



IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

**“Disolución de barita con DTPA para la separación
de circón detrítico”**

Tesis que presenta

Claudia Lizbeth Rocha Estopier

Para obtener el grado de

Maestra en Geociencias Aplicadas

Director de la Tesis:

Dr. Aaron Martin

San Luis Potosí, S.L.P., junio del 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Disolución de barita con DTPA para la separación de circón detrítico**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Geociencias Aplicadas fue elaborada por **Claudia Lizbeth Rocha Estopier** y aprobada el **10 de Julio de 2020** por las y los suscritos, designadas y designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.

Dr. Aaron Martin

Director de la tesis

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

Miembra del Comité Tutorial

Dr. Sanjeet K. Verma

Miembro del Comité Tutorial

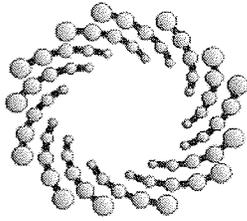


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Petrofísica de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Aaron J. Martin.

La autora agradece a: La Doctora Nadia Valentina Martínez Villegas por su apoyo en el asesoramiento de procedimientos para la preparación de soluciones químicas, así como la disposición de material y los equipos del laboratorio de Hidrogeoquímica. A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones. A Mark Pecha y Gayland Simpson, y al laboratorio *Arizona LaserChron Center* de la Universidad de Arizona por su apoyo en la realización de los experimentos. Además, al Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) por posibilitar el uso de sus instalaciones y equipo.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 930739 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 062 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Geociencias Aplicadas está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 7 días del mes de septiembre del año 2020, se reunió a las 11:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas	Presidenta	IPICYT
Dr. Sanjeet Kumar Verma _	Secretario	IPICYT
Dr. Aaron James Martin _	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó la C.

Claudia Lizbeth Rocha Estopier

sobre la Tesis intitulada:

Disolución de barita con DTPA para la separación de circón detrítico

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Aaron James Martin _

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:38 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 7 días del mes de septiembre de 2020.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



*A mis tíos Melissa y Vicente por sus consejos y motivación.
Y a mis tíos Jesús y Martin por su confianza y apoyo incondicional.*

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mi asesor, el Doctor Aaron Martin, por brindarme la oportunidad de trabajar con él, pero principalmente por su dedicación, mentoría e invaluable guía. Al mismo tiempo, agradezco a los miembros de mi comité, la Doctora Nadia Villegas y al Doctor Sajeet Verma, por su tiempo y la buena voluntad que mostraron al apoyarme a mejorar mi trabajo.

Por otra parte, también agradezco a mis amigos del IPICYT en especial a mis compañeros de generación, Anayeli, Dani, Krishia, Nadia, Gerardo, Saúl, Uc y Harim por su compañía, apoyo y amistad. Definitivamente esta experiencia se volvió mucha más divertida y gratificante por las experiencias que viví junto a ellos. Aprendí mucho de cada uno de ustedes y por este motivo estoy infinitamente agradecida.

Por último, reconozco la colaboración de mi familia. Les agradezco por su constante cariño y aliento. Soy muy consciente de cuanto han contribuido ayudándome a perseguir mis metas, y por esto mismo, espero muy pronto retribuirles la confianza que han tenido en mí.

Contenido

Resumen.....	12
Abstract	¡Error! Marcador no definido.
1. Introducción.....	1
1.1 Hipótesis	2
1.2 Objetivo general:.....	3
1.3 Objetivos específicos:	3
2. Características generales de los reactivos y de la reacción producida en los experimentos.....	4
3. Métodos	10
3.1 Análisis en el Microscopio de luz reflejada.....	10
3.2 Análisis de separación de circón por medio de trituración	11
3.3 Experimentos de disolución de barita con DTPA.....	13
3.4 Análisis de microscopia de barrido.....	27
3.5 Limitaciones e incertidumbres	31
4. Resultados	35
4.1 Resultados del análisis de separación de circón por medio de VARI-MIX III	35
4.2 Resultados de las pruebas de disolución de barita con DTPA	38
4.3 Resultados del análisis SEM en cristales de barita fresca y barita expuesta al tratamiento con DTPA.	41
4.4 Resultados del análisis SEM de un cristal de circón expuesto a una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 al 6%.	44
5. Interpretaciones.....	55
6. Discusión.....	57
7. Conclusiones.....	60
Referencias	61

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de la molécula del DTPA y la forma en la que atrapa un ion, se observa cómo puede realizar hasta ocho enlaces. Tomado de: Bonato (2018).	7
Figura 2. Productos de una mezcla de ácido pentético, carbonato de potasio y sulfato de bario.	9
Figura 3. Imagen del microscopio LEICA MZ 125.	10
Figura 4. Equipos utilizados para el análisis de separación de circón.	11
Figura 5. Soluciones de menor concentración obtenidas a partir de la dilución de la solución madre 0.5 M DTPA.	15
Figura 7. Proceso de la metodología seguida en el experimento número 10.	22
Figura 8. Localización del punto de muestreo ubicado en la localidad de San Pablo Nuevo León. La muestra fue tomada de la formación Alamar	23
Figura 9. Diferentes pasos de preparación de la muestra. A) Muestra de arenisca de la Formación Alamar. B) Trituración de la roca. C) Tamizado de la muestra a 250 micras. D) Eliminación de la porción arcillosa por medio de lavado en una batea de oro. E) Eliminación de humedad de la muestra a través de calor. F) Muestra rotulada y lista para continuar con la separación magnética.	24
Figura 10. Separador magnético "Frantz" usado para segregar la fracción magnética y la no magnética de la roca.	25
Figura 11. Proceso de separación de minerales por medio de la Densidad. A) Minerales no magnéticos de la muestra, separados en el Frantz. B) Uso de líquidos pesados para separar los minerales más densos como el circón, de la fracción ligera de la muestra. En líquido minerales como el cuarzo y el feldespato se hunden, permitiendo retirar los minerales pesados por medio de filtración. C) Muestra rotulada de los minerales pesados resultantes del procedimiento de separación.	26
Figura 12. Materiales utilizados en la preparación de la muestra observada en el SEM. A) Microscopio binocular. B) Cinta de carbono. C) Pinzas. D) Guantes. E) Pin, lugar en donde se adhieren los cristales. F) Microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 100.	28
Figura 13. Cristal de circón montado de forma orientada en un pin para su observación en el SEM. La fecha negra señala la forma la en la que el cristal está orientado.	30

- Figura 14. Comparación del estado inicial y final de los cristales de circón sometidos a la trituración en el VARI-MIX III. 36**
- Figura 15.. Fracturas en la superficie de cristales remanentes como resultado a la trituración en el VARI MIX III. 37**
- Figura 16. Fracturas en la superficie de un cristal de circón roto como resultado de la trituración en el VARI MIX III. 38**
- Figura 17. Imágenes de la muestra obtenida en la formación Alamar. A) Presencia de cristales blancos parduzcos en la muestra, reconocidos como Barita. B) Muestra sin presencia de cristales una vez sometida al tratamiento con DTPA y K_2CO_3 41**
- Figura 18. Imágenes SEM de electrones retrodispersados y electrones secundarios de un cristal de barita sin ningún tipo de tratamiento. 42**
- Figura 19. Imágenes SEM de electrones retrodispersados y electrones secundarios en donde se observa un cristal de barita expuesto a una solución 0.05 M DTPA por un tiempo de 8 horas. La superficie del cristal presenta deterioro al encontrarse surcos que en la barita fresca no se encuentran. 43**
- Figura 20. Imágenes SEM de electrones retrodispersados y electrones secundarios en donde se observa un cristal de barita después de ser tratado con una con una solución 0.1 M DTPA por un tiempo de 8 horas. Se aprecia erosión química y daños por exposición al reactivo en la superficie del cristal, pues la barita fresca carece de la porosidad que se observa en este cristal. 44**
- Figura 21. Imagen BDS de un cristal de circón expuesto a una solución de DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. El rectángulo verde señala la cara A del cristal, mientras que el rectángulo rojo indica la cara B. Estas son las zonas en las que individualmente se analizaron los efectos de la solución con imágenes BDS y SE. 46**
- Figura 22. Imágenes de electrones retrodispersados tomadas en la cara A del cristal antes de someter al circón al tratamiento con DTPA y K_2CO_3 . En todas las fotografías se observa que la superficie tiene manchas. A) Imagen con magnificación de 250 X. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 47**
- Figura 23. Imágenes BDS de la cara A del cristal posterior al tratamiento con la solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. Varias de las manchas observadas en esta misma zona desaparecieron después del**

- tratamiento. No se aprecian fracturas o erosión química. A) Imagen con magnificación de 250 X. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 48
- Figura 24.** Imágenes tomadas de la cara A del cristal con la técnica de electrones secundarios. Aquí se muestra la apariencia del cristal antes de exponerse al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 . A) Imagen con magnificación de 250 X. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 49
- Figura 25.** Imágenes tomadas de la superficie norte del cristal con la técnica de electrones secundarios. Aquí se muestra la apariencia del cristal después de exponerse al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 50
- Figura 26.** Imagen BDS de la cara B del cristal previa al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 . A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 51
- Figura 27.** Imagen BDS de la cara B del cristal posterior al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 52
- Figura 28.** Fotografía de la cara B del cristal tomada con la técnica de electrones secundarios previa al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 . A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 53
- Figura 29.** Fotografía de la cara B del cristal tomada con la técnica de electrones secundarios posterior al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X. 54

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del circón.	4
Tabla 2. Propiedades del hidróxido de potasio (Editado de: Kauffman, 2000).	6
Tabla 3. Propiedades del carbonato de potasio.	6
Tabla 4. Características de los experimentos de disolución de barita con DTPA.	14
Tabla 5. Error de los instrumentos usados para calcular el volumen y concentración de las soluciones.	34
Tabla 6. Confiabilidad de las balanzas usadas para pesar los reactivos y las muestras de barita.	34
Tabla 7 Cantidad de cristales remanentes al finalizar el experimento en el VARI MIX III.	35
Tabla 8. Cantidad de cristales remanentes según su deterioro.	37
Tabla 9. Resultados de los experimentos de disolución de barita con DTPA.	39

Resumen

La separación de circón detrítico en rocas clásticas sedimentarias es una actividad primordial en numerosas investigaciones geológicas debido a que su análisis robustece estudios de correlación y procedencia de areniscas, reconstrucciones paleogeográficas, geocronológicas y análisis Isotópicos. No obstante, la separación del circón se complica debido a la presencia de un mineral accesorio llamado barita, que es difícil de remover aun después de pasar por las diferentes fases del proceso de separación. A la fecha, la separación del circón de la barita se efectúa físicamente por medio de un molino que tritura y remueve la barita bajo dos supuestos: 1) Que el uso del molino puede romper los cristales de barita y 2) Que la molienda no contribuye al rompimiento de los cristales de circón. Sin embargo, estudios recientes no sugieren si estos supuestos, pueden o no necesariamente cumplirse. Por lo anterior, este trabajo tuvo como objetivo determinar si el proceso de trituración física de barita tiene afectaciones en los cristales de circón que pudieran causar un sesgo en la muestra, y a su vez, probar otro método que facilite realizar esta separación mineral sin dañar la integridad de los cristales de circón, por medio de la disolución de barita con ácido pentético (DTPA). Para esto, en los laboratorios de la Universidad de Arizona, se prepararon dos muestras denominadas UA1X y UA10X, usando el microscopio Nikon SMZ1000 y siguiendo la metodología de Guerrero (2017). Individualmente estas muestras contenían barita y 100 cristales de circón de doble terminación en perfectas condiciones. La diferencia entre cada una fue que la muestra UA1X contaba con una proporción 1:1 de barita y circón, mientras que la UA10X contaba con 10 veces más barita que granos de circón. Posteriormente ambas muestras fueron sometidas al proceso de separación de circón usando el molino VARI-MIX III por 6 minutos, de acuerdo al procedimiento estandarizado del laboratorio. Con respecto al procedimiento de remoción de barita por medio de disolución, se experimentó usando una solución de DTPA, hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de potasio (K_2CO_3). Dicha disolución se llevó a cabo a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de ebullición, volumen de la solución y concentración del agente quelante con la finalidad de lograr disolver la mayor cantidad de barita. En los experimentos de

trituration de barita se observó, por medio de estudios de microscopia electrónica de barrido, que después de moler la muestra en el VARI-MIX III, los cristales de circón estaban fracturados y rotos. De hecho, de los 100 cristales de circón iniciales, solo 64 de ellos permanecieron en la muestra UA1X y sólo 70 de ellos en la muestra UA10X. Lo anterior reveló que, así como el molino tritura la barita también fractura y rompe a los cristales de circón que pasan por este proceso de físico, contribuyendo a la posible futura presentación de sesgos en experimentos posteriores de datación radiométrica, correlación de areniscas u otros análisis de la muestra. Con relación a la disolución de barita con DTPA, los experimentos demostraron que una solución de DTPA es capaz de disolver barita sin afectar físicamente al circón, y que el uso de K_2CO_3 incrementa el porcentaje de disolución de barita hasta un 95.6 %. De la misma forma, este trabajo identificó que la concentración que remueve la mayor cantidad de barita de una muestra es la 0.1 M DTPA cuando se agrega K_2CO_3 (6% de la masa total de la solución acuosa), al tener un tiempo de ebullición de 60 minutos. Por lo tanto, en este proyecto se propone un método para mejorar la separación de barita de una muestra de roca recolectada en campo contribuyendo así a resolver el problema del sesgo en la información, al disolver la barita sin ocasionar daños físicos en el circón.

Palabras clave: areniscas, estudios de procedencia, circón detrítico, separación mineral, análisis isotópico.

Abstract

The separation of detrital zircon in sedimentary clastic rocks is a chief activity in diverse geological researches due to its analysis strengthens correlation and provenance studies of sandstones, paleogeographic and geochronological reconstructions and isotopic analyzes. However, the zircon separation is complicated by the presence of an accessory mineral called barite, which is difficult to remove even after going through the different phases of the separation process. Nowadays, the separation of the zircon from the barite is carried out physically using a mill that crushes and removes the barite under two assumptions: 1) That the use of the mill can break the barite crystals and 2) That the milling does not contribute to the breaking of zircon crystals. Nonetheless, recent studies do not suggest whether these assumptions may or may not necessarily be fulfilled. Therefore, this work aimed to determine if the physical crushing process of barite has effects on the zircon crystals that could cause a bias in the sample, and in addition to this, to test another method that aids this mineral separation without damaging the integrity of the zircon crystals, through barite dissolution with pentetic acid (DTPA). Hence, in the laboratories of the University of Arizona, two samples called UA1X and UA10X were prepared, using the Nikon SMZ1000 microscope and following the methodology of Guerrero (2017). Individually these samples contained barite and 100 double-ended circle crystals in perfect condition. The difference between each other was that the UA1X sample had a 1: 1 ratio of barite to zircon, while the UA10X had 10 times more barite than zircon grains. Subsequently, both samples were subjected to the zircon separation process using the VARI-MIX III mill for 6 minutes, according to the standardized laboratory procedure. Regarding the barite removal procedure, the barite dissolution was experimented using a solution of DTPA, potassium hydroxide (KOH), and potassium carbonate (K_2CO_3). This dissolution was carried out at different conditions of temperature, boiling time, the volume of the solution and concentration of the chelating agent in order to dissolve the largest amount of barite. In the barite crushing experiments it is found through scanning electron microscopy studies, that after grinding the sample in the VARI-MIX III, the zircon crystals were

fractured and broken. In fact, of the initial 100 zircon crystals, only 64 of them remained in the UA1X sample, and only 70 of them remained in the UA10X sample.

The foregoing revealed that just as the mill crushes the barite, it also fractures and breaks the zircon crystals that go through this physical process, contributing to the possible future presentation of biases in later experiments of radiometric dating, sandstone correlation or other sample analysis. Regarding the dissolution of barite with DTPA, the experiments showed that a DTPA solution is capable of dissolving barite without physically affecting the zircon, and that the use of K_2CO_3 increases the percentage of barite dissolution up to 95.6%.

In the same way, this work identified that the concentration that removes the greatest amount of barite from a sample is 0.1 M DTPA when K_2CO_3 is added (6% of the total mass of the aqueous solution), having a boiling time of 60 minutes. Therefore, this project proposes a method to improve the barite separation from a rock sample collected in the field, helping in this way to solve the problem of information bias, by dissolving the barite without causing physical damage to the zircon.

Keywords: sandstones, provenance studies, detrital zircon, mineral separation, isotopic analysis.

Introducción

El circón detrítico es un mineral encontrado en varios sedimentos o rocas sedimentarias y su separación es una actividad relevante dentro diversos estudios geológicos (Deer et al., 1992), debido a que provee información geoquímica y datos geocronológicos U-Th-Pb que robustecen esta clase de estudios. De hecho, por sus características, este mineral puede tener fines económicos, estratigráficos, paleogeográficos entre otras aplicaciones (Markwitz & Kirkland, 2018), debido a que son usados en estudios de correlación y procedencia de areniscas, reconstrucciones paleogeográficas, geocronológicas y análisis Isotópicos.

Por tanto, para que dichos análisis puedan ser realizados es necesario conseguir una muestra de estos cristales. Sin embargo, la separación del circón puede resultar una tarea complicada ya que la proporción de este mineral en una roca es muy pequeña, y en su mayor parte es encontrado en la porción fina de ésta (Tyrrell G., 1963). De hecho, normalmente es un componente que sólo es reconocible en microscopio después de usar soluciones pesadas para separar los otros constituyentes de la roca como son el cuarzo, los feldespatos y las micas. Esta separación se logra clasificando a los minerales de acuerdo a su densidad relativa (Hatch & Rastall, 1965). Debido a que el cuarzo y el feldespato son fragmentos ligeros, tienden a flotar, mientras que el circón, al ser un mineral pesado, se hunde, lo que facilita extraer el circón por medio de un filtro (Tyrrell G., 1963). No obstante, este proceso se complica al existir la barita, el cual es otro mineral de densidad similar que frecuentemente aparece junto con el circón detrítico (Valdés & Denisov, 1985) y que aun después de pasar por las diferentes fases del proceso de separación sigue permaneciendo en la muestra.

Actualmente la metodología estandarizada para separar la barita del circón consiste en moler la muestra en un molino como los molinos VARI- MIX III, con la finalidad de triturar la barita y dejar en la muestra los cristales de circón. Sin embargo, Fedo et al. (2003) menciona que durante la molienda se ha prestado poca atención al grado de rotura de los cristales de circón, lo cual claramente podría ser un área de investigación. El rompimiento de los cristales disminuye la cantidad de muestra y

puede causar un sesgo en los análisis. Ya que, por ejemplo, al romperse los cristales se estaría subestimando o sobreestimando la contribución de la roca fuente en un depósito sedimentario. Razón por la cual este trabajo de tesis se centra en verificar el daño que sufren los cristales de circón durante el proceso de trituración. Además de probar la eficacia del método de remoción de barita propuesto por Bageri et al. (2017) donde se usa una solución quelante de ácido pentético (DTPA) y carbonato de potasio para disolver barita. Por tanto, se pretende examinar las condiciones en las que las diferentes variables, como; de temperatura, tiempo de ebullición, volumen de la solución y concentración del agente quelante logran disolver la mayor cantidad de barita. Para de esta forma detectar el procedimiento con mayor efectividad al momento de disolver la barita de una muestra recolectada en campo y así separar el circón detrítico sin recurrir a la trituración física.

1.1 Hipótesis

1. El molino VARI-MIX III tritura y rompe los cristales de barita y daña los cristales de circón.

Si una muestra de cristales de circón con doble terminación en perfectas condiciones es expuesta a los efectos del molino por seis minutos, y al examinar estos cristales en el microscopio electrónico de barrido no notamos fracturas, entonces la hipótesis es falsa.

2. Una solución de ácido pentético (DTPA) puede disolver la barita en una muestra del circón detrítico.

Si tomamos una muestra de masa conocida de cristales de barita y sometemos estos cristales a la acción de una solución de DTPA a cierta temperatura por determinado tiempo y no existe una disminución de la masa inicial de la muestra, entonces la hipótesis es falsa.

1.2 Objetivo general:

- Determinar si el proceso de trituración física de barita tiene afectaciones en los cristales de circón que pudieran causar un sesgo en la muestra.
- Experimentar con las variables que inciden en una solución de DTPA para logra disolver la mayor cantidad de barita en una muestra de arenisca obtenida en campo.

1.3 Objetivos específicos:

- Analizar el estado físico de los cristales de circón sometidos al efecto de un molino VARI-MIX III.
- Identificar fracturas, cristales fragmentados o disminución del número de cristales en una muestra íntegra de circón de doble terminación expuesta a la separación estandarizada de barita por trituración física.
- Examinar los efectos de las variables de temperatura, tiempo de ebullición, concentración de DTPA y volumen de la solución en la disolución de barita.
- Probar las variables que ofrecen mejores resultados en la disolución de barita en una muestra obtenida en campo.
- Verificar que el proceso de disolución de barita con DTPA no dañe los cristales de circón, comparando la morfología superficial de un cristal de circón antes y después de ser expuesto a este proceso.

1. Características generales de los reactivos y de la reacción producida en los experimentos

2.1 Circón

El circón ($ZrSiO_4$) es un mineral accesorio común en la naturaleza. Ocurre en rocas ígneas, particularmente en rocas plutónicas, principalmente ricas en silicio. Pero debido a que es un mineral resistente y comparativamente duradero, cuando es encontrado en varios sedimentos o rocas sedimentarias se le llama circón detrítico. Es derivado de rocas preexistentes, pues frecuentemente sobrevive más de un ciclo de sedimentación (Deer et al., 1992).

Pueden ser usados en correlaciones de arenas por su contenido de minerales pesados de elementos radioactivos (Hatch & Rastall, 1965). La composición química general del zircón es 67% de zirconio y 32.8% de sílice. El circón generalmente contiene algo uranio, torio y hafnio, típicamente alrededor del 1% (Pirkle & Podmeyer, 1993). Tiene diferentes propiedades (Tabla 1), pero son ampliamente usados en estudios geoquímicos, geocronológicos y estratigráficos debido a que contienen información isotópica.

Características

Tabla 1. Propiedades físicas del circón.

Propiedades físicas de circón normal (Tomada de: Pirkle & Podmeyer, 1993).	
Gravedad específica	4.60-4.71
Dureza de Mohs	7.0-7.5
Punto de fusión	2100-2300 C °

2.2 Barita

La barita es un mineral no metálico también conocido como sulfato de bario ($BaSO_4$). Ocurre en varias regiones del mundo en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, pero aparece en grandes cantidades en vetas y depósitos residuales, o capas junto a la calcita y el cuarzo. Se reconoce debido a que forma comúnmente cristales tabulares, pero también se puede encontrar en forma globular, fibrosa o laminar (Luz & Baltar, 2008).

Se presenta frecuentemente como un mineral incoloro, blanco lechoso o gris, pero puede adquirir otras tonalidades dependiendo de las impurezas presentes en la red cristalina. Su dureza que oscila entre 2.5 y 3.5 en la escala de Mohs (Luz & Baltar, 2008). Dentro de sus propiedades físicas destaca la su fractura concoidea, hendidura prismática, brillo vítreo, cristal transparente a translúcido e índice de refracción de 1,63. Es conocida por ser uno de los minerales más densos entre los no metales, es fácilmente identificable por tener una densidad alrededor de 4.5 g / cm^3 . Se caracteriza químicamente por ser un material inerte, no tóxico y sumamente insoluble en agua. De hecho, Vogel (1983) menciona que es casi insoluble en ácidos diluidos y solución de sulfato de amonio, pero apreciablemente soluble en ácido sulfúrico concentrado, a ebullición.

2.3 Hidróxido de potasio

El hidróxido de potasio (KOH) es un compuesto o base inorgánica, que deriva del grupo de los metales alcalinos. Dentro de sus propiedades químicas (Tabla 2), podemos mencionar que se rigen por la facilidad con la que pueden perder un electrón (los metales alcalinos tienen las energías de ionización más bajas de todos los elementos) y logran una configuración de gas noble. Todos son excelentes agentes reductores. Otra propiedad es que es higroscópico, por lo que puede absorber el agua de la atmósfera terminando al aire libre. Su masa molecular es de 56.11 g/mol (Kauffman, 2000).

Tabla 2. Propiedades del hidróxido de potasio (Editado de: Kauffman, 2000).

Compuesto	Masa molar	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (100 g)
KOH	56.1056 g/mol	63.2	766	119 g

2.4 Carbonato de potasio

Carbonato de potasio (K_2CO_3) es un compuesto inorgánico sólido cristalino incoloro a blanco, formado por dos iones potasio K^+ y un ion carbonato CO_3^{2-} insoluble en alcoholes. Es usado para formar soluciones alcalinas fuertes. Es una sal blanca soluble en agua. Al igual que el hidróxido de potasio es un mineral higroscópico (Bravo, 2013), pero además el K_2CO_3 en solución acuosa se hidroliza, esto es, reacciona con el agua liberando grupos OH^- los cuales son los que les dan alcalinidad a las soluciones. Podemos observar algunas de sus propiedades más comunes en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades del carbonato de potasio.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión (°C)	solubilidad en agua (en 100 g de agua)
K_2CO_3	138.05	2.29	899	111

2.5 Quelante

Los agentes quelantes son ácidos capaces de unir iones metálicos para formar una estructura compleja similar a un anillo (Bonato, 2018). Desempeñan un papel importante en iniciar, influir o controlar tanto la disolución mineral como la precipitación, así como promover la transmisión de metales a la solución (Putnis et al., 2008). Logran estos procesos debido a que tienen átomos de enlace, como el nitrógeno y el oxígeno, que forman enlaces covalentes o coordinados, son

especialmente capaces de unirse a los átomos de carbono, metales libres, o en estructuras moleculares (Bonato, 2018).

Estos agentes se utilizan principalmente para mantener los iones metálicos en solución y evitar o prevenir la precipitación de minerales como la barita (Putnis et al., 2008). También se han utilizado ampliamente para inmovilizar metales para diferentes procesos industriales, como reacciones para eliminar hierro o limpiar tuberías pozos de petroleros, para tratamiento de agua, hacer contrastes y eliminar metales pesados en entornos biológicos (Bonato, 2018).

2.6 Ácido pentético (DTPA)

Es un agente quelante que tiene la capacidad de ayudar a la disolución e inactivar iones metálicos por formación compleja (Putnis et al., 2008). Como agente quelante este se envuelve alrededor de un ion metálico formando hasta ocho enlaces. Hart (2000) hace hincapié con respecto a otros agentes quelantes, el DTPA tiene la ventaja de poder coordinar el ion metálico de una manera más estable y rápida, hasta con ocho puntos de coordinación (Fig. 1).

Es usado para secuestrar iones catiónicos y mejorar la disolución de sales de baja solubilidad, y se utiliza en la industria petrolera para evitar la precipitación de la barita, pues esta bloquea la producción y afecta la porosidad de las rocas que contienen el hidrocarburo (Putnis et al., 2008).

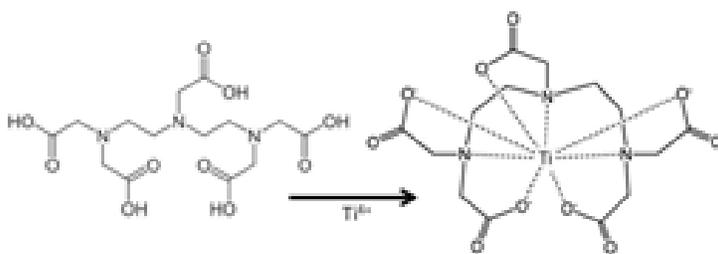


Figura 1. Estructura de la molécula del DTPA y la forma en la que atrapa un ion, se observa cómo puede realizar hasta ocho enlaces. Tomado de: Bonato (2018).

2.7 Quelación

La quelación es la formación de enlaces entre un ligando y iones metálicos. Sucede entre dos o más sitios de unión separados dentro del mismo ligando y un solo átomo central (McNaught, 1997). Este proceso implica la formación o presencia de dos o más enlaces coordinados separados entre un ligando polidentado (enlace múltiple) y un solo átomo central. Estos ligandos se denominan quelantes, quelatos, agentes quelantes o agentes secuestrantes, que son nada menos que la entidad molecular en la que hay quelación, y pueden ser desde bidentados hasta multidentados, lo que significa que un ligando tiene desde dos hasta ocho posibles sitios de unión, pero para que se forme un quelato al menos deben utilizarse dos de estos sitios.

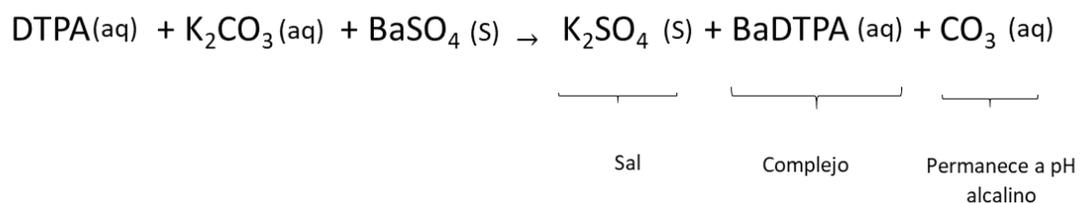
2.8 Disolución del sulfato de bario

Vogel (1983) menciona que el sulfato de bario es casi insoluble en agua y ácidos, pero el Bario, en una solución de cualquier carbonato soluble, produce carbonato de Bario soluble en ácido acético y en ácidos minerales. Así que, hervir sulfato de bario con una solución concentrada de, por ejemplo, carbonato de sodio, produce una transformación parcial en carbonato de bario. A su vez, hace hincapié en que un método más rápido para realizar la transformación, de prácticamente todo el sulfato, sería disgregar la barita usando de 4 a 6 veces su peso en carbonato de sodio. De hecho, establece que hirviendo el sulfato por una hora en una solución que contenga 15 veces su peso en carbonato disuelve el 99% del sulfato de bario y que, a su vez, éste se podría disolver en un ácido.

Debido a la limitada solubilidad del sulfato de bario, Putnis et al. (2008) señala que la disolución de barita o sulfato de bario puede realizarse en una solución quelante como el DTPA. El cual puede modificar la solubilidad de las moléculas de sulfato de bario y ponerlas en solución. Además, Bageri et al. (2017) indica que al agregar carbonato de potasio a esta solución de DTPA se removerá 25% más barita. Por lo que una forma de disolver la barita sería usando una solución de ácido pentético y carbonato de potasio.

Particularmente en una mezcla donde participa el ácido pentético, el hidróxido de potasio, el carbonato de potasio y el sulfato de bario, el KOH producirá un pH sumamente alcalino que, junto con las sales presentes, aumentaran la solubilidad del sulfato de bario. Sin embargo, lo que determinará que el sulfato de bario pueda solubilizarse será el DTPA. Debido a que el DTPA forma un complejo con el bario, como se señala en los productos de la reacción (Fig. 2), dejando libre el anión sulfato y el ion potasio provocando la formación de sulfato de potasio, mientras que el carbonato queda libre en el medio debido al pH básico con el que trabaja la reacción.

Figura 2. Productos de una mezcla de ácido pentético, carbonato de potasio y sulfato de bario.



2. Métodos

3.1 Análisis en el Microscopio de luz reflejada

Por medio del estereoscopio Nikon SMZ1000 se prepararon dos muestras que fueron trituradas en el VARI-MIX III. El proceso de preparación consistió en escoger y separar 100 zircones de doble terminación en perfectas condiciones para cada muestra, las cuales fueron identificadas como la muestra UA1X y UA10X. Los cristales de circonio utilizados fueron proporcionados por la doctora Mireia Doménech.

Esta separación se realizó sobre una hoja de papel en color negro con la intención de facilitar la visibilidad. La separación se realizó a mano contando circonio por circonio con ayuda de una aguja, la cual fue usada para tomar y manipular los cristales.

Posteriormente se usó el microscopio LEIKA MZ125 como parte del proceso de análisis de las muestras UA1X y UA10X (Fig. 3). En el cual se observaron y se tomaron fotografías de los cristales resultantes de la trituración.



Figura 3. Imagen del microscopio LEICA MZ 125.

3.2 Análisis de separación de circón por medio de trituración

El siguiente experimento fue realizado en la Universidad de Arizona en el laboratorio *Arizona LaserChron Center*. Para su realización se ocuparon diversos materiales, los cuales serán listados a continuación (Fig. 4).

Materiales:

- A. Molino (VARI-MIX III)
- B. Cápsula de titanio (Largo: 3.175cm, diámetro: 1.27cm)
- C. Anillo de plástico
- D. Esferas de acrílico de 0.3175 cm
- E. Pinzas, vaso de precipitado de 250 ml y lámpara
- F. Isopropanol y acetona en botellas exprimibles (piceta)
- G. Estereomicroscopio Nikon SMZ1000
- H. Muestra: barita y 200 circones de doble terminación
- I. Papel encerado

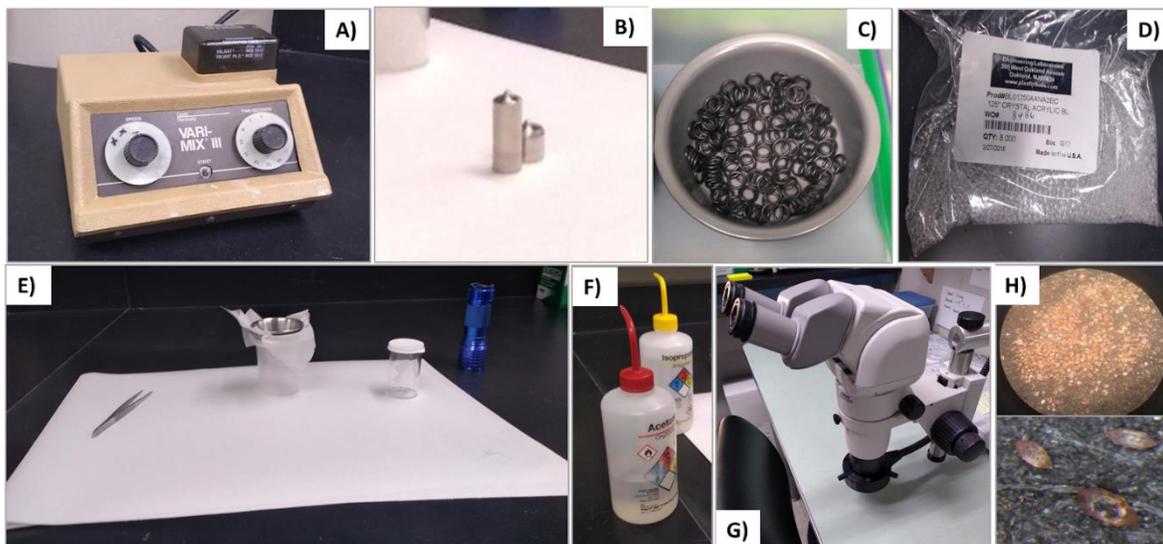


Figura 4. Equipos utilizados para el análisis de separación de circón.

Procedimiento

El VARI-MIX III es un equipo ideal para mezclar y pulverizar muestras, razón por la cual es usado con frecuencia en la separación de minerales.

El procedimiento comenzó con la preparación de las muestras que posteriormente serían sometidas al efecto del VARI-MIX III por tres minutos. Para este experimento se generaron dos muestras que individualmente contenían barita en diferentes proporciones y 100 granos de circón de doble terminación, los cuales, por medio el estereoscopio Nikon SMZ1000 fueron cuidadosamente seleccionados de modo que fueran lo más perfectos posibles y de esta forma mejorar la visualización de los resultados. Cabe mencionar que la diferencia entre cada una de las muestras radica en la cantidad de barita que contenían. La primera muestra con nombre UA1X contaba con una proporción 1:1 de barita y circón, mientras que la segunda muestra nombrada UA10X contaba con 10 veces más barita que granos de circón.

Una vez preparadas la muestras, fueron introducidas por turnos en una cápsula de titanio previamente limpiada para asegurarse de evitar la contaminación. Con la intención de prevenir que la cápsula se pegara entre sí, se insertó un anillo de plástico que cumple con esa función. Posteriormente se agregaron alrededor de 12 esferas de acrílico y se procedió a cerrar la cápsula, usando cinta para sellar y de esta forma aislar la muestra de manera que los granos no se perdieran durante el proceso.

Cada una de las muestras fue mezclada en el VARI-MIX III dos veces por seis minutos. La primera vez no se usó líquido alguno, mientras que en la segunda vez se agregó isopropanol. Este líquido tiene la función de limpiar las esferas de manera que los granos no se pierdan, por lo que se tuvo cuidado de que el líquido dentro de la cápsula cubriera el volumen ocupado por las esferas de acrílico.

Después de mezclar la muestra, ésta fue enjuagada y separada de la cápsula de titanio y las esferas de acrílico usando acetona. La muestra se vertió en un papel filtro colocado encima de un vaso de precipitado. Se confirmó que no quedarán

granos remanentes en la cápsula o en las esferas usando una la luz de una lámpara.

Para evitar la pérdida de los granos que pudieran estar pegados a la superficie de las esferas, se removieron cada una de ellas enjuagando con acetona. Una vez enjuagadas estas esferas fueron retiradas de la muestra. Se usó la acetona para enjuagar los granos de circón presentes en el papel filtro y para dirigirlos hacia el centro de forma que estuviera toda la muestra concentrada en un mismo punto.

Por último, ya seca la muestra fue puesta en un papel encerado para su embalaje. Se repitió este procedimiento para las dos muestras examinadas.

3.3 Experimentos de disolución de barita con DTPA

Con la intención de separar la barita del circón detrítico por medio de disolución, se realizaron una serie de 10 experimentos (Tabla 4). Los cuales tienen como propósito disolver la barita hirviendo el mineral en una solución de ácido pentético (DTPA) e hidróxido de potasio (KOH). En estos experimentos de disolución de barita con DTPA se empezó a implementar el uso de carbonato de potasio, a partir del experimento número tres (Tabla 4), para probar la efectividad de este reactivo al mejorar la disolución de barita.

Para cada experimento de disolución de barita con ácido pentético, se midió en gramos la cantidad inicial de muestra (barita) y la cantidad final, con el propósito de calcular el porcentaje de barita disuelto al concluir el experimento.

Tabla 4. Características de los experimentos de disolución de barita con DTPA.

Número de experimento		Masa de barita (g)		Concentración molar de DTPA	Concentración molar de KOH	Contenido de K_2CO_3	Volumen de la solución mL	Tiempo horas	Temperatura °C
		Inicial	Final						
1	A	0.046	0.021	0.5 M	2 M	-	30	8	140
	B	0.046	0.005	0.1 M	2 M	-	30	8	140
	C	0.044	0.006	0.05 M	2 M	-	30	8	140
2	A	0.022	Trazas	0.1 M	2 M	-	30	8	160
	B	0.022	Trazas	0.2 M	2 M	-	30	9	160
3	A	0.020	Trazas	0.1 M	2 M	Si	30	8	160
	B	0.021	Trazas	0.2 M	2 M	Si	30	8	160
	C	0.022	Trazas	0.5 M	2 M	Si	30	8	160
4	A	0.20	Trazas	0.1 M	2 M	-	400	8	195
5	A	0.20	0.05	0.1 M	1 M	Si*	400	0.5	195
	B	0.20	0.04	0.1 M	1 M	Si*	400	1	195
	C	0.20	0.007	0.1 M	1 M	Si*	400	1.5	195
6	A	0.20	0.005	0.5 M	2 M	Si	250	0.5*	195
	B	0.20	0.02	0.5 M	2 M	Si	250	1	195
7	A	0.20	0.008	0.1 M	1 M	Si	250	1	195
8	A	0.20	0.33	0.1 M	0.8 M	Si	250	0.5	195
9	A	0.20	0.06	0.1 M	0.5 M	-	250	1	195
10	A	-	-	0.1 M	0.5 M	Si	250	1	195

Materiales:

- | | | | |
|----|----------------------------------|----|----------------------------|
| A. | Vasos de precipitado de 30 ml | K. | Papel encerado |
| B. | Vaso de precipitado de 400 ml | L. | Trípode |
| C. | Vidrios de reloj | M. | Aro metálico |
| D. | Probeta de 10 ml | N. | Granos de barita |
| E. | Pipeta exprimible | O. | Granos de cuarzo |
| F. | 2 matraces volumétricos de 50 ml | P. | Agua desionizada |
| G. | Tiras indicadoras de pH | Q. | Ácido pentético (DTPA) |
| H. | Piceta | R. | Hidróxido de potasio (KOH) |
| I. | Embudo de filtración | S. | Báscula |
| J. | Papel filtro | T. | Placa calefactora |

Procedimiento**3.3.1 Experimento 1: prueba con tres concentraciones diferentes de DTPA.**

En primer lugar, se elaboró una solución madre de DTPA al 0.5 M con KOH al 2 M y agua des ionizada. Posteriormente se tomó una porción de esta solución madre para preparar dos concentraciones más, diluyendo hasta 0.1 M y 0.05 M (Fig. 5). Para diluir se usó una solución de hidróxido de potasio 0.28 M. Además, se buscó que cada una de las tres concentraciones de tuviera un pH de entre 11.5 y 12 pues Putnis et al. (2008) reporta que el DTPA es efectivamente disuelto.



Figura 5. Soluciones de menor concentración obtenidas a partir de la dilución de la solución madre 0.5 M DTPA.

El siguiente paso fue colocar 30 ml de cada una de las concentraciones en vasos de precipitado que contenía individualmente granos de barita y cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm. Los vasos de precipitado en donde se depositaron las concentraciones 0.5 M y 0.1 M contenían 0.046 g de barita, mientras que la solución de concentración de 0.05 M contenía 0.044 g. Los granos de cuarzo fueron agregados con la intención de prevenir una reacción violenta al bullir la solución.

Una vez dispuesta la barita en cada una de las tres concentraciones se procedió a calentar las soluciones con un tiempo de ebullición de ocho horas. La placa calefactora se estableció a una temperatura de 140 °C.

Finalmente, después de 12 horas de reposo las muestras se filtraron para obtener y pesar los granos restantes de barita que no fueron disueltos.

3.3.2 Experimento 2: prueba con dos concentraciones diferentes de DTPA

Este experimento se realizó trabajando con dos soluciones, la primera con una concentración 0.2 M DTPA y la segunda con una concentración 0.1 M DTPA, ambas con un pH de 11.5. En esta ocasión, en lugar de una solución básica, se utilizó agua desionizada para diluir la solución 0.2 M DTPA y preparar la solución 0.1 M DTPA.

Preparadas estas soluciones se dispusieron 30 ml de cada una de estas en vasos de precipitado que individualmente contenían 0.022 g de barita y un par de granos de cuarzo de alrededor de 0.5 cm. Posteriormente estas soluciones fueron colocadas en la placa calefactora a una temperatura de 160 °C.

La concentración 0.2 M tuvo un tiempo de ebullición de nueve horas mientras que la concentración 0.1 M un tiempo de ebullición de ocho horas. Después de reposar por tres horas, las muestras fueron filtradas con la intención de obtener, medir y observar la cantidad de barita restante.

3.3.3 Experimento 3: prueba con tres concentraciones diferentes de DTPA y K_2CO_3

A partir de una solución madre de 0.5 M de DTPA se prepararon dos soluciones más. Por lo que se trabajó con concentraciones de 0.1 M, 0.2 M y 0.5 M de DTPA. En esta ocasión la solución madre fue diluida con agua desionizada, por lo que el pH de cada solución resultante se encuentra entre los 11.5 y 12.

Cada una de las tres soluciones fueron pesadas con la finalidad de conocer el peso total de la solución acuosa. Se calculó individualmente el 6% de su peso total, para agregar en gramos esa cantidad de K_2CO_3 a la solución. Ya que Bageri et al. (2017) reporta que agregando de 5-7% de K_2CO_3 se aumenta la remoción de barita.

Se dispusieron 30 ml de cada una de las concentraciones en vasos de precipitado que individualmente contenían entre 0.020 y 0.0223 g de barita, cabe mencionar que la barita fue previamente secada en el horno para evitar medir el peso del agua que pudiera estar hidratando al mineral. Además, se agregó un par de granos de cuarzo de alrededor de 0.5 cm para evitar una reacción violenta durante la ebullición de la solución. Posteriormente estas soluciones se pusieron en la placa calefactora a una temperatura de 160 °C y tuvieron un tiempo de ebullición de 8 horas.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra de cada vaso de precipitado fue enjuagada y removida por medio de filtración. Posteriormente cada muestra fue secada en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma solamente pesar en una balanza analítica la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.4 Experimento 4: prueba con una solución 0.1 M DTPA a mayor volumen y sin Carbonato de Potasio (K_2CO_3)

En este experimento se trabajó con una solución 0.1 M de DTPA y 2 M KOH, el pH de la solución fue de 14. Se colocaron 400 ml de la solución en un vaso de precipitado que individualmente contenía 0.0253 g de barita, la cual fue previamente

secada en el horno para evitar medir el peso del agua que pudiera estar hidratando al mineral. Además, se agregó un par de granos de cuarzo de alrededor de 0.5 cm para evitar una reacción violenta al calentar la solución. Posteriormente esta solución fue puesta en la placa calefactora a una temperatura de 195 °C con un tiempo de ebullición de 8 horas.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra fue enjuagada y removida del vaso de precipitado por medio de filtración. Posteriormente la muestra fue secada en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma solamente pesar en una balanza analítica la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.5 Experimento 5: prueba con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 a mayor volumen y con diferente tiempo de ebullición.

Para este experimento se prepararon tres soluciones 0.1 M de DTPA y 1 M KOH a las cuales se les agregó carbonato de potasio. La cantidad agregada de K_2CO_3 fue aproximadamente el 4% del peso de solución acuosa total.

Posteriormente se dispusieron individualmente 250 ml de solución en tres vasos de precipitado. Cada uno de estos vasos contenían entre 0.0218 y 0.0232 gramos de barita. Además, se agregó un par de granos de cuarzo de alrededor de 0.5 cm para evitar una reacción violenta al momento de la ebullición.

La muestra de barita con la que se trabajó fue previamente secada en el horno para evitar medir el peso del agua que pudiera estar hidratando al mineral. Posteriormente cada uno de los vasos de precipitado fueron puesta en la placa calefactora a una temperatura de 195 °C. El tiempo de ebullición para el vaso que contenía 0.0218 g de barita fue de 30 minutos. Los dos vasos restantes contenían 0.0232 g de barita, la diferencia fue que uno tuvo un tiempo de ebullición de 60 minutos mientras que el otro tuvo un tiempo de ebullición de 120 minutos.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra de cada vaso de precipitado fue enjuagada y removida por medio de filtración. Posteriormente cada muestra fue secada en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma pesar solamente la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.6 Experimento 6: prueba con una solución 0.5 M DTPA y K_2CO_3 con diferente tiempo de ebullición.

En esta ocasión se realizaron dos pruebas con una solución 0.5 M DTPA con condiciones similares, la diferencia radicó en el tiempo en que la solución duró en ebullición.

El primer vaso de precipitado contenía 0.2021 g de barita, cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm y 250 ml de una solución 0.5 M DTPA, 2 M KOH y 6 % de K_2CO_3 . La muestra fue agitada y estuvo reposando en la solución un tiempo de tres horas. Su tiempo de ebullición fue de 30 minutos y se estableció una temperatura de 195 °C en la placa calefactora.

El segundo vaso de precipitado contenía 0.2003 g de barita, cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm y 250 ml de una solución 0.5 M DTPA, 2 M KOH y 6 % de K_2CO_3 . La muestra tuvo un tiempo de ebullición de 60 minutos y se estableció una temperatura de 195 °C en la placa calefactora.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra de cada vaso de precipitado fue enjuagada y removida por medio de filtración. Posteriormente cada muestra fue secada en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma solamente pesar en una balanza analítica la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.7 Experimento 7: prueba con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con tiempo de ebullición de 60 minutos.

Para esta prueba se prepararon 250 ml de una solución 0.1 M DTPA Y 1 M KOH a la cual se agregó K_2CO_3 . La cantidad agregada de K_2CO_3 fue el 6% del peso de la solución acuosa total.

Esta solución fue dispuesta en un vaso de precipitado junto con una muestra de barita de 0.2011 g y cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm, en una placa calefactora a una temperatura de 195 °C. El tiempo de ebullición fue de 60 minutos.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra fue enjuagada y removida del vaso de precipitado por medio de filtración. Posteriormente la muestra fue secada en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma solamente pesar en una balanza analítica la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.8 Experimento 8: prueba con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con tiempo de ebullición de 30 minutos.

Para esta prueba se prepararon 250 ml de una solución 0.1 M DTPA Y 1 M KOH a la cual se agregó K_2CO_3 . La cantidad agregada de K_2CO_3 fue el 6% del peso de la solución acuosa total.

Esta solución fue dispuesta en un vaso de precipitado junto con una muestra de barita de 0.2010 g y cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm, en una placa calefactora a una temperatura de 195 °C. El tiempo de ebullición fue de 30 minutos.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra fue enjuagada y removida del vaso de precipitado por medio de filtración. Posteriormente la muestra fue secada en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma solamente pesar en una balanza analítica la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.9 Experimento 9: prueba con una solución 0.1 M DTPA sin K_2CO_3 con tiempo de ebullición de 60 minutos.

Para esta prueba se prepararon 250 ml de una solución 0.1 M DTPA Y 0.5 M KOH. La cual fue dispuesta en un vaso de precipitado junto con una muestra de barita de 0.2010 g y cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm, en una placa calefactora a una temperatura de 195 °C. El tiempo de ebullición fue de 60 minutos.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra fue enjuagada y removida del vaso de precipitado por medio de filtración. Posteriormente se secó la muestra en el horno para eliminar el agua presente y de esta forma solamente pesar en una balanza analítica la masa remanente de barita, para calcular el porcentaje de barita disuelto durante este proceso.

3.3.10 Experimento 10: prueba con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con tiempo de ebullición de 60 minutos en una muestra de arenisca.

Este experimento consistió en comprobar la eficacia de la solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 al 6% para disolver la barita presente en una muestra común de arenisca recolectada en campo.

Este experimento contó con tres fases. La primera etapa fue la recolección de la muestra, la segunda fue la preparación de la muestra y por último la aplicación del proceso de disolución de barita a la muestra recolectada (Fig. 6).

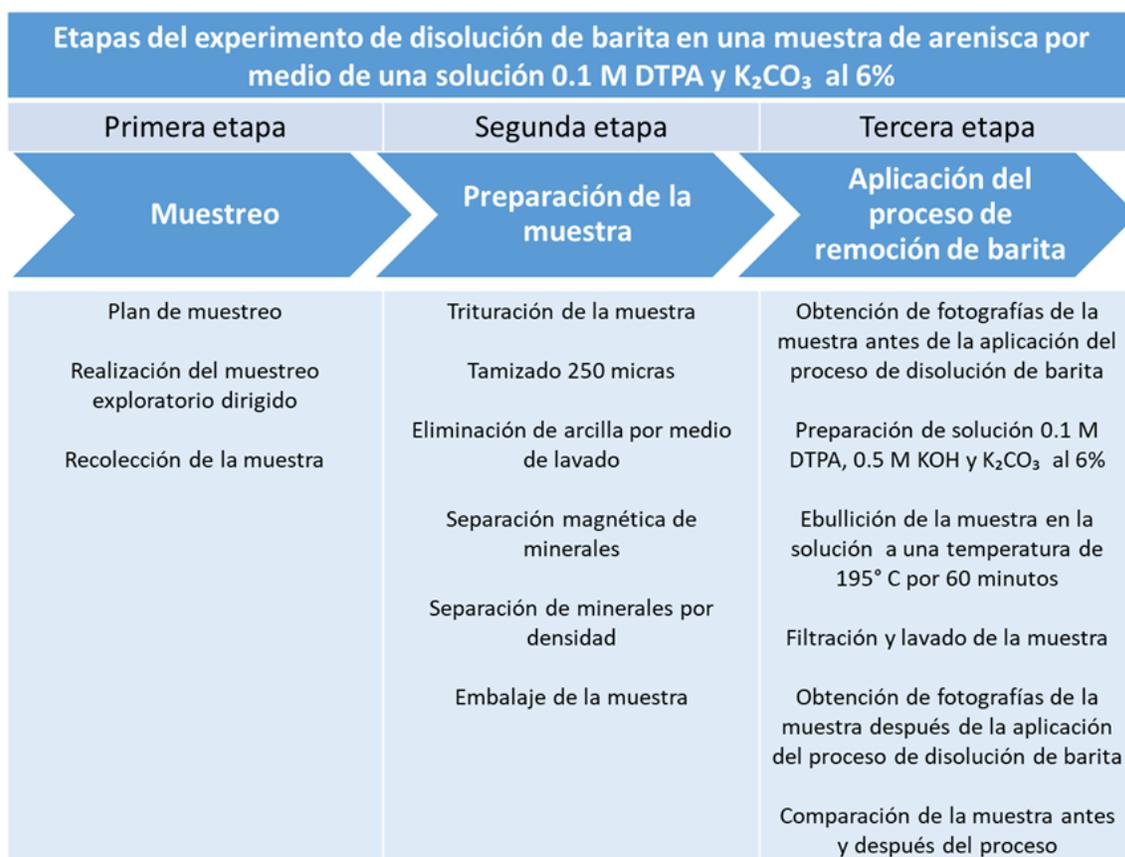


Figura 6. Proceso de la metodología seguida en el experimento número 10.

En la primera fase del experimento se realizó un muestreo exploratorio dirigido, en la comunidad de San Pablo, Nuevo León, al Noreste de México (Fig. 7). La intención fue obtener una muestra de arenisca de la formación Alamar. La muestra fue tomada del punto con coordenadas UTM QZ14 388575.50 E, 2731851.85 N.

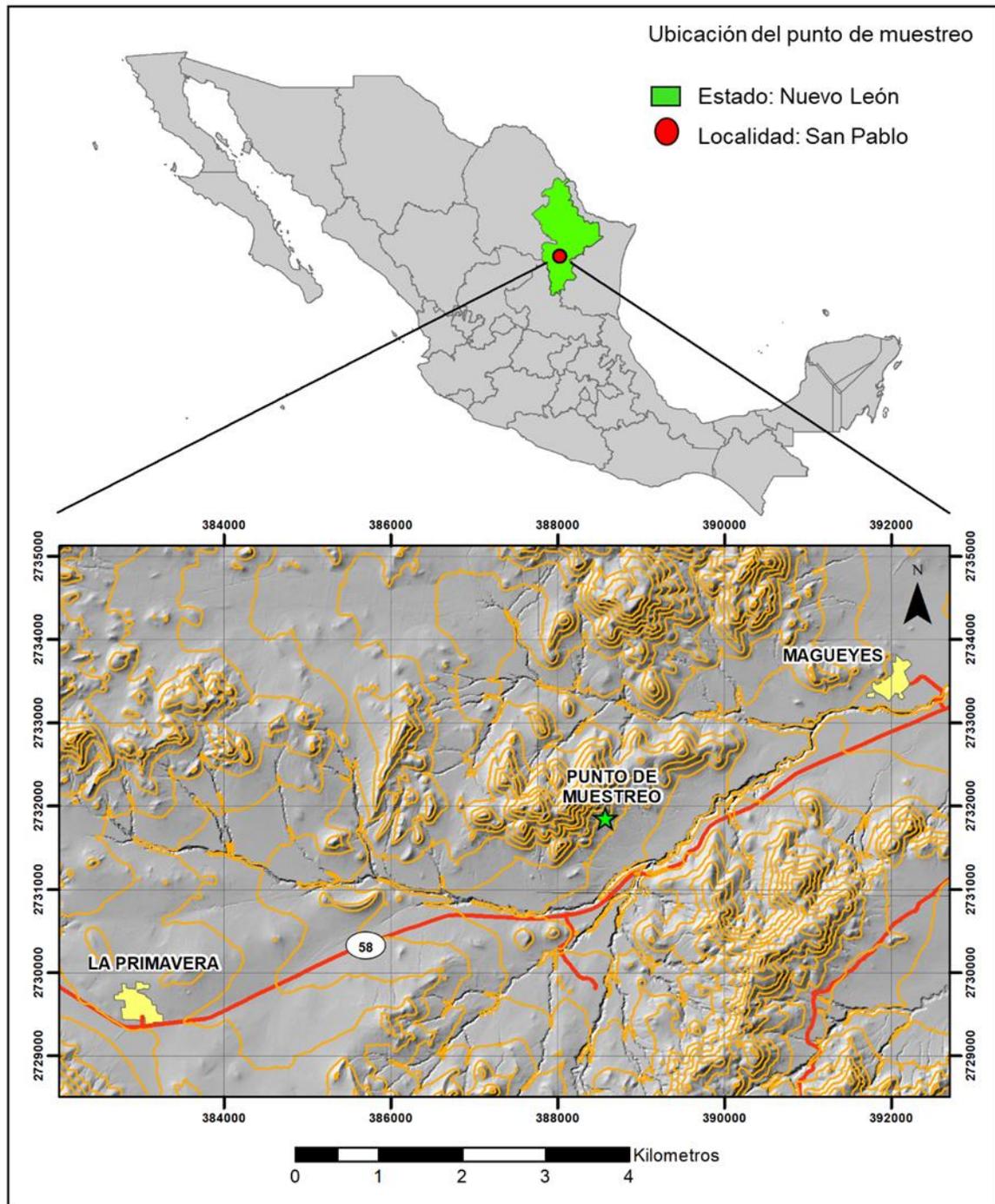


Figura 7. Localización del punto de muestreo ubicado en la localidad de San Pablo Nuevo León. La muestra fue tomada de la formación Alamar

Una vez recolectada la muestra se preparó en el laboratorio para continuar con el proceso de separación de minerales. El proceso comenzó triturando la roca y tamizando a un tamaño de 250 micras ya que la mayoría de los minerales pesados como el circón se encuentran en la fracción fina de la roca (Tyrrell G., 1963). Sin embargo, la elección del tamaño del tamiz será con respecto al tamaño de grano de los cristales presentes en la roca.

La mayoría de las areniscas tienen contenido de limo y arcillas (Twenhofel H., 1939), además de los granos finos que se generan al momento de triturar la roca, razón por la cual se lavó la muestra con una batea de oro para eliminar esta fracción de contenido fino. Eliminada esta porción arcillosa se procedió a secar la muestra con ayuda de una lámpara para posteriormente realizar la separación magnética de minerales (Fig. 8).

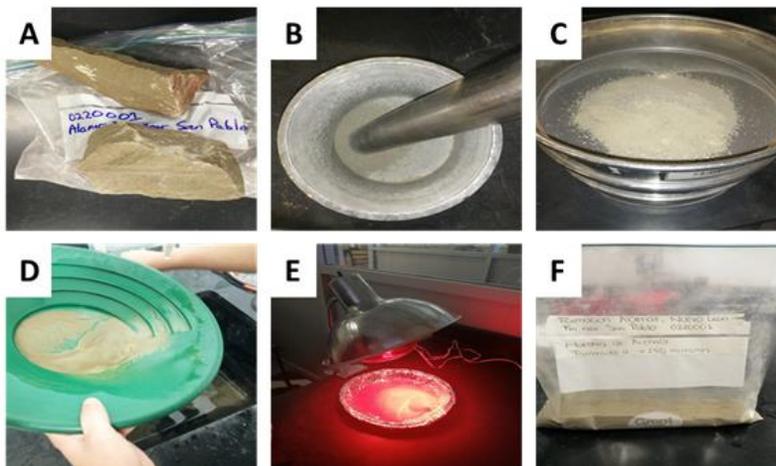


Figura 8. Diferentes pasos de preparación de la muestra. A) Muestra de arenisca de la Formación Alamar. B) Trituración de la roca. C) Tamizado de la muestra a 250 micras. D) Eliminación de la porción arcillosa por medio de lavado en una batea de oro. E) Eliminación de humedad de la muestra a través de calor. F) Muestra rotulada y lista para continuar con la separación magnética.

La separación magnética de minerales se realizó en el Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) con la ayuda de un separador magnético llamado Frantz (Fig. 9). Este equipo hizo posible separar de la roca, los minerales que tienen propiedades magnéticas y la fracción mineral no magnética. Este paso en la separación es importante porque como Campos et al. (2005) menciona el circón es un mineral que se encuentran en la fracción no magnética de

la roca, por lo que el magneto nos permitió retirar de la muestra inicial la porción magnética no requerida.



Figura 9. Separador magnético "Frantz" usado para segregar la fracción magnética y la no magnética de la roca.

Separados los minerales no magnéticos de la muestra (Fig. 10) se procedió a realizar la separación de minerales ligeros y pesados. Esta separación se lleva a cabo por medio del uso de líquidos pesados en un embudo (Tyrrell G., 1963) aprovechando la diferencia de densidad que existe entre cada mineral. El líquido utilizado fue una solución de heteropolitungstos de litio (LST) en agua a una densidad de 2.7 g/mL. Esta solución permite que los cristales de cuarzo y feldespatos floten, mientras que los de mayor densidad como el circón se hunden, haciendo posible su extracción a través de un filtro. Posteriormente, los cristales que fueron separados fueron enjuagados y embalados en un papel encerado.

La siguiente fase consistió en observar en el microscopio e identificar si la muestra contenía cristales de circón y cristales de barita. Además de tomar algunas fotografías que nos mostraran el estado de la muestra antes de ser sometida al proceso de remoción de barita.

Para el proceso de disolución con una solución de DTPA se prepararon 250 ml de una solución 0.1 M DTPA Y 1 M KOH a la cual se agregó 15.42 g de K_2CO_3 . La cantidad agregada de K_2CO_3 fue el 6% del peso de la solución acuosa total.

Esta solución fue dispuesta en un vaso de precipitado junto con la muestra en una placa calefactora a una temperatura de 195 °C. El tiempo de ebullición fue de 60 minutos.

Finalizado el tiempo de ebullición la muestra fue enjuagada y removida del vaso de precipitado por medio de filtración. Para después ser secada y observada en el microscopio LEIKA MZ125. Además, se obtuvieron imágenes que mostraran el estado final de la muestra para comparar si hubo un cambio en el estado de los cristales.

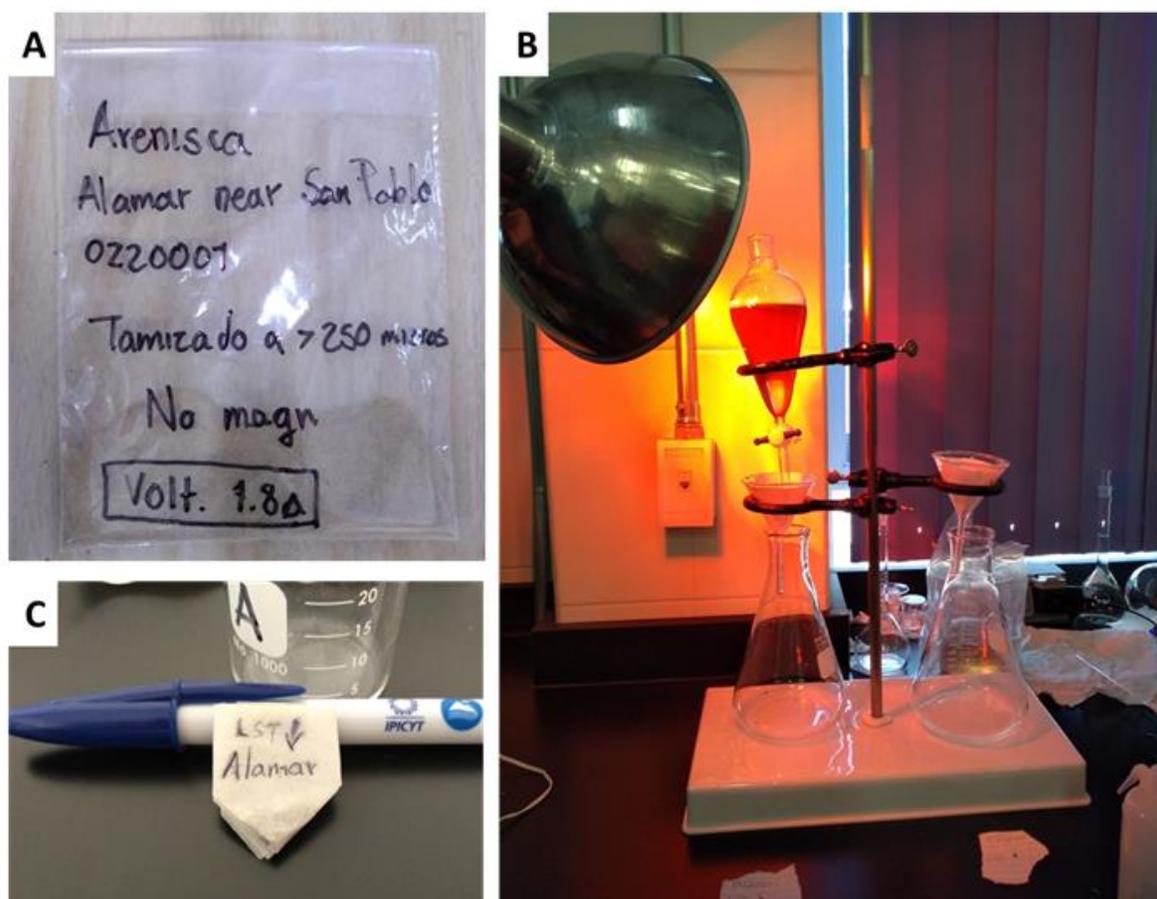


Figura 10. Proceso de separación de minerales por medio de la Densidad. A) Minerales no magnéticos de la muestra, separados en el Frantz. B) Uso de líquidos pesados para separar los minerales más densos como el circón, de la fracción ligera de la muestra. En líquido minerales como el cuarzo y el feldespato se hunden, permitiendo retirar los minerales pesados por medio de filtración. C) Muestra rotulada de los minerales pesados resultantes del procedimiento de separación.

3.4 Análisis de microscopía electrónica de barrido

Este análisis fue realizado con un microscopio electrónico de barrido (SEM) ESEM FEI QUANTA 200 en el laboratorio LINAN ubicado en las instalaciones del IPICYT. El objetivo fue obtener imágenes que permitieran la visualización de la morfología superficial y los contrastes en la superficie de cristales de barita que fueron sometidos a los experimentos con DTPA a concentraciones 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M, así como imágenes de un cristal de barita sin tratar. Además, también se obtuvieron imágenes de los cristales de circonio que fueron expuestos a la acción del VARI-MIX III e imágenes del estado de un cristal de circonio antes y después de ser sometido al proceso de disolución de barita con una solución DTPA 0.1 M y K_2CO_3 al 6%. Los diversos materiales ocupados serán listados a continuación (Fig. 11).

Materiales:

- Microscopio binocular LEICA
- 2 portamuestras tipo Pin de 25 mm.
- Cinta adhesiva de carbono de doble cara
- Pinzas
- ESEM FEI QUANTA 200
- Muestras (cristales de barita sometidos a DTPA, cristales de circonio expuestos al VARI-MIX III)



Figura 11. Materiales utilizados en la preparación de la muestra observada en el SEM. A) Microscopio binocular. B) Cinta de carbono. C) Pinzas. D) Guantes. E) Pin, lugar en donde se adhieren los cristales. F) Microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 100.

Procedimiento

3.4.1 Obtención de imágenes en el microscopio electrónico de barrido de cristales de barita sin tratar, de cristales de barita sometidos a concentraciones 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M DTPA y de los cristales de circón resultantes a la trituración en el VARI-MIX III.

Con ayuda del microscopio binocular se prepararon las muestras a analizar. Las cuales están constituidas por algunos ejemplares resultantes de los experimentos anteriormente mencionados.

En primer lugar, los cristales fueron adheridos al porta muestras utilizando una pequeña porción de cinta adhesiva de carbono de doble cara. Debido a que es necesario que la muestra esté limpia y seca, se usaron guantes y pinzas para evitar contaminación e interferencia, pues por ejemplo la grasa natural de las manos puede producir que el haz de electrones se desvíe, ocasionando distorsiones en la imagen y en el estudio.

Las muestras fueron distribuidas en dos diferentes pines. En un pin se montaron los cristales de barita y en otro los cristales de zircón. Se analizaron 4 diferentes

muestras de cristales de barita, dentro de las que se encontraban una muestra por cada concentración a la que se realizaron los experimentos con DTPA; 0.05 M, 0.1 M, y 0.5 M. Además, se examinó una porción de barita fresca, la cual sirvió para comparar las alteraciones que pudiera sufrir la barita al estar expuesta al ácido pentético.

Igualmente se montaron en un pin ejemplares de zircón de las muestras UA1X y UA10X. Así como ejemplares sin triturar que sirvieran de referencia para verificar los posibles cambios causados por el VARI-MIX III.

Finalmente, una vez listas las muestras se introdujeron y se examinaron en alto vacío en el microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200. Las imágenes fueron capturadas tomando cuidado de identificar cambios en superficie los cristales.

Además de mantener una magnificación de 250 X para enfocar los cristales completos y una magnificación de 500 X para enfocar una parte específica del cristal.

3.4.2 Comparación superficial de un cristal de zircón expuesto a una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 al 6% con tiempo de ebullición de 60 minutos.

Este experimento consistió en observar cambios en la morfología superficial del zircón por medio de la técnica de electrones secundarios y la técnica de electrones retrodispersados. Por lo que se tomaron fotografías de un cristal de un tamaño aproximado de 0.5 cm en el microscopio electrónico de barrido antes y después de someter al cristal al proceso de remoción de barita con una solución 0.1 M DTPA. De esta forma observamos si existen cambios en la superficie del cristal ocasionados por estar en contacto con la solución.

Para esta prueba se prepararon 250 ml de una solución 0.1 M DTPA Y 0.5 M KOH a la cual se agregó K_2CO_3 . La cantidad agregada de K_2CO_3 fue el 6% del peso de la solución acuosa total.

Una vez preparada la solución, esta fue puesta en un vaso de precipitado junto con un cristal de circón de 0.5 cm y cristales de cuarzo de alrededor de 0.5 cm, en una placa calefactora a una temperatura de 195 °C. El tiempo de ebullición fue de 60 minutos.

Finalizado el tiempo de ebullición el cristal fue enjuagado y removido del vaso de precipitado por medio de filtración. Posteriormente el circón fue montado en un pin con cinta de carbono para poder ser observado en el microscopio QUANTA FEG 250.

Las imágenes fueron captadas teniendo cuidado de identificar los mismos puntos en la superficie del cristal antes y después del tratamiento, esto se logró marcando una flecha en el pin indicando el norte del cristal para de esta forma orientar el haz de luz a los puntos escogidos (Fig. 12). Usando las magnificaciones de 100 X, 250 X, 1000 X, 2500 X y 5000 X.



Figura 12. Cristal de circón montado de forma orientada en un pin para su observación en el SEM. La flecha negra señala la forma la en la que el cristal está orientado.

3.5 Limitaciones e incertidumbres

Limitaciones

En primer lugar, una limitación que este método presenta es que sólo es aplicable en rocas que contengan barita, por lo que al ser un método muy específico su utilización se reduce a rocas sedimentarias.

Además, otra limitación sería que el tiempo de este proceso de remoción de barita por disolución es más tardado en comparación con el método de trituración física actualmente empleado. Por lo que, un inconveniente de este tratamiento con DTPA sería que el procedimiento tarda alrededor de 3 horas por muestra, mientras que el procedimiento de trituración con el molino se toma alrededor de 15 minutos por muestra.

Así mismo, al usar este procedimiento se estarían generando desechos que no son biodegradables. Y aunque en comparación con otros ácidos el DTPA no resulta tan agresivo o peligroso, si persiste en el ambiente. Por lo que existe la inquietud sobre su liberación, en especial al medio ambiente acuático (Putnis et al., 2008).

Por otra parte, el contenido de isotopos de uranio y de plomo en los cristales de circón es lo que permite que estos sean usados para el apoyo de estudios geológicos (Fedo et al., 2003). Siendo el DTPA un agente que secuestra iones metálicos (Bageri et al., 2017) y teniendo en cuenta que el uranio y el plomo son metales, una limitación sería que el DTPA capture al uranio y al plomo además del ion bario de la barita. Por lo que se debe confirmar que este proceso de disolución con DTPA no afecte la composición química del circón.

Incertidumbres

Debido a los diversos procesos involucrados en el procedimiento de disolución de barita con DTPA, podemos encontrar incertidumbre en la medición de las variables de este trabajo. Esta incertidumbre es ocasionada tanto por la exactitud en la realización del tratamiento, como por la precisión de los instrumentos utilizados, ya que una pequeña variación en el análisis puede introducir sesgos. De hecho, el error

instrumental en la medición de las muestras de barita ocasiona un error en el porcentaje de la masa de barita removida en los experimentos de $\pm 0.3 \%$. Por lo tanto, a continuación, se describen las principales fuentes de error que pudieran incidir en los resultados.

Con respecto a la exactitud de la realización del tratamiento la principal incertidumbre es la temperatura. Pues, podría existir variación en la temperatura de la solución. Debido a que se utilizó como referencia la temperatura indicada por la placa calefactora, y no se midió directamente la temperatura en cada solución. Por lo que, este trabajo se limita solo a mencionar la temperatura establecida en la placa calefactora y a remarcar que cada solución estuvo en ebullición. Sin embargo, al no conocerse con precisión la temperatura en que la muestra estuvo en ebullición, existe un error que no fue calculado. Así mismo, otra incertidumbre es el tiempo, en especial el tiempo en que cada muestra estuvo en contacto con la solución de DTPA. De hecho, existe en cada experimento una variación de la medición del tiempo de ebullición estimada de entre -1 minuto y +5 minutos. Esta incertidumbre en el tiempo de ebullición, no incluye el tiempo de calentamiento previo ni el tiempo de enfriamiento posterior en el que la muestra estuvo reposando en la solución.

Un ejemplo de cómo una variación del tiempo de exposición de una muestra al reactivo cambia los resultados, lo podemos observar en el experimento 6. Donde hubo una variación mayor en el tiempo en que la muestra reposó en la solución, después de haber transcurrido el tiempo de ebullición. Notamos que el experimento 6A, el cual está marcado con un asterisco, que a pesar de tener un tiempo de ebullición menor al experimento 6B, tuvo como resultado un mayor porcentaje de disolución de barita. Esto, debido a que la muestra estuvo reposando en la solución un tiempo extra de tres horas. Razón por la que en el experimento 7 y 8 se volvió a verificar como el tiempo de ebullición incide en el porcentaje de disolución. Solo que en esta ocasión ambas muestras fueron retiradas de la solución una vez concluido el tiempo de ebullición sin tiempo extra de reposo.

Al mismo tiempo, otro experimento marcado con un asterisco es el 5 A, B y C pues tiene incertidumbre agregada en el contenido de K_2CO_3 . Un error en la preparación

de la solución nos impide saber con exactitud el porcentaje de reactivo que fue agregado. No obstante, se estima que la cantidad agregada a la solución es de un 4%, menor a la que se trabajó en el resto de los experimentos.

En relación con el error instrumental se puede decir que los equipos utilizados propician pequeñas variaciones en las mediciones del volumen de la solución (Tabla 5), la masa de la muestra y la masa del reactivo (Tabla 6). Con respecto al volumen de la solución cada matraz utilizado tiene diferente error. La tolerancia de los matraces volumétricos de 200 ml¹ y 250 ml² fueron verificados en la página de la compañía BeScience. Las especificaciones de los matraces volumétricos de 50 ml y 100 ml, de la marca KIMAX³ fueron consultadas por la compañía DISMAT, así como también el error en la probeta graduada⁴ de la marca KIMAX.

Las especificaciones técnicas de la balanza Precisa usada en la medición de los reactivos fueron obtenidas a partir de la información proporcionada por la compañía COCIBA⁵. Para pesar las muestras de los experimentos 1 y 2 se usó la balanza Ohaus Pioneer⁶, y las especificaciones de esta balanza fueron obtenidas de la compañía PROLAB, mientras que para pesar las muestras de los experimentos 3 al 10 se usó la balanza Sartorius, cuyas especificaciones fueron obtenidas por la compañía Vosen⁷.

¹ <https://www.bescience.com/products/matraz-volum-a-tapon-vidrio-200> Consultado: 14/06/2020

² <https://www.bescience.com/products/matraz-volum-a-tapon-vidrio-250> Consultado: 14/06/2020

³ http://www.dismant.com.mx/index.php?route=product/manufacturer/info&manufacturer_id=138 Consultado: 14/06/2020

⁴ http://www.dismant.com.mx/index.php?route=product/product&manufacturer_id=138&product_id=1568&page=2 Consultado: 14/06/2020

⁵ http://www.cociba.com/catalogo/index.php?route=product/product&product_id=76 Consultado: 14/06/2020

⁶ https://pro-lab.com.mx/balanza_analitica_120g_cal_ext_2199.html Consultado: 14/06/2020

⁷ <https://www.balanzasvosen.com/producto/balanza-analitica-sartorius/> Consultado: 14/06/2020

Tabla 5. Error de los instrumentos usados para calcular el volumen y concentración de las soluciones.

Error Instrumental en la medición de volumen		
Instrumento	Volumen (mL)	Error (mL)
Matraz de aforar	50	± 0.05
	100	± 0.08
	200	± 0.1
	250	± 0.12
Probeta	10	± 0.1

Tabla 6. Confiabilidad de las balanzas usadas para pesar los reactivos y las muestras de barita.

Error Instrumental en la medición de masa				
Elemento pesado	Balanza	Legibilidad (mg)	Repetibilidad (mg)	Linealidad (mg)
Reactivos	Precisa	1	1	1.5
Muestras	OHAUS	0.1	0.1	0.2
	Sartorius	0.1	0.2	0.3

3. Resultados

4.1 Resultados del análisis de separación de circón por medio de VARI-MIX III

El análisis en el microscopio estereoscópico permitió observar que tanto la muestra UA1X como la muestra UA10X perdieron granos después de pasar 6 minutos en el molino VARI-MIX III.

Inicialmente ambas muestras contenían 100 cristales. Pero al realizar el conteo de cristales remanentes, identificados como los cristales resultantes que permanecen en la muestra al finalizar el experimento, observamos que en la muestra UA1X solo restaban 64 cristales, mientras que en la muestra UA10X 70 cristales. Tal como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7 Cantidad de cristales remanentes al finalizar el experimento en el VARI MIX III.

Características	Muestras	
Nombre	UA1X	UA10X
Cantidad inicial	100 granos	100 granos
Cantidad final	64 granos	70 granos

Del conteo de los cristales resultantes también se realizó una clasificación en función de su grado de deterioro. El criterio utilizado consistió en reconocer que tanto se diferencian los cristales de su estado inicial a su estado final (Fig. 13). Debido en un principio todos los granos estaban completos y tenían una doble terminación. Sin embargo, una rápida inspección de las muestras en el microscopio permitió observar que varios granos estaban fracturados y rotos.



Figura 13. Comparación del estado inicial y final de los cristales de circón sometidos a la trituración en el VARI-MIX III.

Los cristales se clasificaron como rotos, redondeados, completos y perfectos. Los granos **Rotos** fueron aquellos que estaban partidos por la mitad. Los granos **Redondeados** fueron los que perdieron una o ambas terminaciones puntiagudas, pero permanecieron sin ser partidos por la mitad. Los cristales clasificados como **Completos** fueron aquellos granos que conservaron la doble terminación, aún sin ser tan puntiaguda como al principio. Mientras que los cristales clasificados como **Perfectos** fueron aquellos que permanecieron con la doble terminación tal como en el principio. La Tabla 8 muestra la cantidad de cristales remanentes según la clasificación en función de su deterioro.

Tabla 8. Cantidad de cristales remanentes según su deterioro.

Características de los cristales remanentes	Muestras	
	UA1X	UA10X
Nombre	UA1X	UA10X
Cantidad inicial de cristales	100	100
Rotos por la mitad	24	7
Redondeados	17	9
Completos	20	41
Perfectos	3	13
Total de cristales remanentes	64	70

Es importante mencionar que la integridad de los granos remanentes se vio comprometida. Pues además del rompimiento y trituración, se observó en el microscopio la presencia de fracturas en la superficie de los cristales que de primera instancia parecía estar intactos (Fig. 14). Así también como en la superficie de los que resultaron quebrados (Fig. 15).

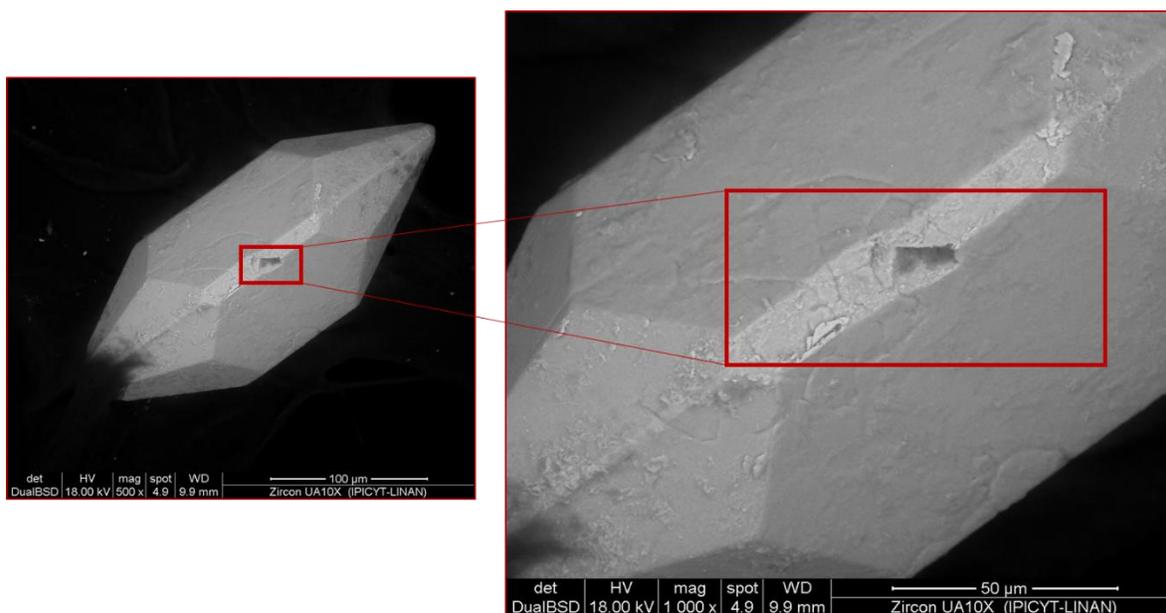


Figura 14.. Fracturas en la superficie de cristales remanentes como resultado a la trituración en el VARI MIX III.

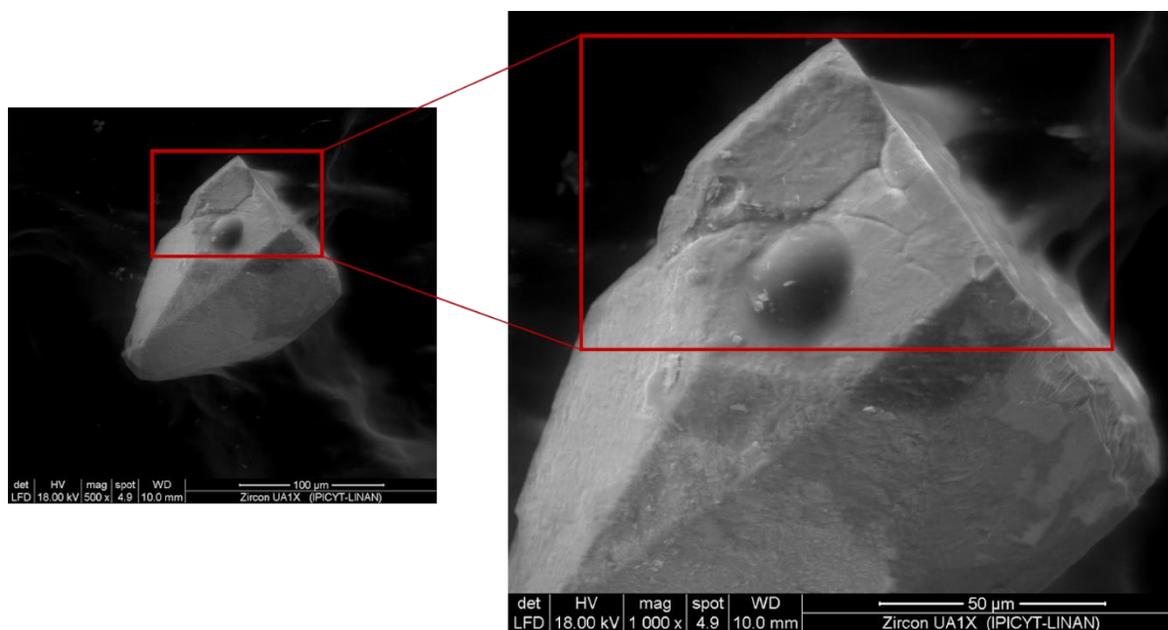


Figura 15. Fracturas en la superficie de un cristal de circón roto como resultado de la trituración en el VARI MIX III.

4.2 Resultados de las pruebas de disolución de barita con DTPA

Después de llevar a cabo el proceso de disolución de barita utilizando diferentes concentraciones de una solución de DTPA e hidróxido de potasio, se obtuvieron los siguientes resultados para cada uno de los diferentes experimentos (Tabla 9).

Tabla 9. Resultados de los experimentos de disolución de barita con DTPA.

Experimento de disolución de barita con DTPA		Porcentaje de barita disuelta
1	A	55.3 %
	B	89.1 %
	C	86.3 %
2	A	No calculable
	B	No calculable
3	A	No calculable
	B	No calculable
	C	No calculable
4	A	No calculable
5	A	74.3 %
	B	79.6 %
	C	96.2 %
6	A	97.1 %
	B	87.7 %
7	A	95.6 %
8	A	83.5 %
9	A	68.9 %
10	A	-

En el experimento número uno se observó que después de ocho horas de estar la barita en contacto con la solución a una temperatura de 140° C la concentración 0.1 M fue la que más barita pudo disolver. Reduciendo un 81.6% la masa inicial, mientras que la solución 0.5 M redujo un 55.32% y la concentración 0.05 un 86.37%.

Para el experimento dos se usaron las concentraciones 0.1 M y 0.2 M DTPA. En esta ocasión se redujo a la mitad la masa inicial de barita a disolver, en comparación con el experimento anterior. Teniendo como objetivo disolver 0.022 g, de los cuales la cantidad remanente de barita fue menor a 0.001 g. Por lo que al obtener trazas de barita el porcentaje total de disolución no pudo ser calculado.

En el experimento número tres se agregó K_2CO_3 a las tres concentraciones de la solución DTPA con las que se trabajó. En esta prueba también se obtuvieron trazas de barita. Por lo que el porcentaje total de disolución no pudo ser calculado.

Para el experimento número cuatro no se agregó K_2CO_3 a la solución. Sin embargo, hubo un incremento en las variables de volumen y temperatura en comparación con los experimentos anteriores. En esta prueba también se obtuvieron trazas de barita. Por lo que el porcentaje total de disolución no pudo ser calculado.

En el experimento cinco la variable a examinar fue el tiempo. Para esta prueba se calculó el porcentaje de disolución de una solución 0.1 M DTPA y 6% K_2CO_3 que se sometió a tres diferentes tiempos de ebullición. La solución que estuvo en la placa calefactora por 30 minutos disolvió el 74.3% de la muestra inicial de barita mientras que la solución que se expuso al calor por 60 minutos disminuyó un 79.6%. La solución en la que mayor porcentaje de disolución se observó fue la que tuvo un tiempo de ebullición de 120 minutos diluyendo un 96.2% de los cristales de barita que contenía la muestra.

En el experimento número seis se consiguió una disolución del 87.7% en la solución que tuvo un tiempo de ebullición de 60 minutos, mientras que la solución que tuvo un tiempo de ebullición de 30 minutos consiguió un 97.1% de disolución de barita.

A través del experimento siete se obtuvo un porcentaje de disolución de barita de 95.6%, esto se logra con una solución 0.1 M DTPA a una temperatura de ebullición de $195^\circ C$ durante 60 minutos. De forma similar, pero reduciendo el tiempo de ebullición a 30 minutos, se alcanzó en el experimento número ocho un porcentaje de disolución de barita de 83.59%.

Sin embargo, en el experimento 9 al trabajar con una solución 0.1 M DTPA, pero sin contenido de K_2CO_3 obtuvimos un porcentaje de disolución de barita de 68.90%.

Por último, en el experimento 10 al trabajar con una muestra obtenida en campo, se observó bajo el microscopio la presencia de cristales de barita antes de someter la muestra al proceso de disolución con DTPA (Fig. 16). Sin embargo, después del tratamiento la muestra volvió a ser examinada en el microscopio y estos cristales no se encontraron presentes.

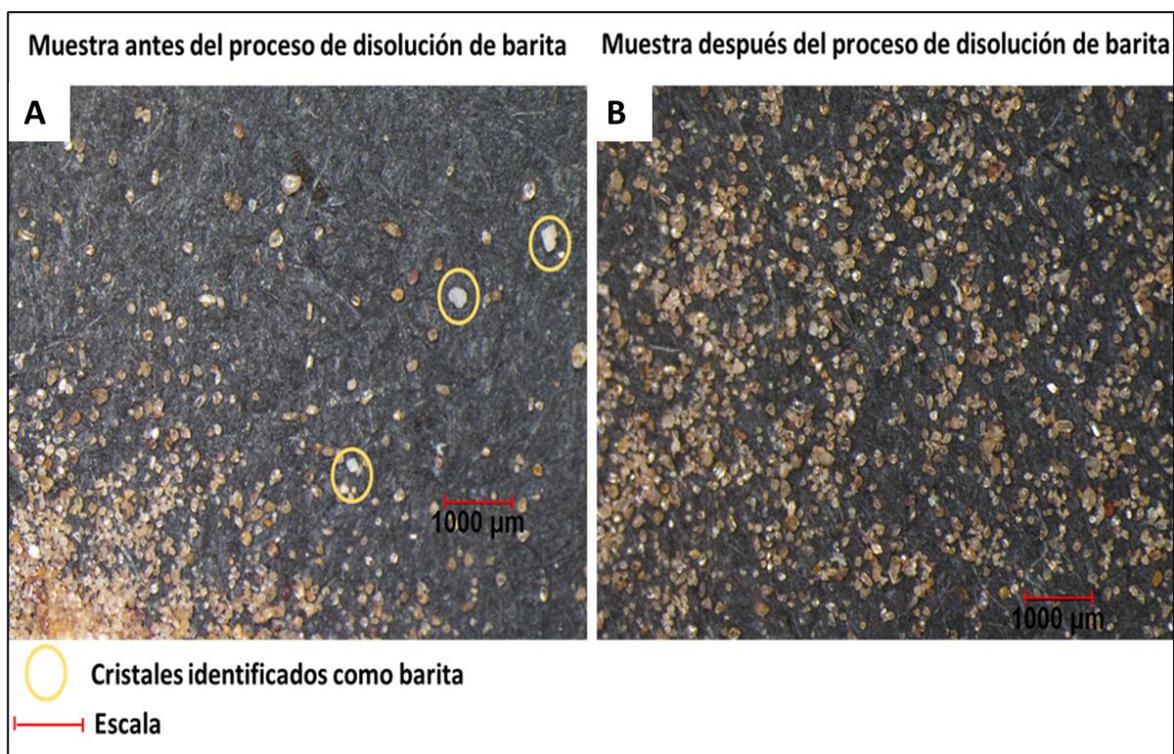


Figura 16. Imágenes de la muestra obtenida en la formación Alamar. A) Presencia de cristales blancos parduzcos en la muestra, reconocidos como Barita. B) Muestra sin presencia de cristales una vez sometida al tratamiento con DTPA y K_2CO_3

4.3 Resultados del análisis SEM en cristales de barita fresca y barita expuesta al tratamiento con DTPA.

Para el análisis de la morfología superficial de cristales de barita se realizó una comparación entre un cristal de barita sin ningún tipo de tratamiento y otros dos cristales de barita que fueron sometidos individualmente a una solución de DTPA de concentraciones 0.05 M y 0.1 M, por un tiempo de 8 horas. Estos resultados se obtuvieron por medio del examen de las fotografías de electrones retrodispersados y electrones secundarios. Las imágenes mostraron cambios y contrastes en la superficie de los cristales de barita sometidos al tratamiento que no están presentes en el cristal de barita sin tratamiento (Fig. 17).

Mientras que en el cristal de barita fresca no se observan poros ni deterioro de la superficie, si podemos apreciar desgaste en los cristales que fueron tratados con

DTPA. Haciéndose más notoria está erosión química en los cristales tratados con la concentración 0.1 M DTPA.

Aunque se observan surcos en la barita tratada con la concentración 0.05 M DTPA (Fig. 18), la barita tratada con la concentración 0.1 M muestra además la presencia de porosidad en la superficie del cristal (Fig. 19).

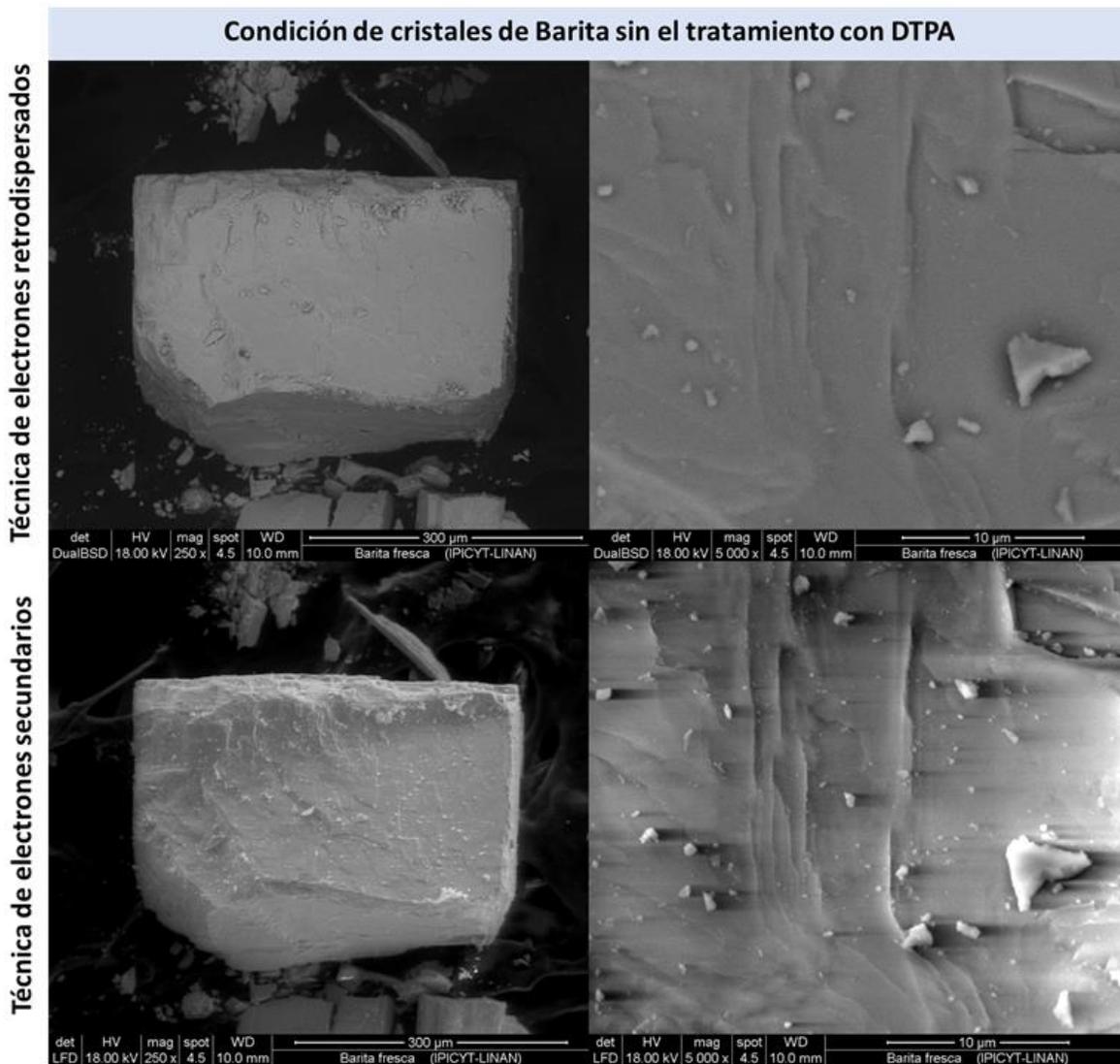


Figura 17. Imágenes SEM de electrones retrodispersados y electrones secundarios de un cristal de barita sin ningún tipo de tratamiento.

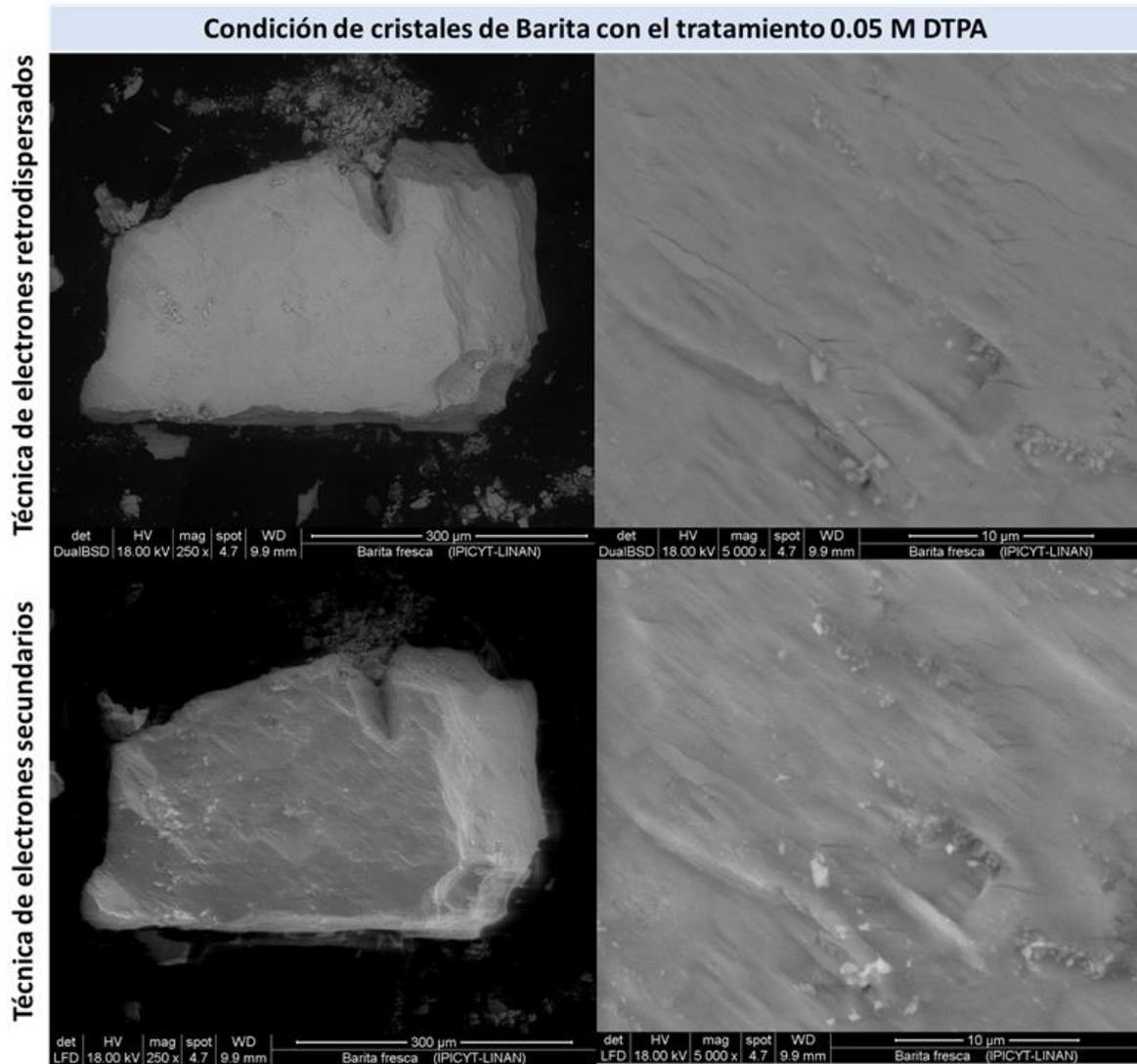


Figura 18. Imágenes SEM de electrones retrodispersados y electrones secundarios en donde se observa un cristal de barita expuesto a una solución 0.05 M DTPA por un tiempo de 8 horas. La superficie del cristal presenta deterioro al encontrarse surcos que en la barita fresca no se encuentran.

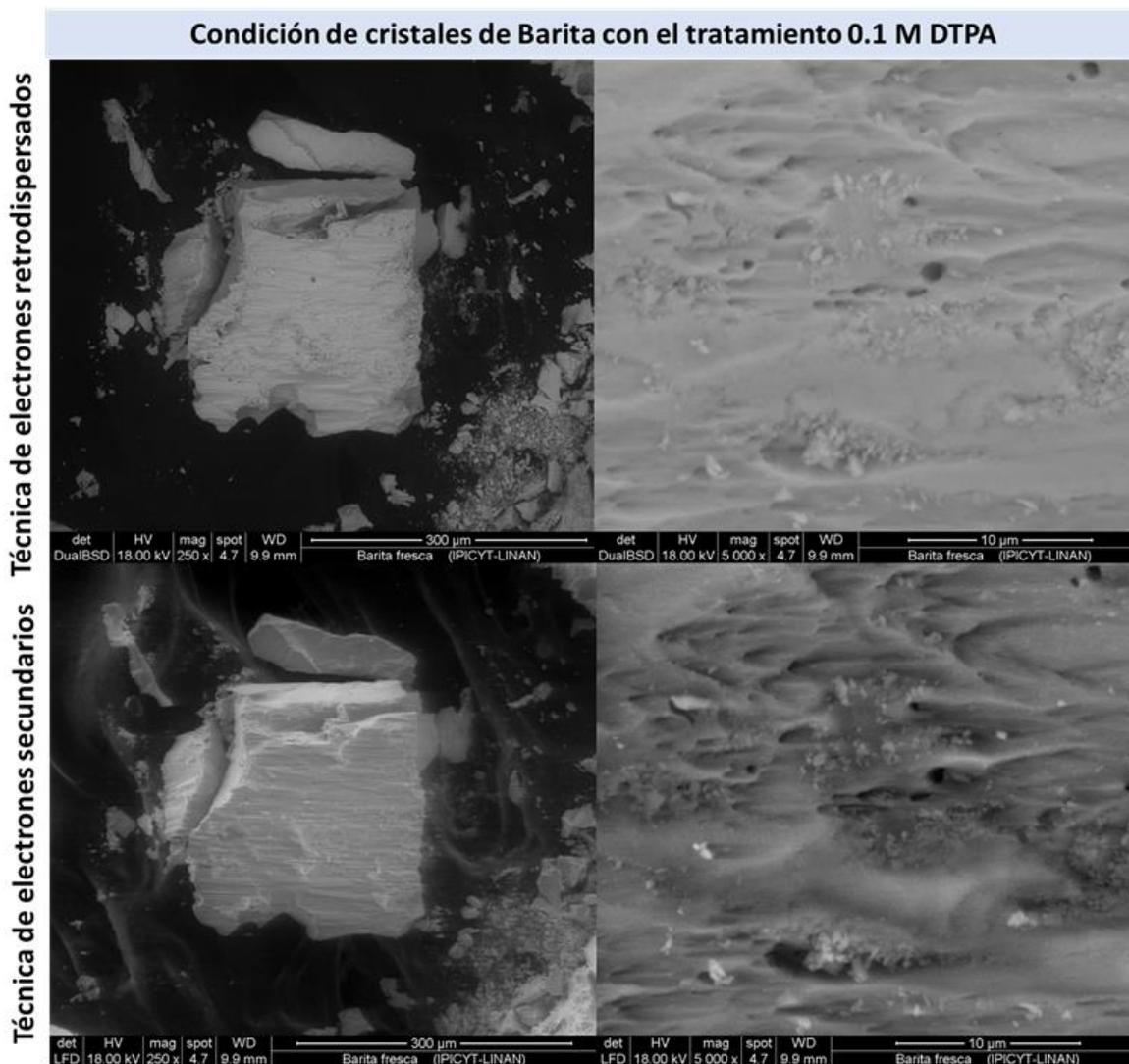


Figura 19. Imágenes SEM de electrones retrodispersados y electrones secundarios en donde se observa un cristal de barita después de ser tratado con una solución 0.1 M DTPA por un tiempo de 8 horas. Se aprecia erosión química y daños por exposición al reactivo en la superficie del cristal, pues la barita fresca carece de la porosidad que se observa en este cristal.

4.4 Resultados del análisis SEM de un cristal de circón expuesto a una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 al 6%.

Se obtuvieron imágenes con las técnicas de electrones secundarios y electrones retrodispersados, de dos caras de la superficie de un cristal de circón expuesto a la solución 0.1 M DTPA con un tiempo de ebullición de 60 minutos (Fig. 20). Estas caras fueron denominadas como cara A y cara B.

A través de estas imágenes se realizó una comparación del estado de la superficie del cristal antes y después de ser expuesto a la solución de ácido pentético. En las imágenes posteriores al tratamiento con DTPA de la zona sur (Fig. 26 y 28), no se percibe ningún cambio textural en la superficie del cristal. Por otra parte, el cristal obtuvo una apariencia más limpia. Pues tanto la cara A como la cara B lucen más claras.

Además, se observó que la superficie se tornó más lisa y uniforme, resaltando los pliegues y las fracturas presentes en el cristal. Es importante mencionar que el tamaño de estas fracturas permaneció constante. Sin embargo, en la fractura localizada en la zona sur se observó que parte del material que rellenaba esta fractura fue retirado.

Aunque se removieron grandes manchas a lo largo del cristal, se puede observar en las imágenes de electrones retrodispersados de la cara A (Fig. 22), que aparecen otras tantas que en un inicio no se encontraban. Así mismo en esta misma cara hubo remoción de relieves blanquecinos que sobresalen en la superficie del cristal, pues en las imágenes previas al tratamiento estos relieves están presentes y posterior a la exposición a la solución estos se encuentran ausentes.

Es apreciable que la superficie del cristal luce más clara y sin fracturas en la Figura 24. Sin embargo, notamos que las sombras blancas disminuyeron, pues están más resaltadas en la Figura 23. Posiblemente era material disgregado que fue retirado al momento que estar el cristal en contacto con las burbujas de la solución.

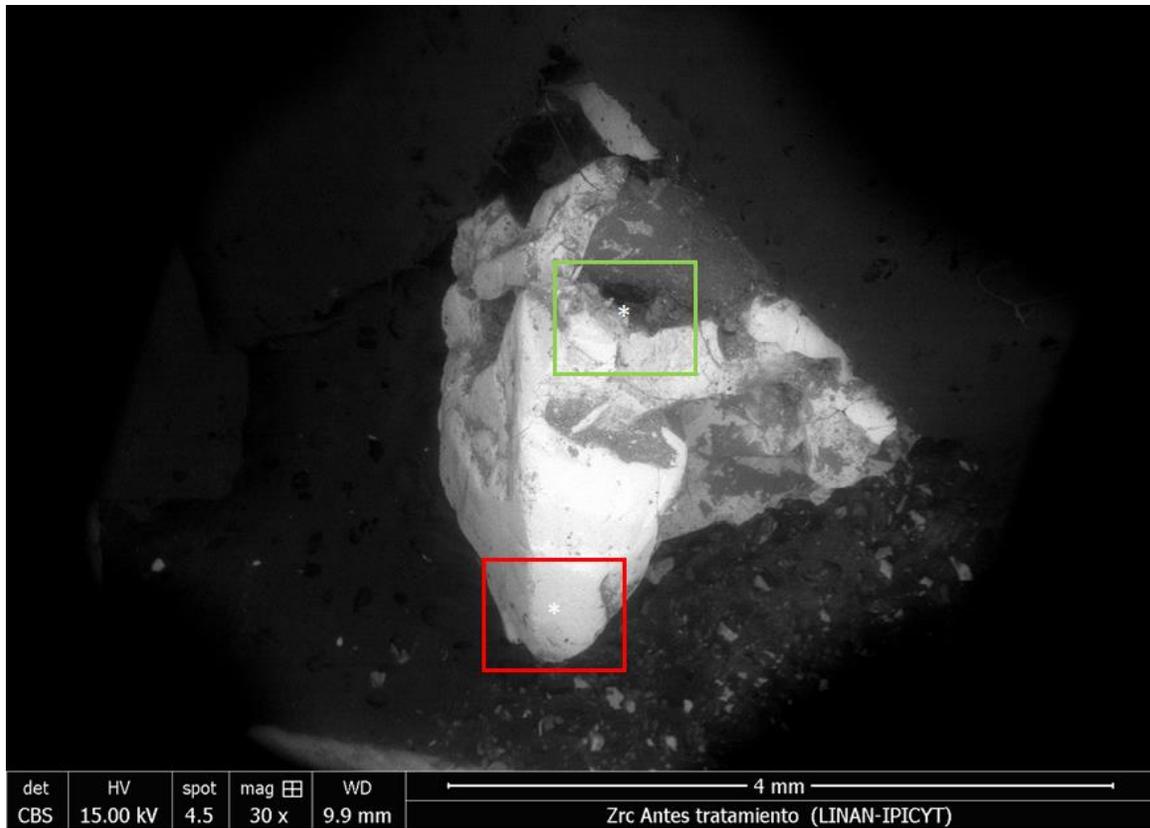


Figura 20. Imagen BDS de un cristal de circon expuesto a una solución de DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. El rectángulo verde señala la cara A del cristal, mientras que el rectángulo rojo indica la cara B. Estas son las zonas en las que individualmente se analizaron los efectos de la solución con imágenes BDS y SE.



Figura 21. Imágenes de electrones retrodispersados tomadas en la cara A del cristal antes de someter al circón al tratamiento con DTPA y K_2CO_3 . En todas las fotografías se observa que la superficie tiene manchas. A) Imagen con magnificación de 250 X. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.

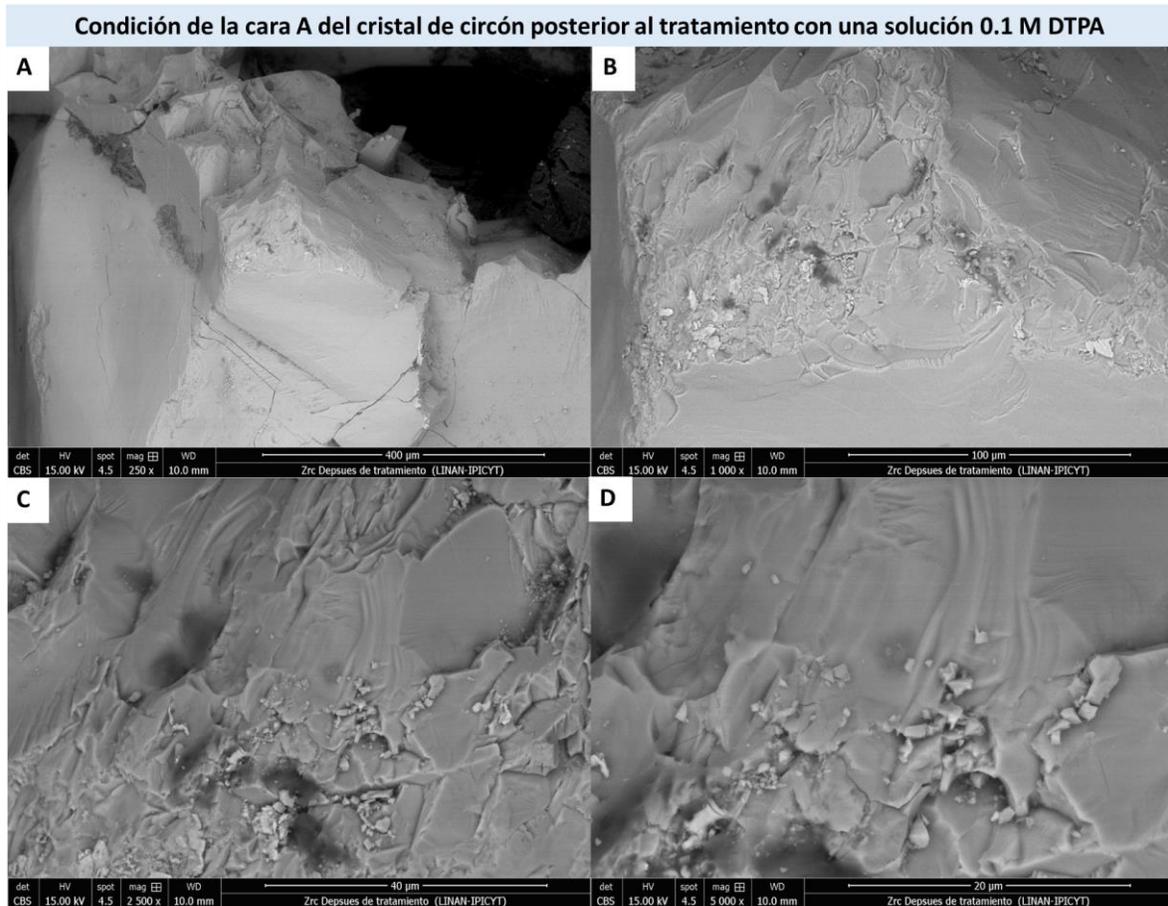


Figura 22. Imágenes BDS de la cara A del cristal posterior al tratamiento con la solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. Varias de las manchas observadas en esta misma zona desaparecieron después del tratamiento. No se aprecian fracturas o erosión química. A) Imagen con magnificación de 250 X. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.



Figura 23. Imágenes tomadas de la cara A del cristal con la técnica de electrones secundarios. Aquí se muestra la apariencia del cristal antes de exponerse al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 . A) Imagen con magnificación de 250 X. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.



Figura 24. Imágenes tomadas de la superficie norte del cristal con la técnica de electrones secundarios. Aquí se muestra la apariencia del cristal después de exponerse al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.

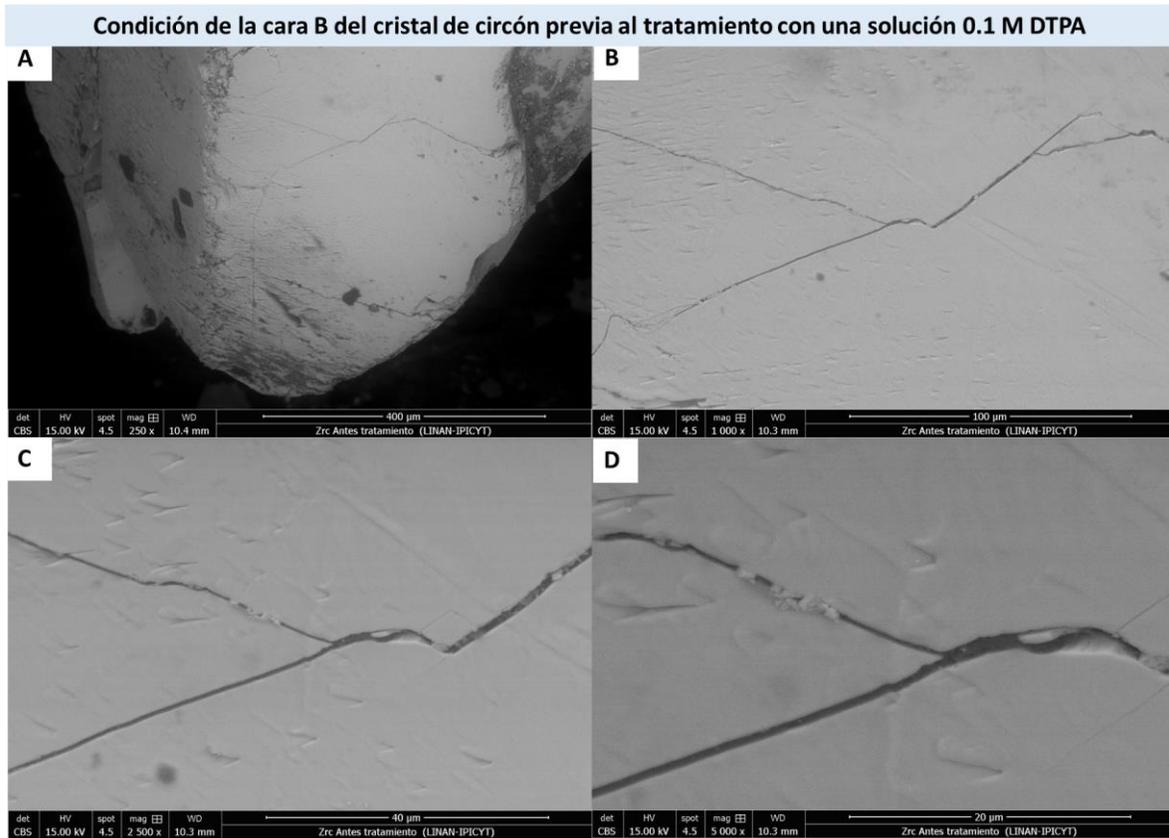


Figura 25. Imagen BDS de la cara B del cristal previa al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 . A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.

Condición de la cara B del cristal de circón posterior al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA

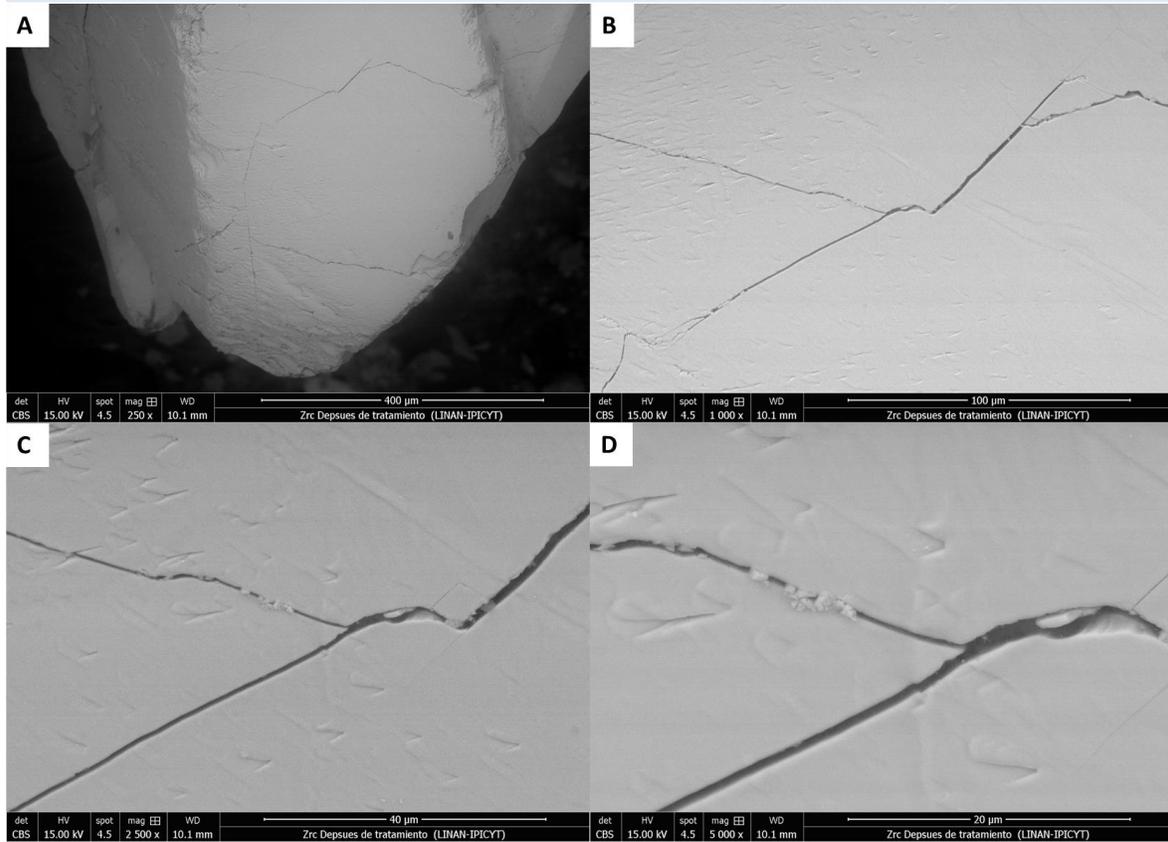


Figura 26. Imagen BDS de la cara B del cristal posterior al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.



Figura 27. Fotografía de la cara B del cristal tomada con la técnica de electrones secundarios previa al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 . A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.

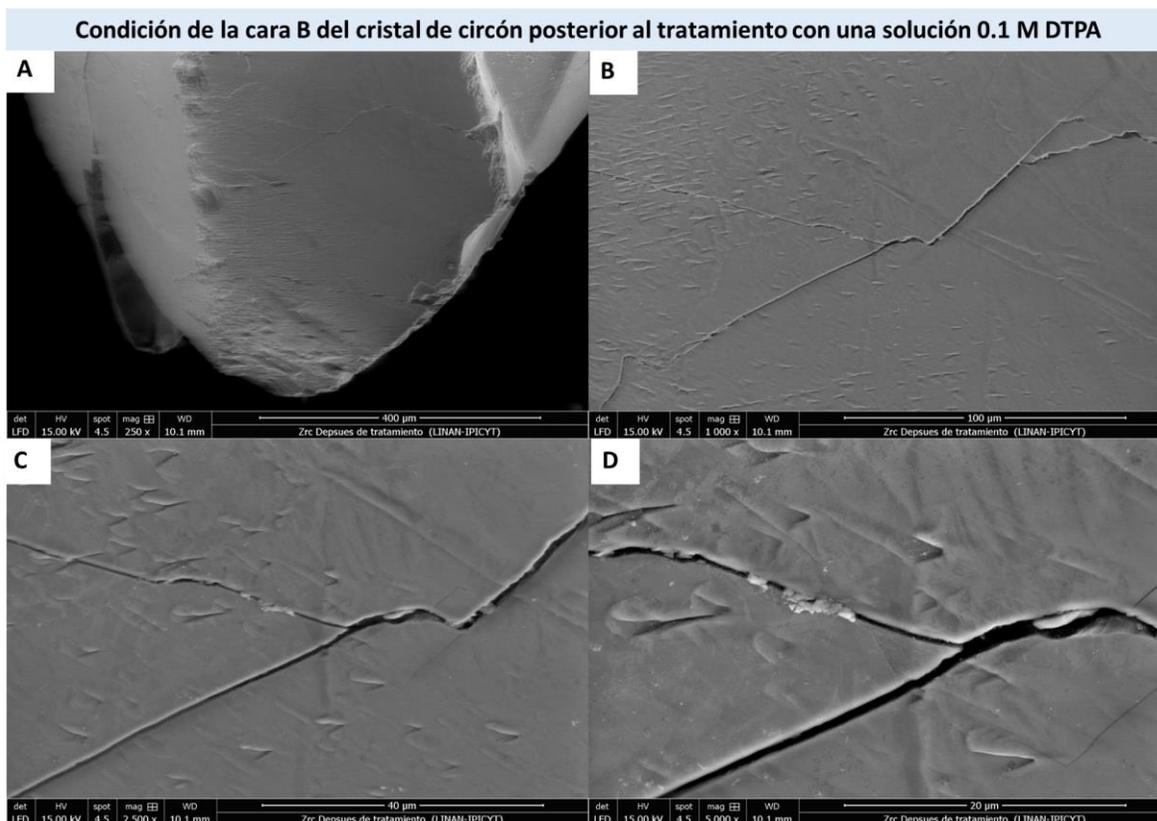


Figura 28. Fotografía de la cara B del cristal tomada con la técnica de electrones secundarios posterior al tratamiento con una solución 0.1 M DTPA y K_2CO_3 con un tiempo de ebullición de 60 minutos. A) Imagen con magnificación de 250. B) Imagen con magnificación de 1 000 X. C) Imagen con magnificación de 2 500 X. D) Imagen con magnificación de 5 000 X.

4. Interpretaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el experimento separación de circón por medio del uso del molino VARI-MIX III, observamos que el método daña al cristal de circón. Esto es apreciable en las imágenes captadas en el microscopio electrónico de barrido, pues los cristales que resistieron al proceso de trituración presentan fracturas en la superficie. Debido a que se conocía el estado de los cristales que contenía la muestra antes de ser sometida al proceso de trituración, se puede afirmar que varios de los cristales fueron quebrados y triturados junto con la barita. Otro punto a considerar es que después de realizar un conteo de los cristales resultantes al proceso, notamos que existe una disminución de estos, en comparación con el total inicial contenido en la muestra.

Con respecto al uso de una solución quelante de ácido pentético para la disolución de barita, comprobamos en el experimento 10, la eficacia de una solución de DTPA 0.1 M a la hora de trabajar con una muestra natural recolectada en campo. En este experimento se confirmó la presencia de cristales de barita, los cuales desaparecieron una vez que la muestra fue expuesta al proceso de disolución. Además, en cada uno de los experimentos se observó una reducción superior al 50 % de la masa inicial de barita.

Los experimentos revelaron que la concentración 0.1 M DTPA fue la que mostró los mejores porcentajes de disolución de barita, en comparación con la concentración 0.5 M DTPA y las demás concentraciones estudiadas. Podemos corroborar esta afirmación al observar los resultados de los experimentos 6-B y 7. Pues al probar la efectividad de estas concentraciones para disolver barita bajo las mismas condiciones de temperatura (ebullición), volumen (250 mL) y tiempo de ebullición (60 minutos), notamos que la concentración 0.1 M logró disolver un 95.6 ± 0.05 % de la muestra. Mientras que la concentración 0.5 M DTPA disolvió el 87.7 ± 0.05 %.

De la misma forma, como parte del análisis de disolución de barita también se probó la eficacia del uso de K_2CO_3 para aumentar este porcentaje de disolución. A través de los resultados del experimento 7 y 9 se constató que, bajo las mismas variables

de concentración (0.1 M DTPA), temperatura (ebullición), volumen (250 mL) y tiempo de ebullición (60 minutos), la solución con contenido de K_2CO_3 reportó un 95.6 % de disolución de barita. Siendo que la solución sin contenido de K_2CO_3 solo diluyó un 68.9 % de la muestra. Por lo que al agregar K_2CO_3 a la solución quelante de ácido pentético se consigue un mayor porcentaje de disolución de barita.

Por último, las imágenes de los cristales de barita y circón obtenidas en el microscopio electrónico de barrido nos permitieron realizar una comparación de los cambios en los cristales posteriores a la exposición a una solución de ácido pentético. Después de ser expuesto el circón a la solución 0.1 M DTPA con un tiempo de ebullición de 60 minutos no se encontraron cambios relevantes en la superficie del cristal en ninguna de las imágenes tomadas con el SEM. En la imagen 17 podemos confirmar cambios texturales en la barita, pues no solo aparecieron surcos en la superficie del cristal, sino que también se generó porosidad. Estos cambios en la superficie del cristal son muy evidentes, ya que en la imagen 15 previa al tratamiento, este tipo de surcos y poros no son existen.

Por tanto, notamos que mientras la solución de ácido pentético no es agresiva con la superficie del circón, si lo es con la superficie de los cristales de barita.

5. Discusión

A partir de los resultados obtenidos de las imágenes en el microscopio electrónico de barrido, se respalda la primera hipótesis que establece que el molino VARI-MIX III tritura y rompe los cristales de barita, así como también los daña superficialmente. Pues, aunque el circón es un mineral resistente, observamos que, al usar el molino para realizar esta separación, existen fracturas de cristales de circón.

Los experimentos de disolución de barita apoyan la segunda hipótesis que determina que una solución de ácido pentético (DTPA) puede disolver la barita en una muestra del circón detrítico. Asimismo, se corroboró lo mencionado por Putnis et al. (2008), Bageri et al. (2017) y Paul & Fieler (1992). Quienes comentan que una solución diluida de DTPA con un alto pH, puede ser usada para mejorar la solubilidad de sales como la barita. Además de que muestra ser eficiente como un solvente a una alta temperatura, pues como en cualquier reacción la energía de activación es mayor. Lo que es concordante con los resultados. Pues al incrementar la temperatura de los experimentos, notamos que se mantuvieron buenos porcentajes de disolución de barita aun cuando se redujo el tiempo de ebullición.

Para realizar la separación de circones detríticos de una muestra de arenisca, a través de disolución de barita por medio de un agente quelante como el ácido pentético, se requiere conocer el procedimiento y las variables involucradas en el proceso de disolución. Teniendo en cuenta que la temperatura es una variable importante en la solubilidad de un soluto y que al mismo tiempo está directamente relacionada con la energía de la reacción, es importante conocer con seguridad la temperatura recomendada para este procedimiento. Por tal motivo, es recomendable repetir el experimento con la intención de medir la temperatura puntual de la solución y eliminar la incertidumbre más considerable encontrada dentro de esta metodología.

Sin embargo, podemos decir que estos experimentos dieron la pauta para seleccionar las variables que resultaron más convenientes a la hora de disolver la mayor cantidad de barita de una muestra. Y aun cuando Bageri et al. (2017) señala

que la concentración 0.5 M DTPA tiene porcentajes mayores de disolución de barita, los resultados de estos experimentos muestran que la concentración 0.1 M DTPA advierte mejores resultados en la disolución de barita. Pues, teniendo en cuenta que los experimentos descritos en Bageri et al. (2017) se trabajaron a presiones que van desde los 500 a los 1000 psi, ya que estaban pensados en simular presiones de pozos de perforación, y que en los experimentos aquí reportados se trabajó a una presión ambiente aproximada de 0.11 psi, es posible considerar que un cambio tan considerable en una de las variables pudiera tener un efecto en la solubilidad de la barita. Sin embargo, Lakatos et al. (2002) probó diferentes agentes quelantes, y menciona que la concentración 0.1 M DTPA es la mejor concentración para disolver la barita, estando en concordancia con lo aquí presentado.

Con respecto a los resultados observados a la hora de agregar K_2CO_3 a una solución de DTPA podemos observar que guardan relación con lo reportado por Bageri et al. (2017). Quien señala que la remoción de barita incrementa de 80-90% después de agregar (5-7 % del peso de la solución acuosa total) de K_2CO_3 . Ello es acorde a lo encontrado al contrastar los experimentos 9 y 7, donde la principal diferencia es que mientras a una solución se le agregó K_2CO_3 , a la otra no. Logrando que el porcentaje de disolución de barita fuera de un 68.9% a un 95.6 ± 0.3 %, incrementándose un 26.7% al usar este aditamento. Y este incremento se podría explicar tomando en cuenta lo reportado por Vogel (1983) en Química Analítica Cuantitativa, donde establece que hirviendo el sulfato por una hora en una solución que contenga 15 veces su peso en carbonato se puede disgregar el 99% del sulfato de bario y a su vez este se podría disolver con un ácido. Teniendo en mente que la barita estuvo por una hora a una solución en ebullición, que tenía una relación molar al menos 145 veces mayor (145 veces más K_2CO_3) de carbonato de potasio, podríamos asumir que reaccionó todo el sulfato de bario convirtiéndose en carbonato de bario. Por lo que agregar el carbonato de potasio podría haber ayudado a la disolución de la barita, pues el carbonato de bario es más soluble que la barita.

El desarrollar un proceso que elimine de una muestra los cristales de barita sin afectar al circón detrítico es una técnica de utilidad. Pues varios estudios geológicos se robustecen y apoyan en el análisis de circón, por lo que buscar que los cristales permanezcan íntegros es importante. Pero también lo es comprobar que este proceso no afecte la composición química del circón. Por lo que se recomienda complementar la investigación realizando un estudio de ICP-OES y un análisis isotópico para corroborar que la composición química del circón no se ve comprometida por este proceso de disolución.

Otra recomendación sería replicar el procedimiento de disolución de barita con DTPA que tuvo mejores resultados, a fin de realizar un análisis de prueba de medias y de esta forma verificar los resultados.

6. Conclusiones

La investigación expuesta anteriormente permite concluir que los cristales de circón también se ven afectados durante el proceso de trituración con el molino VARI-MIX III, puesto que se fracturan y rompen. Por lo que una muestra expuesta al molino puede presentar dos tipos de sesgo. El primero sería al disminuir su cantidad real después de pasar por este procedimiento. Y el segundo tipo de sesgo sería el fechado de dos piezas de un mismo grano que pudiera haber sido roto durante el proceso de molienda induciendo sesgo como si los fechados fueran de diferentes granos.

Los experimentos de disolución de barita determinan que, si bien una solución de DTPA es útil para disolver la barita, al agregar K_2CO_3 se consigue un porcentaje de disolución mayor, y se logra sin afectar al circón. Asimismo, estas pruebas permiten identificar que la solución 0.1 M DTPA es el tratamiento más eficiente para disolver la barita cuando se tiene un tiempo de ebullición de 60 minutos a una temperatura de $195^\circ C$.

Por lo tanto, este procedimiento es una opción para la separación de barita de circón detrítico que logra disminuir el sesgo de una muestra, eliminando el problema de rompimiento de los cristales. Pues al analizar la superficie de los cristales de barita y circón que se sometieron a este proceso de disolución, se observó erosión química en la superficie de la barita, mientras que la superficie del circón no presenta cambios.

Referencias

- Bageri, B. S., Mahmoud, M. A., Shawabkeh, R. A., Al-Mutairi, S. H., & Abdulraheem, A. (2017). Toward a Complete Removal of Barite (Barium Sulfate BaSO) Scale Using Chelating Agents and Catalysts. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4), 1667-1674.
- Barboza-Gudiño, J. R., Ocampo-Díaz, Y. Z. E., Zavala-Monsiváis, A., & López-Doncel, R. A. (2014). Procedencia como herramienta para la subdivisión estratigráfica del Mesozoico temprano en el noreste de México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 31(3), 303-324.
- Bonato (2018). *SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO₂ COM QUELANTES EDTA/DTPA COMO AGENTES INTERMEDIADORES DA REAÇÃO ANÓDICA E SUA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA*. Tesis de posgrado en ingeniería en minas. Universidad federal de río grande Do Sul. Escuela de ingeniería.
- Bravo Sánchez, A. A. (2013). Comportamiento del Carbonato de Sodio y Carbonato de Potasio a diferentes humedades y temperaturas ambientales.
- Brown, T. L., LeMay Jr, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). *Química: la ciencia central*. Pearson educación.
- Campos, J., Williams Meléndez, A. R., 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.
- Cepeda Perez, B. E., & Martinez Lopez, M. R. (2017). *Evaluacion De La Remocion De Depositos De Sulfato De Bario Mediante La Apliacacion De Acidos Poliamino Carboxilicos En El Medio Poroso* (Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ing. De Petroleos).
- Deer, W., Howie, R. A. & Zussman, J. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals* (p. 696). Longman.

- Fedo, C. M., Sircombe, K. N., & Rainbird, R. H. (2003). Detrital zircon analysis of the sedimentary record. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1), 277-303.
- Guerrero Juárez, E. L. (2017). *Comparación de metodologías para la separación de barita del circón detrítico* (Master's thesis).
- Hart, J. R. (2000). Ethylenediaminetetraacetic acid and related chelating agents. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.
- Hatch & Rastall (1965). THE PETROLOGY OF SEDIMENTARY ROCKS. THOMAS MURBY & CO.
- H. Schultz, G. Bauer, E. Schachl, F. Hagedorn, P. Schmittinger (2005). "Potassium Compounds". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. [doi:10.1002/14356007.a22_039](https://doi.org/10.1002/14356007.a22_039).
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- Kauffman, G. B. (2000). Inorganic Chemistry, (Miessler, Gary L.; Tarr, Donald A.).
- Kowacz, M., Putnis, C. V., & Putnis, A. (2009). The control of solution composition on ligand-promoted dissolution: DTPA– Barite interactions. *Crystal growth & design*, 9(12), 5266-5272.
- KRUMBEIN, E. S., & SLOSS, L. (1969). Estratigrafía y Sedimentología. *Editorial Euthea*, pag, 780.
- Lahee, F. H. (1923). *Field geology*. McGraw-Hill Book Company, Incorporated.
- Lakatos, I., Lakatos-Szabo, J., & Kosztin, B. (2002, January). Comparative study of different barite dissolvers: technical and economic aspects. In *International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. Society of Petroleum Engineers.
- Luz, A. B. D., & Baltar, C. A. M. (2008). Barita. CETEM.

- MacKenzie W. & Guilford C. (2014). *Atlas of the Rock-Forming Minerals in Thin Section*. Routledge.
- Markwitz, V., & Kirkland, C. L. (2018). Source to sink zircon grain shape: Constraints on selective preservation and significance for Western Australian Proterozoic basin provenance. *Geoscience Frontiers*, 9(2), 415-430.
- McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.
- Nasr-El-Din, H. A., Al-Mutairi, S. H., Al-Hajji, H. H., & Lynn, J. D. (2004, January). Evaluation of a new barite dissolver: lab studies. In *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. Society of Petroleum Engineers.
- Nichols, G. (2009). *Sedimentology and stratigraphy*. John Wiley & Sons.
- Paul, J. M., & Fieler, E. R. (1992, January). A new solvent for oilfield scales. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Pirkle, F. L., & Podmeyer, D. A. (1993). Zircon: origin and uses. *Transactions*, 292, 1-20.
- Putnis, C. V., Kowacz, M., & Putnis, A. (2008). The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of barite. *Applied Geochemistry*, 23(9), 2778-2788.
- Secretaría de economía. (2014). Coordinación General de Minería Dirección General de desarrollo minero. Perfil de mercado de la Barita. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5568/pm_barita_2014.pdf consultado el 17 de mayo del 2020.
- Shende, A. V. (2012). *Dissolution of Barite Scale using Chelating Agents* (Doctoral dissertation, Texas A & M University).
- Schumann W. (2004). GUÍA DE ROCAS Y MINERALES. Edición omega, S.A.
- Stea (s. f.) Carbonato de potasio (K₂CO₃): estructura, propiedades, usos, obtención. Lifeder.com. Consultado en: <https://www.lifeder.com/carbonato-de-potasio/> el 18 de Mayo del 2020.

Suárez, M., Ramirez, C., Cortés, R., Llona, F., Creixell, C., Ramirez, A., & Vasquez, C. Desarrollo de una nueva técnica de separación de circones mediante la incorporación de fluorescencia en estudios de datación U-Pb.

Tucker M. (2003). *Sedimentary Rocks in the Field*. John Willey & Sons Ltd.

Twenhofel, W. H. (1939). *Principles of sedimentation*. New York and London: McGraw-Hill Book company, Inc.

Tyrrell, G. W. (1963). *Principios de petrología: introducción al estudio de las ciencias de las rocas* (No. 552 TYRR).

Valdés, E. L., & Denisov, V. (1985). Resultados principales de la búsqueda evaluativa para barita en el yacimiento " El Indio", provincia Pinar del Río, Cuba. *Minería y Geología*, 3(3), 30-43.

Vogel, A. I., & Svehla, G. (1983). *Química analítica cualitativa*.

Walco, S. A. (1997). *Todo sobre los quelatos*. Walco SA, Ed.). Colombia.