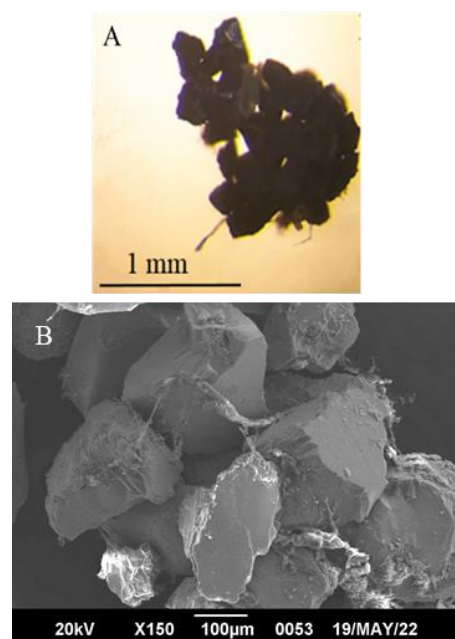


Fig. 14. Agregado de ilmenitas expuestas a pH de ambiente de drenajes ácidos de mina. Imágenes de lupa binocular (14A) y MEB (14B).

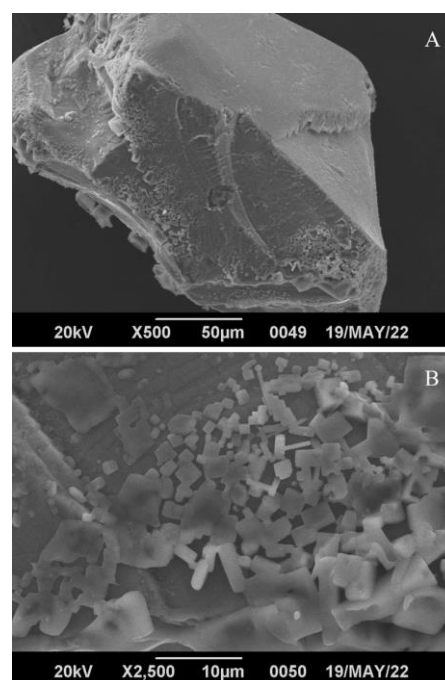


Fig. 15. Microcristales formados en condición de drenajes ácidos de mina.

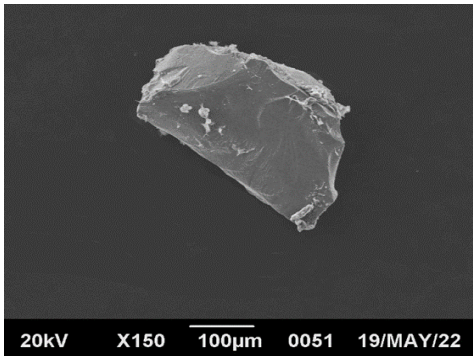


Fig. 16. Cristal tabular expuesto a pH de drenajes ácidos de mina.

En esta condición la morfología de los granos permaneció igual a los que no se trataron con soluciones, pero ocurrieron cambios texturales. En los bordes y/o cerca de ellos hubo algunas marcas de alteración. Los cristales tabulares que poseían caras lisas, en este caso se notaron con caras más irregulares y desniveles, un ejemplo de ellos se encuentra en la figura 16. Al realizar el análisis químico (Tabla 9), se obtuvo una alta desviación, y en la relación de Frost se tienen valores que indican la presencia de ilmenita y pseudorutilo. La existencia de ambas fases es la causa de los altos valores para los estadísticos de dispersión.

Tabla 9. Estadística descriptiva de la composición de ilmenitas expuestas a pH 2,4.

Estadísticos	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Relación Frost
Media	35,7	30,9	33,4	0,480
Desviación estándar	6.6	2,9	5,9	0,036
Varianza	43,9	8,3	35,1	0,001
Mínimo	28,1	24,7	25,7	0,439
Mediana	33,0	30,5	31,7	0,479
Máximo	43,3	34,3	39,0	0,534

Se analizaron puntualmente los microcristales que precipitaron bajo estas condiciones, obteniendo la estadística descriptiva que se encuentra en la tabla 10. De esta manera, la nueva fase estuvo compuesta de una sal

formada a partir de iones que se encontraban en solución y elementos que se encontraban en la ilmenita (Fe y Ti). Por otra parte, se analizó el precipitado de apariencia fibrosa del aglomerado, y se obtuvo que este consta de una oxisal de hierro y titanio, teniendo estos elementos concentraciones de casi 5%. La composición de ambas fases indica que la ilmenita presentó disolución incongruente. Las características ácidas favorecen la disolución del Fe^{3+} a Fe^{2+} , y produce un aumento de la actividad del ion TiO^{2+} [25]. Las altas desviaciones obtenidas, indican que la disolución y/o procesos de precipitación no se llevaron a cabo de manera uniforme.

Tabla 10. Estadística descriptiva de la composición de microcristales.

Estadísticos	Ti (%)	Fe (%)	K (%)	Cl (%)
Media	23,8	19,5	24,1	24,3
Desviación estándar	4,4	3,6	1,2	0,7
Varianza	19,7	12,7	1,4	0,5
Mínimo	18,4	14,8	22,4	23,5
Mediana	24,3	20,5	24,6	24,4
Máximo	28,0	22,3	24,9	25,1

Los cristales expuestos a pH 5,5 se observaron iguales a los no tratados con soluciones (Fig. 17). La morfología y textura permaneció igual tanto en los granos con caras triangulares como los tabulares. Estos cristales no sufrieron alteración debido a que en este pH aún no hay producción de TiO^{2+} , y a pesar de que el hierro tenga mayor solubilidad en pH ácido, en este valor los óxidos son más estables que en el caso anterior para condiciones oxidantes, pues la actividad del ion Fe^{2+} es demasiado baja [25].

Al realizar el análisis químico de los cristales se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 11 y, además, en pocos cristales se detectó Si y Al, al igual que en los minerales que no fueron expuestos a soluciones,

estos elementos son parte de las arcillas que se identificaron inicialmente.

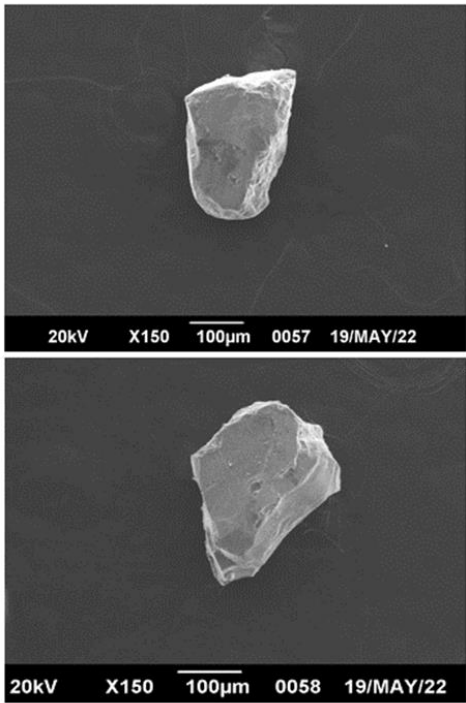


Fig. 17. Imágenes de electrones secundarios de cristales expuestos a pH de lluvia ácida.

Tabla 11. Estadística descriptiva de la composición de cristales expuestos a pH 5,5.

Estadísticos	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Relación Frost
Media	37,9	33,6	26,1	0,566
Desviación estándar	11,4	6,4	6,4	0,054
Varianza	130,9	40,9	40,5	0,003
Mínimo	22,8	29,8	17,1	0,516
Mediana	39,9	30,8	27,9	0,556
Máximo	49,2	43,2	31,4	0,636

La composición de los cristales presentó altas variaciones, y todos tuvieron una relación de Frost correspondiente a pseudorutilo. Teniendo en cuenta la movilidad del hierro previamente descrita para este pH, esto indica que varios o todos estos granos estaban

alterados al ser seleccionados, pero como ya se ha mencionado antes, no pueden diferenciarse los cristales de ilmenita y pseudorutilo debido al pseudomorfismo. El hecho de que los cristales hayan estado inicialmente alterados no puede dar una idea clara del proceso de alteración que pudo haber ocurrido al someterlos a este pH si sólo se considera la estadística descriptiva.

Los cristales expuestos a pH 8,3 también conservaron su morfología y textura (Fig. 18). En los resultados del análisis químico predominó la presencia de O, Ti y Fe (Tabla 12), sin embargo, en varios cristales se detectó Mn en concentraciones entre 1,7% y 2,4%, éste se encuentra sustituyendo al hierro en la estructura cristalina, y por ello este elemento presenta mayor desviación que el resto en la estadística descriptiva. Por otra parte, las relaciones de Frost se encuentran entre ilmenita y pseudorutilo, y teniendo en cuenta que no hubo cambios texturales en comparación a los cristales que no fueron tratados con soluciones, y que en pH 8,3 los óxidos de hierro y titanio son aún más estables que los casos anteriores [25], la menor variación de la composición de estos granos en comparación con los no expuestos a soluciones se podría deber a la diferencia del grado de alteración de los cristales de pseudorutilo que se seleccionaron.

Tabla 12. Estadística descriptiva de la composición de cristales expuestos a pH de ambiente carbonático.

Estadísticos	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Relación Frost
Media	34,6	31,7	30,9	0,507
Desviación estándar	2,5	2,2	3,5	0,032
Varianza	6,4	4,9	12,1	0,001
Mínimo	32,1	29,7	26,6	0,470
Mediana	34,2	31,2	31,4	0,509
Máximo	37,9	34,2	34,3	0,539

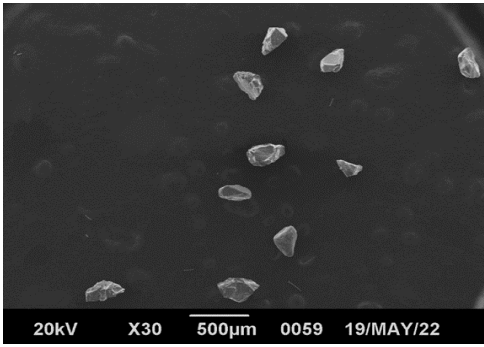


Fig. 18. Cristales expuestos a pH 8,3.

Caracterización de ilmenitas expuestas a condiciones extremas

En esta condición se observó que los cristales estuvieron más redondeados que los no tratados con soluciones, e incluso más que en cualquier condición correspondiente a los ambientes estudiados (Fig. 19A). La textura también se vio afectada por la formación de agujeros y surcos de diversas profundidades, y superficies mucho más irregulares que las originales (Fig. 19B), teniendo incluso algunos cristales con aspecto escamoso (Fig. 19C). Por otra parte, en varios de los bordes se obtuvo una superficie porosa y presencia de un material diferente al resto de la zona (Fig. 19D).

Por otro lado, se analizaron diferentes zonas de la superficie de los granos y para todos los casos se detectó O, Ti, Fe y Mn, por ello la estadística descriptiva se realizó en base estos (Tabla 13). Por otra parte, también se detectó Cu, que antes no había sido identificado en ninguna condición, y en este caso se presentó con concentraciones minoritarias entre 0,2% y 0,3%. La presencia de este último elemento se debe a que se encuentra en concentraciones traza y podría no ser detectado en la ilmenita sin alteración, sin embargo, cuando ésta se altera y pasa a pseudorutilo o leucoxeno, el cobre comienza a enriquecerse de forma relativa [28].

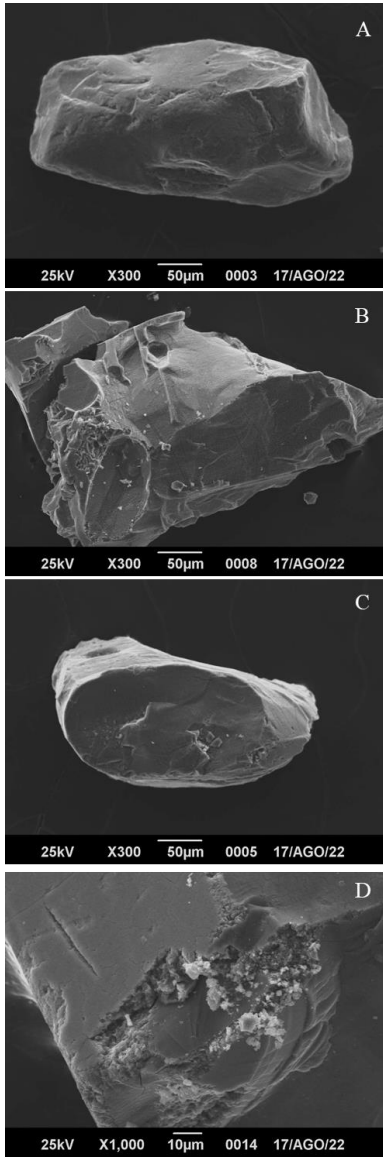


Fig. 19. Cristales de ilmenita expuestos a pH 1 y 90°C.

Tabla 13. Estadística descriptiva de la composición de ilmenitas expuestas a pH 1 y 90°C.

Estadísticos	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Mn (%)	Relación Frost
Media	36,8	33,1	27,9	1,5	0,563
Desviación estándar	7,6	3,4	5,9	0,5	0,058
Varianza	58,2	11,2	35,6	0,3	0,003
Mínimo	23,1	27,2	14,5	0,8	0,521
Mediana	37,7	33,8	28,8	1,6	0,534
Máximo	49,2	39,8	35,3	2,6	0,701

En los resultados obtenidos se observan altas desviaciones, esto se debe a que bajo esta condición la composición varió en la superficie de los cristales según las características que presentaban, teniendo mayores concentraciones de Ti en zonas cercanas a los bordes alterados, similares a los mostrados en las figuras 19B y 19D, mientras que las zonas de la superficie que no presentaron una alteración tan avanzada se caracterizaron por tener concentraciones intermedias de ambos elementos. En cuanto a la relación de Frost, todos los cristales presentaron composición de pseudorutilo y el máximo alcanzado concuerda con la composición de leucoxeno, fase que tiene lugar como producto de alteración del pseudorutilo, y es la predecesora del rutilo [28]. Es importante destacar que este cristal no tenía inicialmente composición de leucoxeno, ya que el mismo se encuentra en una fracción magnética diferente a la utilizada durante la selección de los minerales.

En cuanto al Mn, se detectó en todos los cristales por la alteración que ellos presentaron en estas condiciones extremas, pero en este caso se encontró en menores concentraciones, ya que en el resto de las condiciones se presentó como mayoritario cuando fue detectado. La diferencia de la composición para este elemento sucede por la baja estabilidad para conformar óxidos en pH ácido [25], constituyendo así especies en solución de Mn^{2+} . De igual manera, estudios previos explican que a medida que se altera la ilmenita, el Mn disminuye debido a su incompatibilidad en las estructuras cristalinas, donde comienza a predominar el titanio debido a la diferencia de radio y valencia [28].

Por otra parte, se analizó la composición del material encontrado en los bordes más alterados, como lo observado en la figura 19D. Estos tuvieron los mismos elementos que el resto de las zonas de los minerales, pero su relación de Frost corresponde a los mayores valores de la fase de pseudorutilo, confirmando que la composición de las zonas más alteradas es la que más se aleja de la composición original de la ilmenita.

Comparación de ilmenitas estudiadas en todas las condiciones

Teniendo en cuenta los cambios ocurridos en la morfología, textura y composición química de la ilmenita y sus productos de alteración, la condición de pH de ambiente carbonático fue la que presentó menos cambio con respecto a los cristales que no se trataron con soluciones. Por el contrario, las condiciones de pH ácido fueron las que más afectaron a este mineral. Sin embargo, es necesario realizar una mejor comparación de las relaciones de Frost debido a que varios de los estadísticos son similares entre diferentes condiciones, en la figura 20 se exponen diagramas de cajas y bigotes para detallar con mayor facilidad las tendencias.

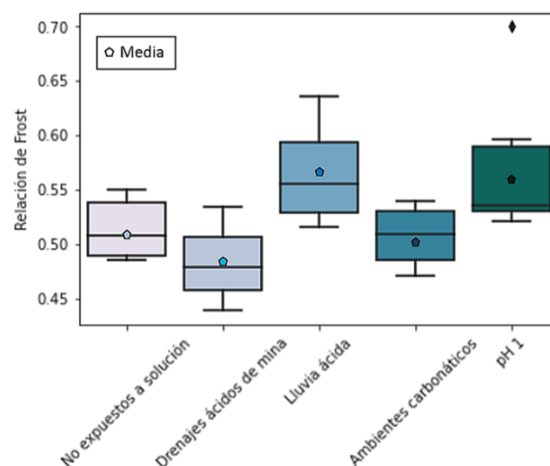


Fig. 20. Gráfico de cajas y bigotes de relación de Frost en todas las condiciones.

Por lo observado en la Fig. 20, la condición de drenajes ácidos de minas parece tener una tendencia a disminuir valores y la de lluvia ácida a aumentar, sin embargo, dados los cambios químicos ocurridos a pH 2,4 y la ausencia de ellos a pH 5,5, la tendencia de estas cajas y bigotes está marcada por el involucrar cristales de pseudorutilo en las condiciones estudiadas debido al pseudomorfismo de los productos de alteración de la ilmenita. Por esta razón es útil realizar pruebas de *t* de Student (Tabla 14), y observar si las medias de las

diferentes condiciones en realidad son significativamente diferentes en comparación con los granos que no fueron expuestos a soluciones, a pesar de las tendencias observadas.

Tabla 14. Resultados de la prueba *t* de Student de la relación de Frost en todas las condiciones.
NES= No expuestos a soluciones. DAM= Drenajes ácidos de mina. LLA= Lluvia ácida. C= Ambiente carbonático. 1= pH 1 y 90°C.

Resultados e hipótesis	Drenajes ácidos de mina	Lluvia ácida	Ambiente carbonático	pH 14 y 90°C
Valor α	0,05	0,05	0,05	0,05
Valor P	0,12	0,15	0,75	0,04
Hipótesis nula	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{DAM}$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{LLA}$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_C$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_1$
Hipótesis alternativa	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{DAM}$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{LLA}$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_C$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_1$

Los resultados de la prueba *t* de Student indican que los cristales que fueron expuestos a pH 1 son los únicos cuya composición es significativamente diferente en comparación con los cristales no expuestos a soluciones, ya que es la única prueba para la que se rechaza la hipótesis nula. Es importante destacar que el aumento de la relación de Frost conlleva a cambios de fases de la ilmenita y a su vez, a un enriquecimiento relativo de Ti para las condiciones extremas aplicadas. Por otra parte, se observa que el valor de P disminuye a medida que el pH también lo hace, indicando así que existe una relación entre la alteración de la ilmenita y la acidez del medio, siendo más probable que haya alteración, cambios de fase y enriquecimiento de titanio a medida que disminuye el pH y aumenta la temperatura.

El contraste de la variación composicional en las diferentes condiciones dio lugar a una evolución en la morfología y textura a medida que aumenta la acidez (Fig. 21). A partir de las observaciones realizadas a imágenes adquiridas por electrones secundarios, se

caracterizó cualitativamente el grado de alteración según la escala de Andò [1]. Obteniendo que en pH de lluvia ácida y ambiente carbonático los cristales estuvieron sin alteración, mientras que en la condición de drenajes ácidos de mina se encontraron en etapa de corrosión, y en condiciones extremas se presentó corrosión avanzada.

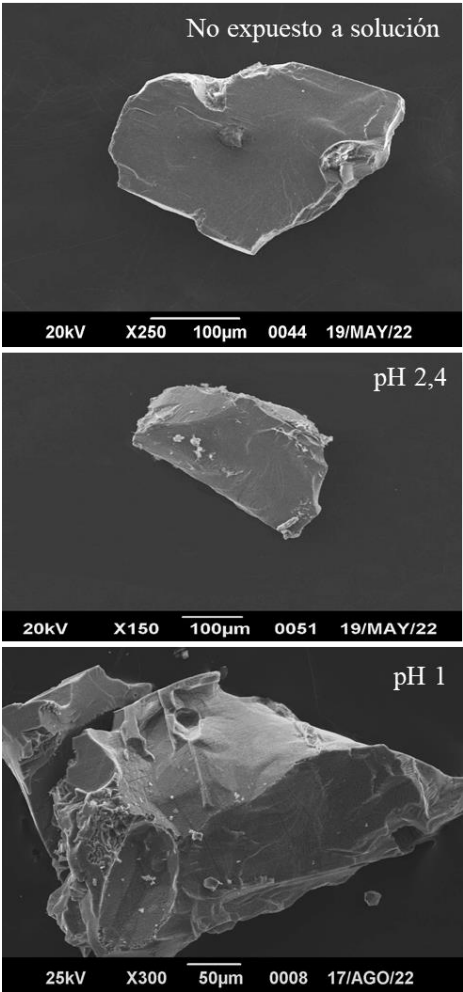


Fig. 21. Evolución de la ilmenita en pH ácido.

Por otra parte, a partir de las imágenes también se calculó el área de la ilmenita y sus productos de alteración en diferentes condiciones (Tabla 15), estos resultados pueden observarse gráficamente en la figura 22, en ella los valores de área de los cristales no tratados con soluciones, los expuestos a pH de lluvia ácida, y a ambientes carbonáticos, tienen valores en rangos similares. Por otra parte, los valores de drenajes ácidos de mina y condiciones extremas tienden a disminuir, siendo

la última condición la que presenta valores más homogéneos entre ambos. Sin embargo, los resultados entre todas las condiciones son muy cercanos, por ello en este caso también se aplicó la prueba *t* de Student, para así comprobar que hay diferencia entre las medias obtenidas.

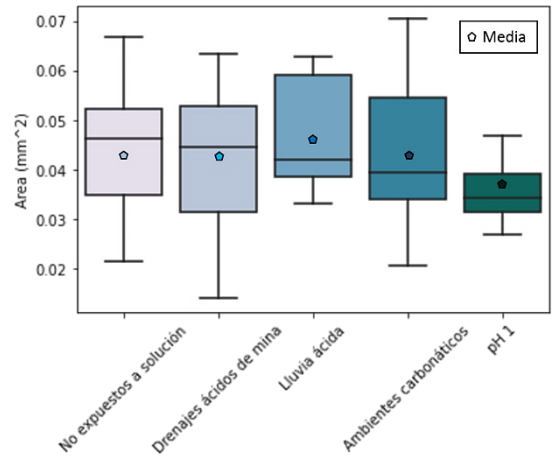


Fig. 22. Diagrama de cajas y bigotes del área de ilmenitas y sus productos de alteración en todas las condiciones.

Tabla 15. Resultados de la prueba *t* de Student del área de ilmenitas y sus productos de alteración.

Resultados e hipótesis	Drenajes ácidos de mina	Lluvia ácida	Ambiente carbonático	pH 14 y 90°C
Valor α	0,05	0,05	0,05	0,05
Valor P	0,81	0,50	0,88	0,01
Hipótesis nula	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{DAM}$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_{LLA}$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_C$	$H_0: \mu_{NES} = \mu_1$
Hipótesis alternativa	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{DAM}$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_{LLA}$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_C$	$H_1: \mu_{NES} \neq \mu_1$

A partir de las decisiones de hipótesis tomadas por la prueba *t* de Student, se obtuvo que solamente los granos que se expusieron a pH 1 presentan una disminución significativa del área en comparación a los cristales que no fueron tratados con soluciones. La condición de drenajes ácidos de mina no resultó tener áreas significativamente menores, posiblemente porque los

valores de área obtenidos comprendían un rango mayor, a diferencia de lo ocurrido en la condición de pH 1 y 90°C, donde los tamaños de grano fueron más uniformes.

CONCLUSIONES

Los zircones experimentan mayores cambios químicos, texturales, morfológicos, y de tamaño de grano en las condiciones de pH básico, teniendo menor estabilidad a medida que este aumenta y la temperatura es más alta. La alteración química genera variaciones en la relación Si/Zr, siendo esta más homogénea cuando las condiciones son extremas. El aumento en la intensidad de la alteración origina un enriquecimiento relativo de elementos que se acumulan en los cristales, tales como Ca, Al, tierras raras y Fe, precipitando este último como una nueva fase de óxido de hierro.

La ilmenita presenta mayores cambios químicos, texturales y morfológicos en pH ácido, siendo la estabilidad del mineral menor cuanto más ácido es el pH y la temperatura es más alta. La alteración química que ocurre durante el proceso, produce un empobrecimiento relativo del Mn; y contrario a esto, un enriquecimiento relativo de metales traza como el Cu, e igualmente aumento en la concentración de Ti. Estos elementos se enriquecen en las zonas donde se observan los mayores cambios texturales, y en ellas la composición del mineral se aleja cada vez más de la original, dando lugar a la formación pseudorutilo y leucoxeno. Por otra parte, es posible y efectivo dilucidar entre el pseudomorfismo de diferentes minerales con el uso del microscopio electrónico de barrido.

El pH característico de los drenajes ácidos de mina es propicio para la formación de nuevas fases amorfas o con estructuras cristalinas bien definidas, compuestas por elementos que formaban parte de los minerales, e iones que previamente se encontraban en solución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Lic. Gleen Rodríguez y al Laboratorio E de la Universidad Simón Bolívar, por contribuir con el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido. Al profesor Williams Meléndez, del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela, por proporcionar las muestras de suelo utilizadas para este estudio, y su contribución con el pre-tratamiento de las mismas.

REFERENCIAS

- [1] Andò, S., Garzanti, E., Padoan, M., & Limonta, M. (2012) "Corrosion of heavy minerals during weathering and diagenesis: A catalog for optical analysis" *Sedimentary Geology* 280, 165–178.
- [2] Brantley, S. L., White, A. F., & Kubicki, J. D. (2008) "*Kinetics of water-rock interaction*" Springer Science+Business Media, LLC.
- [3] Garzanti, E., & Andò, S. (2019) "Heavy minerals for junior woodchucks" *Minerals* 9(3), 1–25.
- [4] El Khalloufi, M., Drevelle, O., & Soucy, G. (2021) "Titanium: An overview of resources and production methods" *Minerals* 11(12).
- [5] Baamonde, J. (2016) "*Petrología*" Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [6] Craig, J. R. (2001) "Ore-mineral textures and the tales they tell" *Canadian Mineralogist* 39(4), 937–956.
- [7] Schwartz, G. M., (1951) "Classification and definitions of textures and mineral structures in ores" *Economic Geology* 46, 578–591.
- [8] Shimizu, M., Sano, N., Ueki, T., Komatsu, T., Yasue, K., & Niwa, M (2019) "Provenance identification based on EPMA analyses of heavy minerals: Case study of the Toki Sand and Gravel Formation, central Japan" *Island Arc* 28(2), 1–13.
- [9] Bassis, A., Hinderer, M., & Meinhold, G (2016) "New insights into the provenance of Saudi Arabian Palaeozoic sandstones from heavy mineral analysis and single-grain geochemistry" *Sedimentary Geology* 333, 100–114.
- [10] Dausmann, V., Gutjahr, M., Frank, M., Kouzmanov, K., & Schaltegger, U. (2019). "Experimental evidence for mineral-controlled release of radiogenic Nd, Hf and Pb isotopes from granitic rocks during progressive chemical weathering" *Chemical Geology* 507 64–84.
- [11] Campos, J., Meléndez, W., Ramírez, A., Yáñez, C., & Barrios, C. (2005) "Análisis morfológico de minerales pesados presentes en el yacimiento de bauxita de los Pijiguaos, Estado Bolívar" *Acta Microscópica* 14(1–2), 10–14.
- [12] Broche, J., Casanova, R., & Loup, G (1977) "*Atlas des minéraux en grains: Identification par photographies en couleurs*" Société pour le Développement de la Côte d'Ivoire (SODEMI).
- [13] Corfu, F., Hanchar, J. M., Hoskin, P. W. O., & Kinny, P. (2003) "Atlas of zircon textures" *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53(1) 469–500.
- [14] Dana, J., & Hurlbut, C. (1976) "*Manual de mineralogía*" Segunda edición. Editorial Reverté S.A.
- [15] Temple, A. K. (1966) "Alteration of ilmenite" *Economic Geology* 61(4), 695–714.
- [16] Liu, Q., Chen, B., Haderlein, S., Gopalakrishnan, G., & Zhou, Y. (2018) "Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China" *Ecotoxicology and Environmental Safety* 155, 50–58.
- [17] Tole, M. P. (1985) "The kinetics of dissolution of zircon (ZrSiO₄)" *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(2) 453–458.
- [18] Jabit, N. A., & Senanayake, G. (2018) "Characterization and Leaching Kinetics of Ilmenite in Hydrochloric Acid solution for Titanium Dioxide Production" *Journal of Physics: Conference Series* 1082(1).

- [19] Tromans, D. (2006) “Solubility of crystalline and metamict zircon: A thermodynamic analysis” *Journal of Nuclear Materials* 357(1–3) 221–233.
- [20] Frost, M. T., Grey, I. E., Harrowfield, I. R., & Mason, K. (1983) “The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia” *Mineralogical Magazine* 47(343), 201–208.
- [21] Walpole, R., Myers, R., Myers, S., & Keying, Y. (2012) “*Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias*” Pearson Educación S.A.
- [22] Pidgeon, R. T., Nemchin, A. A., Roberts, M. P., Whitehouse, M. J., & Bellucci, J. J. (2019) “The accumulation of non-formula elements in zircons during weathering: Ancient zircons from the Jack Hills, Western Australia” *Chemical Geology* 530 119310.
- [23] Oelkers, E., & Schott, J. (2009) “Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 586.
- [24] Geisler, T., Schaltegger, U., & Tomaschek, F. (2007) “Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts” *Elements* 3(1) 43–50.
- [25] Brookins, D. (1989) “*Eh-pH diagrams for geochemistry*”. Tercera edición. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [26] Demange, M. A. (2012) “*Mineralogy for Petrologists: optics, chemistry and occurrence of rock-forming minerals*”. CRC Press, Taylor and Francis Group.
- [27] Janssen, A., Putnis, A., Geisler, T., & Putnis, C. V. (2010) “The experimental replacement of ilmenite by rutile in HCl solutions” *Mineralogical Magazine* 74(4) 633–644.
- [28] Anand, R. R., & Gilkes, R. J. (1984) “Weathering of ilmenite in a lateritic pallid zone” *Clays & Clay Minerals* 32(5) 363–374.