



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

POSGRADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

**“Comparación de Metodologías para la Separación
de Barita del Circón Detrítico”**

Tesis que presenta

Edna Leonor Guerrero Juárez

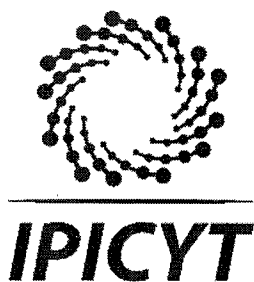
Para obtener el grado de

Maestra en Geociencias Aplicadas

Director de la Tesis:

Dr. Aaron J. Martin

San Luis Potosí, S.L.P., noviembre de 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Comparación de metodologías para la separación de barita del circón detrítico**" presentada para obtener el Grado de Maestra en Geociencias Aplicadas, fue elaborada por **Edna Leonor Guerrero Juárez** y aprobada el dieciocho de octubre del dos mil diecisiete por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Aaron James Martin
Director de la tesis

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas
Miembro del Comité Tutorial

Dra. Mireia Domènech Verdaguer
Miembro del Comité Tutorial

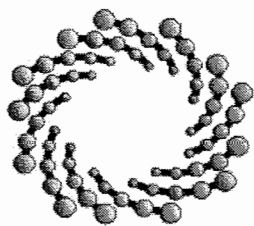


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Geología Aplicada 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: M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, 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.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 590367 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 031 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 10 días del mes de noviembre del año 2017, se reunió a las 13:00 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. Aaron James Martin

Secretario

IPICYT

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

MAESTRA EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó la C.

Edna Leonor Guerrero Juárez

sobre la Tesis intitulada:

Comparación de metodologías para la separación de barita del circón detrítico

que se desarrolló bajo la dirección de

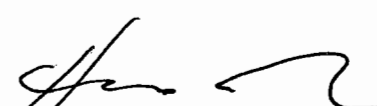
Dr. Aaron James Martin

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 14:07 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 10 días del mes de noviembre de 2017.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



A mis padres, Cecilia Guadalupe Juárez López y Emilio Guerrero Rodríguez que siempre me apoyaron incondicionalmente tanto en la parte moral como la económica. Todo mi amor y mi respeto para ustedes, gracias.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres, Cecilia Guadalupe y Emilio; mis hermanos, Carlos Ramón y Emilio; a mi hermana, Ana Cecilia; mis sobrinos, Cinthia Yeraldine, Zadquiel Ulises y Carlos Mateo; por su amor, su apoyo y por estar conmigo en todo momento a pesar de la distancia, muchas gracias por todo.

A mi novio y amigo Antonio García Hernández; por su amor y su apoyo incondicional, por todos sus consejos y enorme paciencia. Eres una gran persona, te admiro y te respeto. Por creer en mí, gracias.

Agradezco de manera muy especial a mi asesor, el Dr. Aaron J. Martin, por su paciencia, dedicación y recomendaciones en este proyecto, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con él. Es un excelente investigador, un excelente académico, pero sobre todo una gran persona, estoy muy agradecida por haber contado con su apoyo.

A la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas, por sus recomendaciones y retroalimentaciones a mi trabajo y a su Laboratorio de Hidrogeoquímica, donde me facilitaron el préstamo de material. También a sus estudiantes, Gerardo, Esther, Dr. Esaú, y Jaz que me otorgaron su tiempo y material, importante para la realización de mi proyecto.

A la Dra. Mireia Domènech Verdaguer, por sus recomendaciones al trabajo, por permitirme acompañarla a campo y transmitirme un poco de su gran conocimiento, también por los granos de circón con doble terminación y la muestra real que nos proporcionó. De manera muy especial le agradezco a ella y a su novio Andreu por brindarme alojamiento en un momento especial, muchas gracias de corazón.

A Daniel Stockli y al Laboratorio de Geocronología en Jackson School of Geosciences en la Universidad de Texas en Austin por facilitar el uso del “Wig-L Bug”.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por su excelente trabajo en los laboratorios de espectroscopia Raman y microscopio electrónico de barrido.

A la M. en C. Mercedes Zavala, por permitirme el acceso al laboratorio de Geología Aplicada, por el material y ayuda en la realización de algunas tareas para mi proyecto.

Al laboratorio de Polímeros y todas las personas que trabajan ahí por prestarme sus instalaciones y recibirme siempre con mucha cordialidad.

A Gaby, nuestra querida secretaria y más de la división, que siempre me atendió con mucha amabilidad y por su apoyo en trámites institucionales. Al personal de posgrado, Mtra. Ivonne Cuevas, Ing. Edith Rodríguez, LCC. Teresa Casas y Cecilia González. También al personal de biblioteca, Lic. Víctor Mata y Lic. Gerson Vázquez; por recibirme con gentileza.

A la familia Olgún Nieto y a la familia Amézquita Pérez por su apoyo durante todo el trayecto de mis estudios. A Raúl por sus retroalimentaciones para el escrito de mi tesis, por facilitarme libros y atender mis dudas durante el trayecto escolar.

CONTENIDO

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos.....	vi
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras.....	xi
Glosario	xiv
Resumen	xvii
Abstract	xix
GENERALIDADES	1
Introducción	1
Hipótesis	3
Objetivos	5
CAPÍTULO 1. REACTIVOS.....	6
1.1 Circón.....	7
1.2 Barita.....	8
1.3 Carbonato de sodio.....	11
1.4 Ácido nítrico	12
CAPÍTULO 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS.....	13
2.1 Espectroscopia Raman	14
2.1.1 Análisis por espectroscopia Raman.....	15
2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	17
2.2.1 Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	18
CAPÍTULO 3. MÉTODOS DE SEPARACIÓN	20
3.1 Ubicación de la muestra.....	21
3.2 Separación por disolución química	23
3.2.1 Disolución química: Barita	23

Preparación de la muestra	27
3.2.2 Disolución química: Circón	28
3.2.3 Disolución química: Muestra real	29
3.3 Separación por trituración física o mecánica	30
3.3.1 Preparación de la muestra	31
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 Disolución química: Barita.....	35
4.2 Disolución química: Circón detrítico	40
4.3 Disolución química: Muestra real	46
4.4 Trituración Física o Mecánica	48
4.5 Comparación Indirecta de los Métodos de Separación	50
CONCLUSIONES	52
RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS	56
ANEXOS.....	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de los minerales a separar (Deer et al., 1992).	20
Tabla 2 Ubicación del punto de muestreo.	21
Tabla 3 Valores utilizados en los experimentos para convertir el sulfato de bario en carbonato de bario.	26
Tabla 4 Condiciones para la disolución química del circón. ZC: con carbonato de sodio, ZA: circón con ácido nítrico y Z2: circón con carbonato de sodio y ácido nítrico.	29
Tabla 5 Disolución química 1: $\text{BaSO}_4 (\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{BaCO}_3 (\text{s})$; Disolución química 2: $\text{BaCO}_3 (\text{s}) + 2\text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	30
Tabla 6 Propiedad para el método de trituración física (Deer et al., 1992).	30
Tabla 7 Volúmenes utilizados para el método de trituración.	32
Tabla 8 Conteo de los granos de circón después del método de trituración.	48

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 Representación de la hipótesis para el método de disolución química.	4
Fig. 2 Representación de la hipótesis para el método de trituración.	5
Fig. 3 Proceso de disociación del circón por calentamiento (Curtis y Sowman, 1953 y García et al., 1970).	8
Fig. 4 (A) Condiciones experimentales y tasas disolución medidas por Blount (1977), (B) Solubilidad de la barita en H ₂ O en función de la temperatura a diferentes presiones. “U” indica insaturada y “S” sobresaturada (Blount, 1977). ..	10
Fig. 5 Curva de solubilidad del carbonato de sodio (Moody, 1991).	11
Fig. 6 Espectrómetro Raman, MICRO-RAMAN RENISAHW (LINAN).	14
Fig. 7 (A) Espectro obtenido de barita, (B) Espectro documentado de barita (Ostrooumov, 2011), (C) Espectro obtenido de carbonato de sodio, (D) Espectro documentado de carbonato de sodio (Howell et al., 2007).	16
Fig. 8 SEM Ambiental (ESEM): FEI QUANTA 200 (LINAN).	18
Fig. 9 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía (EDS).	19
Fig. 10 Mapa de la zona y localización de la muestra.	22
Fig. 11 Barita para el método de disolución química.	24
Fig. 12 Probeta con los precipitados.	28
Fig. 13 Granos de circón para el método de disolución química.	28
Fig. 14 Muestra real para el método de disolución química.	29
Fig. 15 Componentes: (A) Molino mezclador “Wig-L Bug”, (B) Viales de poliestireno para mezclador Wig-L Bug, (C) Esferas para mezclador Wig-L Bug.	31
Fig. 16 Granos de circón antes de la trituración.	33
Fig. 17 Análisis morfológico superficial de la barita inicial y los precipitados de la reacción de doble desplazamiento: BaSO ₄ (s) + Na ₂ CO ₃ (aq) \leftrightarrow Na ₂ SO ₄ (aq) + BaCO ₃ (s) (Vogel, 1974).	37
Fig. 18 Análisis morfológico superficial: barita inicial y precipitados. (A, C) con 0.100 g aprox. de BaSO ₄ en 10mL de una solución 0.94 M de Na ₂ CO ₃ , 150°C y tiempos (h) de: (A) 3, (C) 2.	38

Fig. 19 Semi-cuantificación de los elementos presentes por EDS.	39
Fig. 20 Análisis morfológico superficial de los precipitados en 30mL de una solución 15.81M de HNO ₃ a una temperatura de 190° C, por un tiempo de 1 h. ...	40
Fig. 21 (I) Circón en 10mL de una solución 1.92 M de Na ₂ CO ₃ a 150°C durante 8h; (II) Circón en 30mL de una solución 15.81M de HNO ₃ a 190°C durante 1h; (III) Circón en (1) 10mL de una solución 1.92 M de Na ₂ CO ₃ a 150°C por 8h y en (2) 30mL de una solución 15.81 M de HNO ₃ a 190°C por 1h.	41
Fig. 22 Análisis morfológico superficial del circón en (I) 10mL de una solución 1.92 M de Na ₂ CO ₃ , 150°C, 8h; (II) 30mL de una solución 15.81 M de HNO ₃ , 190°C, 1h; (III) (1) 10mL de una solución 1.92 M de Na ₂ CO ₃ , 150°C, 8h y (2) 30mL de una solución 15.81 M de HNO ₃ , 190°C, 1h.	43
Fig. 23 Semi-cuantificación del análisis químico del circón en (I) 10mL de una solución 1.92 M de Na ₂ CO ₃ , 150°C, 8h; (II) 30mL de una solución 15.81 M de HNO ₃ , 190°C, 1h; (III) (1) 10mL de una solución 1.92 M de Na ₂ CO ₃ , 150°C, 8h y (2) 30mL de una solución 15.81 M de HNO ₃ , 190°C, 1h.	45
Fig. 24 (A) Muestra real, (B) Muestra real (0.208g) en: (1) 20mL de solución 0.98 M de Na ₂ CO ₃ , a 150°C y 4h, (2) en 30mL de una solución 15.81 M de HNO ₃ , a 190°C y 1h.	47
Fig. 25 Fotografías de granos de circón rotos en el método de trituración obtenidas con el microscopio electrónico de barrido.	49
Fig. 26 Comparación indirecta de los métodos de separación.	51
Fig. 27 Aceptación de la hipótesis 1.	52
Fig. 28 Aceptación de la hipótesis 2.	53
Fig. 29 Morfología de los granos antes (barita inicial) y después (precipitados, carbonato de bario).	54
Fig. 30 Aspecto de A) Precipitados, B) Circón detrítico.	54

ANEXOS

Anexo 1: Constancia de participación en el “VIII Nacional de Estudiantes de Ciencias de la Tierra”, con la presentación del cartel titulado “Comparación de metodologías para la separación de barita (BaSO_4) del circón detrítico (ZrSiO_4)”. 60

Glosario

Arenisca: Roca sedimentaria, formada a partir de una arena litificada, que comprende granos del tamaño entre 63 μm y 1000 μm , unidos junto con una matriz de barro y un cemento mineral formado durante la diagénesis del enterramiento. Los constituyentes principales son cuarzo, feldespato, mica y partículas de rocas en general, aunque las proporciones de estos puede variar ampliamente (Allaby, 2008).

Circón detrítico: Son los granos de circón que se depositaron dentro de una unidad sedimentaria.

Correlación estratigráfica: Es el establecimiento de una correspondencia entre unidades estratigráficas. Esto depende de las similitudes que existen en términos de litología o contenido fósil (Allaby, 2008).

Corrosividad: Este término está sujeto al uso del ácido nítrico. Se refiere a la destrucción o daño en la muestra al entrar en contacto con este.

Densidad: Masa por unidad de volumen. Su unidad en el SI es kilogramo por metro cúbico (kg/m^3) (Allaby, 2008).

Detrítico: Material suelto que resulta de la meteorización, abrasión o erosión de la roca que ha sido transportado lejos del lugar donde se produjo (Allaby, 2008).

Diamagnetismo: Materiales cuya magnetización es débil y en sentido opuesto al campo y por tanto su susceptibilidad, k es negativa y de muy bajos valores. Estos materiales se denominan **diamagnéticos**, y podemos observar que son repelidos muy ligeramente ante un campo magnético como el de un imán (Caballero, 2011).

Disolución química: Es el proceso de disolver un material en una solución homogénea (Tarbuck et al., 2005).

Fractura: Término general aplicado a cualquier rotura en un mineral, pero comúnmente aplicado a roturas que no se deben al clivaje o foliación (Allaby, 2008).

Hábito: Se refiere al desarrollo de un cristal o agregado de cristales, para producir una forma externa particular, dependiendo de las condiciones que se obtienen durante la formación. Los cristales individuales pueden poseer hábitos tales como acicular (tipo aguja), tabular (ancho y plano), fibroso (parecido al cabello), o prismático (alargado en una dirección). (Allaby, 2008).

Inclusiones: Es cualquier material que queda atrapado dentro de un cristal mineral durante su formación y crecimiento. Las inclusiones pueden ser: otros minerales, inclusiones de materiales orgánicos o inclusiones fluidas.

Lustre: Es el aspecto o la calidad de la luz reflejada de la superficie de un mineral (Tarbuck et al., 2005).

Peso específico: Razón del peso de una sustancia con respecto al peso de un volumen igual de agua (Tarbuck et al., 2005).

Reactividad: Aquí hace referencia a la reacción que tienen los minerales con el carbonato de sodio y el ácido nítrico.

Rocas clásticas: Rocas que se forman a partir de la acumulación de fragmentos, o clastos de roca y minerales pre-existentes que se han consolidado (Tarbuck et al., 2005).

Silicatos: Son el grupo de minerales de mayor abundancia, son los minerales que forman las rocas. Todo silicato contiene los elementos del oxígeno y silicio (Tarbuck et al., 2005).

Susceptibilidad magnética: es la constante de proporcionalidad (k) entre un campo aplicado (H) y el momento magnético inducido (J), k es una constante adimensional por cada material, reportada en unidades SI. (Allaby, 2008).

Tenacidad: Es la resistencia de un sólido a romperse cuando es golpeado. Cuando una sustancia se rompe fácilmente es frágil y si se rompe con dificultad decimos que es tenaz (Allaby, 2008).

RESUMEN

Los granos de circón detrítico son ampliamente usados para obtener información acerca de la roca donde se hospedan ya que estos sirven como indicadores de la procedencia sedimentaria, para correlacionar secuencias, para determinar el límite máximo de edad de deposición y para estudiar la evolución de la corteza. Geológicamente esta información es muy importante, pero adquirirla depende en gran medida del número de granos analizados y de cómo se realiza la selección de granos para su análisis.

Cuando se tienen minerales accesorios, como la barita con el circón, aún después de las separaciones habituales: separación por agua, magnética y líquidos densos; se requiere el método de trituración, donde los minerales accesorios (barita) se rompen. Analizando este método de trituración para la separación de barita y circón surgen dos preguntas: ¿Hay algún rompimiento de los granos de circón además de los de barita con este método? ¿Hay otro método para separar estos minerales sin riesgo de rompimiento de granos de circón? Los objetivos de este estudio fueron: (1) demostrar que el método de trituración rompe no solo los granos de barita sino también los de circón y (2) separar la barita del circón con una disolución química. Para el método de trituración física, se agitaron 1) la misma cantidad de granos de circón y barita y 2) granos de circón y diez veces más granos de barita entre 10 y 40 minutos respectivamente. Para el método de disolución química se realizaron 18 experimentos a diferentes condiciones para lograr obtener las condiciones óptimas para la disolución de la barita.

En el método de trituración, para 10 minutos se observó que el 25% aproximadamente de granos se había roto (en su totalidad o parcialmente) mientras que para 40 minutos más del 50% aproximadamente de granos se había roto total o parcialmente. En el método de disolución química la disolución de barita se logró con: (1) 0.208 g de muestra real en 20mL de una solución 0.98M de

Na₂CO₃, 150°C y 4h, y (2) 30mL de una solución 15.81M de HNO₃, 190°C y 1h; sin afectar la composición química del circón.

Por lo tanto, los resultados muestran que con el método de trituración hay un rompimiento de los granos, lo cual causa sesgo en los análisis de procedencia para las rocas sedimentarias o en los análisis cuantitativos, ya que se pueden perder grupos de circón; generando así interpretaciones incorrectas. Los resultados de este estudio demuestran que el método de trituración provoca la ruptura de granos de circón detrítico. Mientras que los resultados del método de disolución química no presentan dicho problema, obteniendo información menos sesgada y por tanto más significativa para su interpretación geológica.

Palabras clave: circón detrítico, barita, trituración, disolución química.

ABSTRACT

Detrital zircon grains commonly are used to obtain information about the rocks from which they were derived. Analyses of detrital zircon are used to identify sedimentary provenance, for correlation of stratigraphic sequences, to determine a limit on the maximum possible age of deposition, and to study crustal evolution. This information is geologically important, but acquiring it depends on the number of grains analyzed and how grains are selected for analysis.

The common accessory mineral barite cannot be separated from zircon using standard isolation steps based on density and magnetic properties. When barite is present, trituration often is used to preferentially break the barite, followed by removal of the small barite pieces from the zircon. Several questions arise upon consideration of the trituration method. Is there any breaking of the zircon grains with this method? Is there another method to separate these minerals without risk of zircon grains?

The aim of this study was: (1) to demonstrate that the trituration method breaks not only the barite grains but also the zircon grains and (2) to separate the barite from the zircon by dissolving the barite. For the trituration method 1) the same volume of zircon grains and barite and 2) zircon grains with an approximately ten times greater volume of barite were shaken for 10 and 40 minutes respectively. For the chemical dissolution method, 18 experiments were performed under different conditions to obtain the optimal conditions for the dissolution of barite.

In the trituration method, 10 minutes of shaking resulted that about 25% of grains had been broken (in whole or partly) while 40 minutes of shaking over 50% of grains had been broken in whole or partly. In the chemical dissolution method, the barite dissolution was obtained with: (1) 0.208 g of real sample in 20 mL of a 0.98M solution of Na_2CO_3 at 150°C for 4h, followed by (2) 30 mL of a 15.81M

solution of HNO₃ at 190°C for 1h. Similar conditions attained in a separate experiment did not affect the chemical composition of zircon.

Therefore, the results show that with the trituration method there is grains breaking. Breaking zircon during separation can cause bias in provenance analyses of sedimentary rocks, thus generating incorrect interpretations. The results of this study demonstrate that the trituration method causes rupture of detrital zircon grains while the results of the chemical dissolution method do not present this problem, allowing the collection of information with less bias and therefore more significant for its geological interpretation.

Keywords: detrital zircon, barite, trituration, chemical dissolution.

GENERALIDADES

INTRODUCCIÓN

El circón detrítico ($ZrSiO_4$) presente en rocas clásticas, comúnmente en arenisca, es usado en trabajos de investigación para adquirir información geológica de la roca en la que está presente. Con ellos podemos obtener información de: edad de deposición, procedencia de la roca, correlación estratigráfica y evolución de la corteza (Fedó et al., 2003).

Muchas veces el circón detrítico se encuentra junto con otros minerales accesorios. Un mineral accesorio el cuál es común en arenisca es la barita ($BaSO_4$) (Pettijohn et al., 1973).

Para poder obtener los granos de circón detrítico que se van a analizar, la muestra de arenisca seleccionada debe pasar por una serie de separaciones comunes: separación con agua, magnética y con líquidos densos (Chisholm et al., 2014). Pero la separación de barita del circón detrítico no se logra con las mencionadas anteriormente. Debido a que ambos minerales presentan propiedades similares tanto de densidad como de susceptibilidad magnética (Deer et al., 1992). Pero ¿Por qué es necesario separar la barita del circón? Porque debido a la similitud del color y lustre en ambos minerales, es difícil distinguir los granos de circón bajo microscopio. Por tanto, es necesario recurrir a otro tipo de separación, buscando una propiedad diferente en ambos.

El presente trabajo se enfoca en realizar una separación de estos minerales (barita del circón detrítico), a través de dos procesos diferentes: a) trituración física, que aprovecha la diferente tenacidad de ambos minerales para romper los granos de barita; y b) disolución química, que aprovecha la reactividad al carbonato de sodio de la barita, pero no del circón.

Comúnmente la separación de barita y circón se hace por el método de trituración física, pensamos que este método puede suponer un problema ya que podría romper no solo los granos de barita sino también los granos de circón. Aunque se sabe que la pérdida de granos de circón en este método de separación es inevitable (Sircombe et al., 2001), no se ha reportado hasta la fecha datos cuantitativos sobre el rompimiento de granos de circón en el método de trituración.

Evidenciando este posible problema, nosotros buscamos realizar dicha separación a través del método de disolución química. Breit et al., (1985), diluyó la barita con una solución acuosa de carbonato de sodio en una proporción 1:10 (barita-carbonato de sodio), 1mL de agua destilada, 95°C y 4h; para obtener precipitados de carbonato de bario que a su vez pueden diluirse a través de un lavado de ácido. Por tanto, utilizaremos el estudio de Breit et al., (1985) como punto de partida para encontrar las condiciones óptimas (de temperatura, solubilidad, etc.) para la disolución de barita. Aunque se sabe que el circón es altamente resistente a la disolución química (Samchuk et al., 1987) es posible que, con este método las inclusiones y/o productos de alteración del circón que se alojan en las fracturas del cristal puedan sufrir también cierta disolución; por lo tanto, también estudiaremos el efecto que la disolución de la barita pueda tener en el circón.

Pero, ¿Por qué es tan importante que los granos de circón no se rompan durante el proceso de separación mineral? Porque al romperse un grano de circón en dos o más fragmentos, estos pueden perderse porque atravesarían la malla; o los fragmentos rotos que no pasen, a cada uno se le efectuaría un análisis, como si fueran dos granos, cuando en realidad es un solo grano y, por tanto, solo debería hacerse un análisis. Esto genera sobre- o infra- representación de algunos grupos de edades de granos circón. En rocas sedimentarias nos interesa todo el concentrado de los granos de circón detrítico que provengan de estas rocas y; por tanto, perder la cantidad menor posible de granos de circón durante el proceso de separación mineral. A diferencia de las rocas ígneas donde queremos

hacer una selección de granos de circón que nos dé la edad de cristalización, en rocas sedimentarias queremos analizar todos los grupos de edades de los granos de circón detrítico que se encuentren en la arenisca.

Debido a que no hay una agitación en el método de disolución química como lo hay forzosamente en la trituración, no hay un rompimiento de granos y no hay una pérdida de estos.

Al realizar y analizar ambos métodos se podrá hacer una comparación cualitativa de estos. Aunque en cada método se utiliza una muestra diferente, se realiza una comparación de diferentes variables para ambos métodos: el tiempo en que se realiza cada método, la disminución de inclusiones y/o productos de alteración, generación de granos rotos y la pérdida de granos.

HIPÓTESIS

De acuerdo a los argumentos citados anteriormente, se genera una hipótesis en cada método de separación:

- **H₁**: El método de disolución química no afecta al grano de circón fuera de las inclusiones y productos de alteración.
- **H₂**: El método de trituración física rompe algunos de los granos de circón.

La figura 1 representa esquemáticamente la primera hipótesis propuesta. Se inicia con granos de circón y al finalizar el método de disolución química se llega a: a) Rechazar la hipótesis, que sucederá si se observa en los granos algún indicio de corrosividad (a-1), si se presenta una reacción parcial (a-2) o si los granos de circón no están presentes debido a su disolución (a-3) y b) Aceptar la hipótesis, lo cual indica que los granos de circón no quedan afectados químicamente más que en las fracturas e inclusiones.

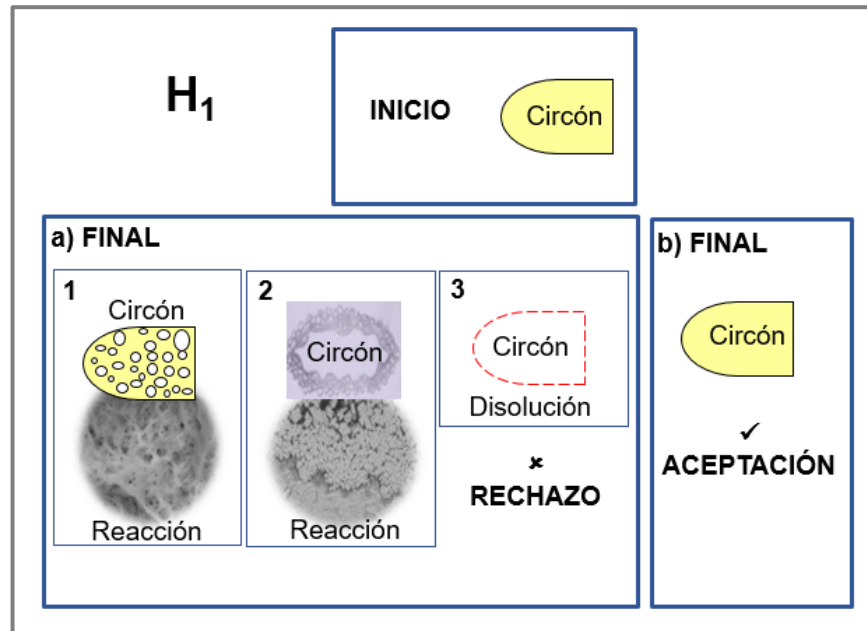


Fig. 1 Representación de la hipótesis para el método de disolución química.

La figura 2 representa esquemáticamente la segunda hipótesis propuesta. Iniciamos con granos de circón con terminaciones piramidales y al finalizar el método de la trituración física podemos llegar a: a) Aceptar la hipótesis, cuando veamos que las terminaciones piramidales pasan a terminaciones redondeadas o por la presencia de granos de circón rotos o b) Rechazar la hipótesis, que pasará si no observamos ningún rompimiento en los granos; es decir, que sus terminaciones piramidales se conservan y no observamos granos rotos.

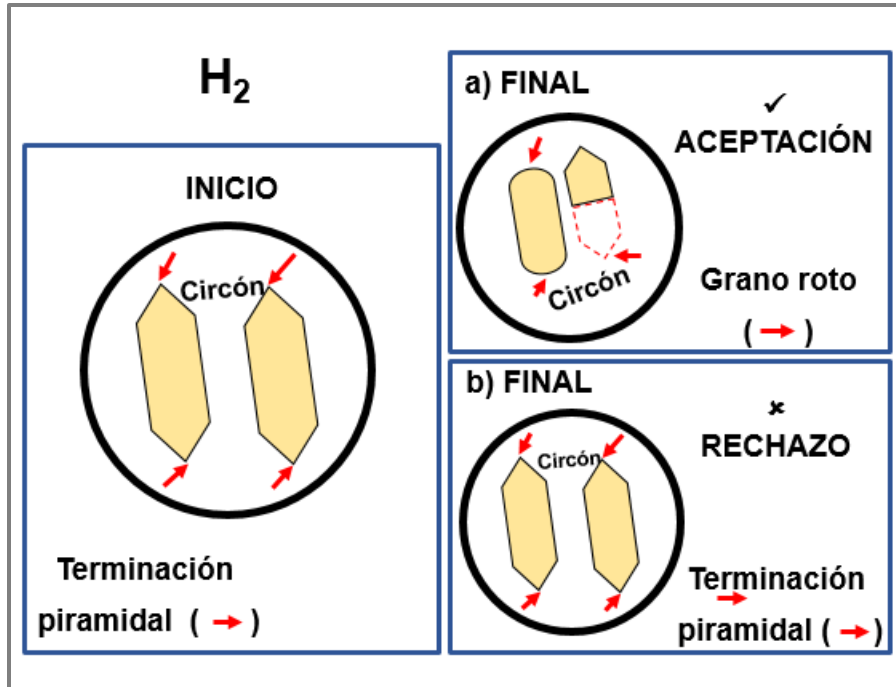


Fig. 2 Representación de la hipótesis para el método de trituration.

OBJETIVOS

Los objetivos son: 1) separar la barita del circón detrítico a través del método de disolución química sin afectar la composición química del circón y 2) demostrar que en el método de trituration física los granos de circón se rompen.

CAPÍTULO 1. REACTIVOS

El dar mención de algunas propiedades específicas de los reactivos, como densidad, susceptibilidad magnética, tenacidad, solubilidad y reactividad con carbonato de sodio; nos ayuda a entender como estas propiedades juegan un papel importante en los métodos de separación.

1.1 CIRCÓN

El circón es un mineral que pertenece al grupo de los silicatos, cristaliza en el sistema tetragonal y tienen un color variable (Wilson, 2010).

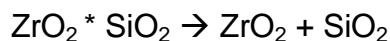
Química: $ZrSiO_4$. Sílice: 32.8, zirconio: 67.2, a veces se encuentra un poco de hierro y algunas variedades contienen óxido de hafnio hasta un 4%, óxido de torio, óxido de uranio y tierras raras. Muchos granos de circón contienen apreciables cantidades de U y Th los cuales son usados para las determinaciones de edad (Dana & Ford, 1969).

Propiedades físicas y ópticas: tienen color desde incoloro a amarillo, verde, café o rojo. Puede ser transparente a opaco y con hábito tabular a prismático (Morris, 1992). No tiene un punto de fusión, se desintegra a $1775^{\circ}C$ en ZrO_2 y SiO_2 (Vulkan, 2005).

Paragénesis: El circón es un mineral accesorio común en muchos sedimentos, ya que sobrevive frecuentemente a más de un ciclo de meteorización y sedimentación. (Deer, Howie, & Zussman, 1992).

Características especiales: Insoluble, excepto con ácido fluorhídrico sufre un lento ataque. Se caracteriza por tener un hábito prismático y terminaciones, por lo general, en pirámides. También por su lustre vítreo a adamantino, dureza de 7.5, alta tenacidad, alto peso específico o densidad relativa de 4.6-4.7 g/cm^3 y por ser un mineral diamagnético (Deer et al., 1992).

La disociación del circón, empieza a una temperatura cerca de $1800^{\circ}C$ y el proceso se completa a $2126^{\circ}C$, resultando en ZrO_2 (Kamal, 2017).



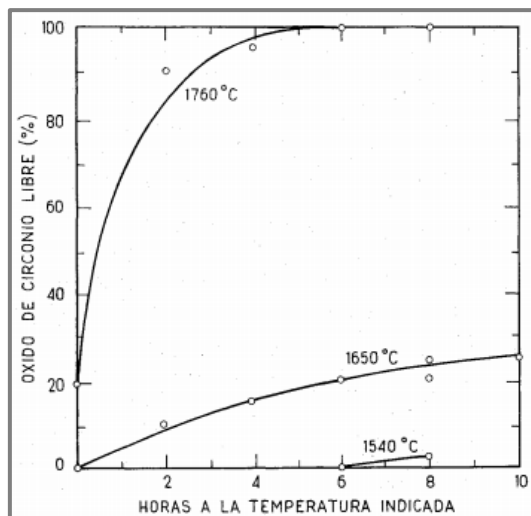
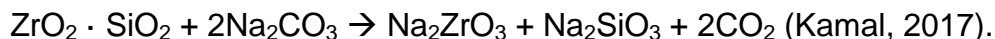


Fig. 3 Proceso de disociación del circonio por calentamiento (Curtis y Sowman, 1953 y García et al., 1970).

Como el circonio se va a encontrar junto con la barita debemos saber que sucede entre la solución acuosa de carbonato de sodio y el circonio. De acuerdo a Alper, (1970) si el circonio se ataca a temperaturas de 950°C a 1000°C con carbonato de sodio, la reacción será la siguiente:



Por tanto, a las temperaturas a las que nosotros realizaremos las disoluciones químicas, el circonio no debería sufrir ninguna disociación.

1.2 BARITA

Química: Es un mineral que pertenece a la clase de los sulfatos y cristaliza en el sistema ortorrómbico. Químicamente corresponde a sulfato de bario, BaSO_4 (Deer et al., 1992).

A menudo podemos encontrarlo presente conjuntamente con sulfato de estroncio, sulfato de calcio, además de impurezas, sílice, arcilla y sustancias bituminosas o carbonosas. Un producto común de alteración es la witherita

(BaCO₃), y además la barita es frecuentemente remplazada pseudomórficamente por carbonato, sulfato o sulfuro (Dana & Ford, 1969).

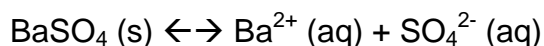
Propiedades físicas y ópticas: es blanca cuando es pura, pero puede ser de diferentes colores si tiene impurezas. Su lustre es vítreo o perlado y el punto de fusión es a 1350°C (Perry, 1995).

Paragénesis: La barita es el mineral más común de bario. Precipita principalmente como un mineral de ganga en venas hidrotermales metalíferas, y venas o rellenos de cavidades en caliza, arenisca, pizarra y arcilla. La barita tiene una ocurrencia frecuente y extendida en la superficie terrestre. (Deer et al., 1992).

Características especiales: Dureza de 2.5-3.5 (escala de Mohs); densidad de ~4.5 g/cm³. Tiene una tenacidad frágil y es un mineral diamagnético (Deer et al., 1992).

El producto de solubilidad K_{sp} es de 1.1 x 10⁻¹⁰ (Kotz et al., 2009). La solubilidad de la barita en agua es muy baja (1.0 x 10⁻⁵ M ó 0.0024 g/L) (Kotz et al., 2009), pero esta se incrementa por calentamiento y/o la presencia de cloruros. La figura 4 nos muestra la solubilidad de la barita en agua en función de la temperatura y la presión.

La ecuación de la solubilidad de BaSO₄ es (Kotz et al., 2009):



A)

Sample	pH 25°C	NaCl molar	Temp °C	1000/T K	Average Me ²⁺ molar	Average flow rate kg s ⁻¹	log rate mol m ⁻² s ⁻¹	Solubility K	Me ²⁺ γ	SO ₄ ²⁻ γ	log k ₊ mol m ⁻² s ⁻¹
<i>Barite</i>											
B5*31	2	0	50	3.09	2.10x10 ⁻⁵	1.42x10 ⁻⁴	-6.87	-7.98	0.87	0.86	-6.85
B5*28	3	0	50	3.09	1.03x10 ⁻⁵	1.42x10 ⁻⁴	-7.18	-7.98	0.95	0.95	-7.17
B5*25	4	0	50	3.09	7.57x10 ⁻⁶	1.41x10 ⁻⁴	-7.31	-8.98	0.99	0.99	-7.29
4*1	4	0	42	3.17	1.31x10 ⁻⁵	3.33x10 ⁻⁵	-8.04	-9.68	0.99	0.99	-7.33
4*4	4	0	42	3.17	1.33x10 ⁻⁵	3.37x10 ⁻⁵	-8.03	-9.68	0.99	0.99	-7.25
3*4	5.7	0	40	3.19	1.18x10 ⁻⁵	1.65x10 ⁻⁵	-8.44	-9.68	0.99	0.99	-7.74
B5*22	5.7	0	50	3.09	5.29x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻⁴	-7.46	-9.68	0.99	0.99	-7.40
3*7	5.7	0	90	2.75	1.74x10 ⁻⁵	1.67x10 ⁻⁵	-8.27	-9.51	0.99	0.99	-6.95
B5*19	9.5	1x10 ⁻⁶	50	3.09	3.23x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻⁴	-7.68	-8.98	1.00	1.00	-7.67
B5*16	11	0.001	50	3.09	1.53x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻⁴	-8.00	-8.98	0.96	0.96	-8.00
B5*13	12	0.01	50	3.09	1.97x10 ⁻⁶	8.81x10 ⁻⁵	-8.10	-8.98	0.85	0.84	-8.10
6*01	5.7	0.011	40	3.19	1.80x10 ⁻⁵	5.07x10 ⁻⁵	-7.72	-8.98	0.90	0.89	-7.60
B6*31	2	0.05	50	3.09	3.17x10 ⁻⁵	1.46x10 ⁻⁴	-6.68	-7.68	0.80	0.79	-6.66
B6*28	3	0.05	50	3.09	1.94x10 ⁻⁵	1.44x10 ⁻⁴	-6.90	-8.68	0.82	0.81	-6.84
B6*25	4	0.05	50	3.09	1.73x10 ⁻⁵	1.42x10 ⁻⁴	-6.95	-8.68	0.82	0.81	-6.91
B6*22	5.7	0.05	50	3.09	1.63x10 ⁻⁵	1.40x10 ⁻⁴	-6.98	-8.98	0.82	0.81	-6.90
B6*19	8.65	0.05	50	3.09	1.29x10 ⁻⁵	1.40x10 ⁻⁴	-7.09	-8.98	0.82	0.81	-7.04
B6*16	10.79	0.05	50	3.09	8.57x10 ⁻⁶	1.40x10 ⁻⁴	-7.26	-8.98	0.82	0.81	-7.24
B6*13	12.06	0.05	50	3.09	8.62x10 ⁻⁶	9.68x10 ⁻⁵	-7.42	-8.98	0.82	0.81	-7.40

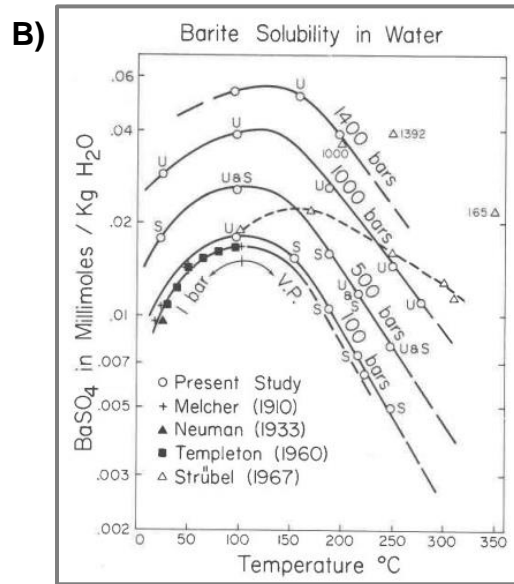


Fig. 4 (A) Condiciones experimentales y tasas disolución medidas por Blount (1977), (B) Solubilidad de la barita en H₂O en función de la temperatura a diferentes presiones. “U” indica insaturada y “S” sobresaturada (Blount, 1977).

1.3 CARBONATO DE SODIO

El carbonato de sodio (Na_2CO_3) es una sal blanca y translúcida. Se la conoce normalmente como ceniza de sosa. Su densidad es de 2540 kg/m^3 y su masa molar de 105.9885 g/mol . Su punto de fusión es a 851°C y su punto de ebullición a 852°C (Davidovits, 2008).

Características especiales: Su solubilidad en agua es de 30.7 g por cada 100 g de agua a 25°C y es insoluble en alcohol (Budavari, 1996). Una solución acuosa de carbonato de sodio tiene un pH de 11.6 . La figura 5 nos muestra la curva de solubilidad para carbonato de sodio.

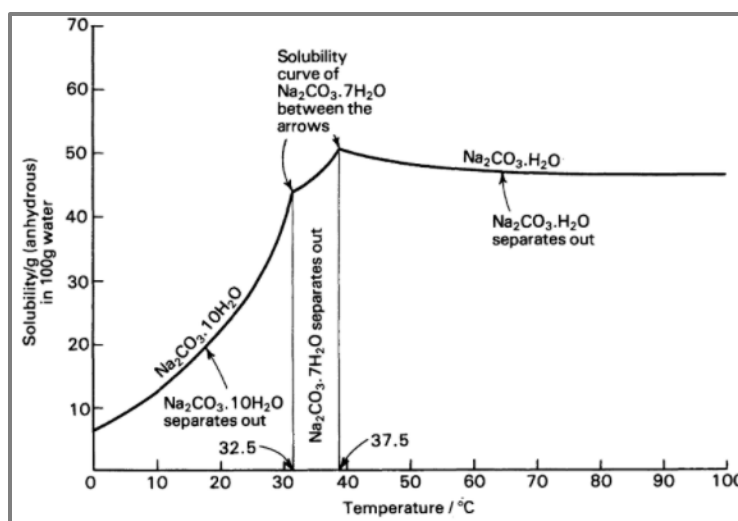


Fig. 5 Curva de solubilidad del carbonato de sodio (Moody, 1991).

La disolución acuosa de este producto es una reacción exotérmica (Budavari, 1996). Se emplea como disgregante de sales insolubles como los sulfatos. El resultado de esta disgregación es la formación del carbonato u óxido del metal y la sal sódica o potásica del anión correspondiente. En su tratamiento con agua del producto de disgregación, la mayor parte de los aniones pasan a una disolución mientras que los compuestos metálicos restantes quedan como carbonato u óxido insoluble en agua, pero son atacables por ácidos (Buscarons et al., 2005).

Una sal insoluble de los sulfatos es la barita, y la disgregación utilizando carbonato de sodio; produce la formación de carbonato de bario y sulfato de sodio. El carbonato de bario es insoluble en agua (25 mg/L a 25°C), su producto de solubilidad K_{sp} es de 2.0×10^{-10} (Patnaik, 2003). Pero este puede disolverse en ácido clorhídrico y ácido nítrico (Patnaik, 2003). Por lo tanto, esta disgregación alcalina simple es una manera de disolver sulfatos insolubles, como la barita.

1.4 ÁCIDO NÍTRICO

Su fórmula química es HNO_3 y el ácido nítrico concentrado comercial contiene cerca de 68-70 % de ácido nítrico y 32-30% de agua. El líquido es incoloro, amarillo a café (debido a la presencia de dióxido de nitrógeno disuelto) y hierve a 86°C. Es una sustancia corrosiva y no combustible, pero es un oxidante fuerte y altamente reactivo (Patnaik, 2007).

Características especiales: Tanto el ácido nítrico como el ion nitrato son buenos agentes oxidantes. El ácido nítrico concentrado oxida el carbono a dióxido de carbono (Gillespie, Humphreys, Baird, & Robinson, 1990).

La disolución de carbonato de bario en ácido nítrico da origen al dióxido de carbono y nitrato de bario en disolución acuosa. El nitrato de bario es una sal soluble en agua (5 g y 10.5 g/100 g a 0°C y 25°C, respectivamente) (K_{sp} 4.6×10^{-3}) (Patnaik, 2003). Aunque el ácido clorhídrico también puede disolver los carbonatos, el utilizar ácido nítrico nos da la ventaja de disolver otros minerales como sulfuros y fosfatos (Riaño Cabrera, 2007).

CAPÍTULO 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS

Con el objetivo de conocer la composición química exacta de nuestros reactivos (por si estos contienen impurezas que podrían alterar los productos de la reacción) se ha utilizado el espectrómetro Raman y el microscopio electrónico de barrido (MEB), los cuáles se encuentran en el “Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN)”, dentro de las instalaciones del IPICYT.

En este apartado se mencionan de manera general los principios básicos y beneficios de las técnicas de caracterización que hemos usado, así como los datos obtenidos.

2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Es una técnica fotónica de alta resolución que nos permite obtener en pocos segundos la información química y/o estructural de diferentes materiales. Esta técnica se basa en la medición de luz dispersada que generan los materiales cuando se incide un haz monocromático sobre ellos. Esta luz dispersada experimenta cambios en la longitud de onda dependiendo de las características de cada material que se analiza, las ondas vibracionales al ser registradas en el espectro Raman, generan un espectrómetro único para cada tipo de compuesto y así se puede caracterizar el material (Pelletier, 1999).

La ventaja de utilizar esta técnica es que se realiza directamente sobre el material, y por tanto dicho material no requiere ninguna preparación especial ni sufre ninguna alteración, es decir, es una técnica no destructiva por lo que podemos recuperar el material y utilizarlo nuevamente (Ostrooumov, 2001, 2011).

La figura 6 representa el equipo utilizado; espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW. Está equipado con láseres de longitud de 514 nm y 633 nm, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersada (IPICYT, 2001-2017).



Fig. 6 Espectrómetro Raman, MICRO-RAMAN RENISHAW (LINAN).

2.1.1 Análisis por espectroscopia Raman

Utilizamos esta técnica porque es una manera sencilla y rápida de obtener la información de composición química de la barita y el carbonato de sodio. Ésta técnica se lleva a cabo gracias a la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto quién es responsable del laboratorio de Espectroscopia Raman, ubicado en las instalaciones del LINAN dentro de la infraestructura del IPICYT.

A continuación, en la figura 7 se muestra los resultados obtenidos del análisis para la barita y el carbonato de sodio en comparación con los espectros Raman documentados. Se puede observar que los espectros ostentan similitud, por lo que se concluye que nuestros reactivos si corresponden químicamente.

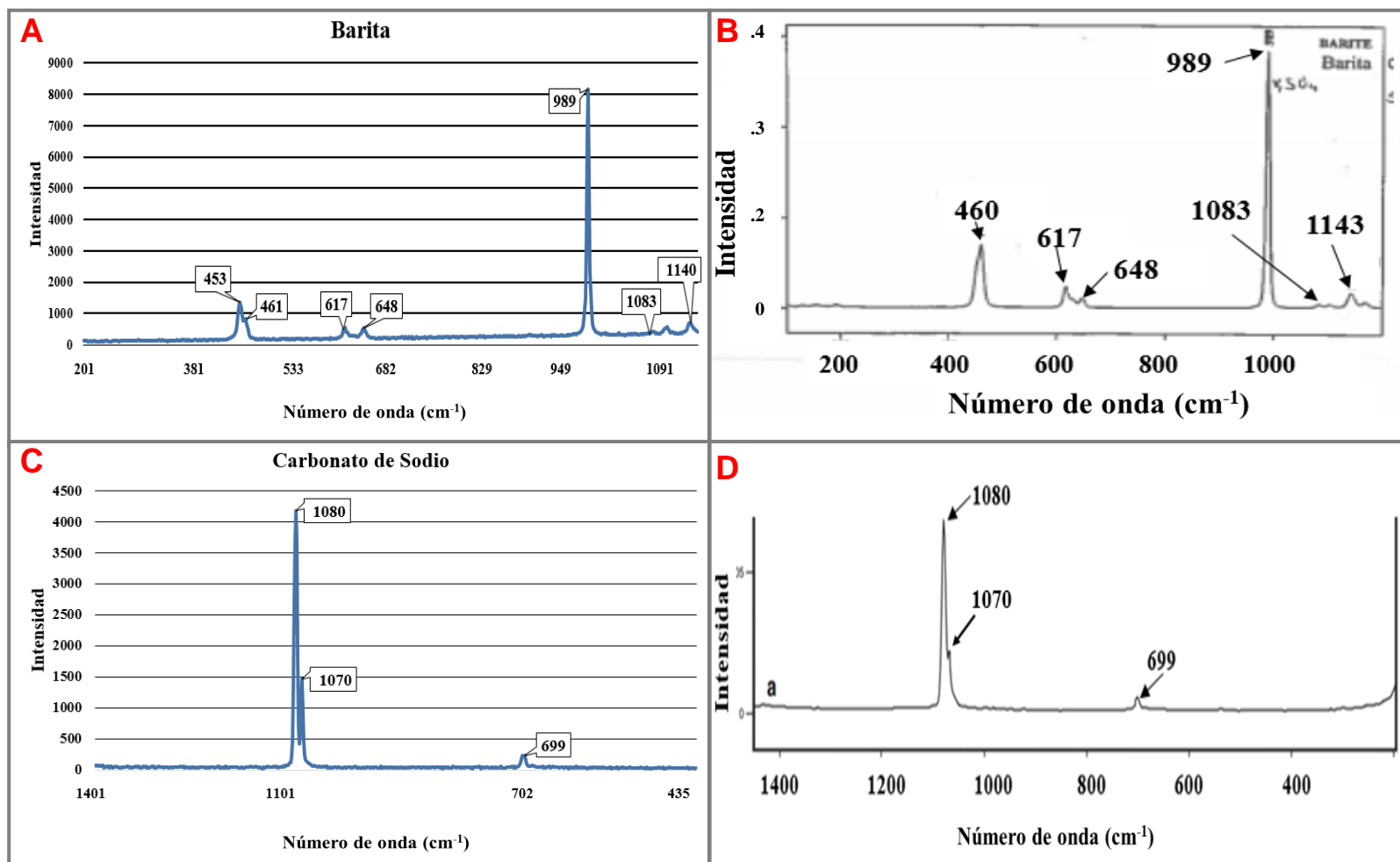


Fig. 7 (A) Espectro obtenido de barita, (B) Espectro documentado de barita (Ostrooumov, 2011), (C) Espectro obtenido de carbonato de sodio, (D) Espectro documentado de carbonato de sodio (Howell et al., 2007).

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB), nos proporciona imágenes a partir de un flujo de electrones sobre la superficie de una muestra. Estas imágenes se obtienen por la interacción de los electrones que inciden con los átomos de la superficie produciendo diferentes tipos de señales. Estas señales son capturadas por los diferentes detectores pudiendo caracterizar el material y obteniendo información morfológica y de composición química de la superficie del material (Goldstein et al., 2003). Es una técnica de caracterización superficial poco destructiva.

Las señales que podemos obtener debido a la interacción del haz de los electrones y la superficie de la muestra son:

- Electrones secundarios o dispersados (SE): la información que se obtiene es la morfología superficial de la muestra (Reimer, 1998).
- Electrones retrodispersados (BSE): genera imágenes con diferente brillo en función de la composición química superficial (Reimer, 1998).
- Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS): detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos que se encuentran presentes en la superficie de la muestra. También puede mostrar un análisis semi-cuantitativo de la composición química que detecta (Goldstein et al., 2003).

La figura 8 muestra el equipo utilizado para el análisis de las muestras, FEI-ESEM-QUANTA 200; conocido como microscopio ambiental o environmental scanning microscope (ESEM) que permite el análisis de muestras no conductoras y húmedas. Tiene un cañón termoiónico, que genera el haz de electrones a partir de un filamento de tungsteno. Ofrece una resolución hasta de 4 nm (BSE) y 3 nm

(SE), puede trabajar en 3 modos de operación; alto vacío, bajo vacío y ambiental (IPICYT, 2001-2017).

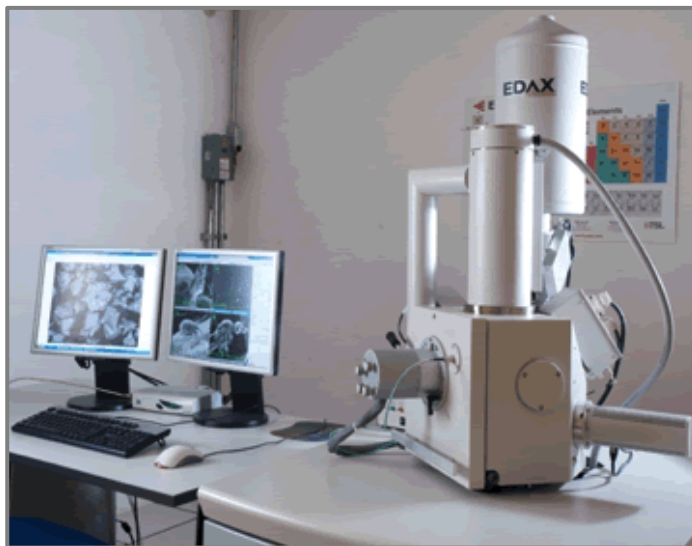


Fig. 8 SEM Ambiental (ESEM): FEI QUANTA 200 (LINAN).

2.2.1 Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Esta técnica se realiza en Laboratorio de Microscopía Electrónica dentro de las instalaciones del IPICYT, con el apoyo de la técnica responsable M. en C. Ana Iris Peña Maldonado.

La comprobación se basa en análisis químico por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS). En la figura 9 se muestran los resultados obtenidos de la barita, el carbonato de sodio y del circón.

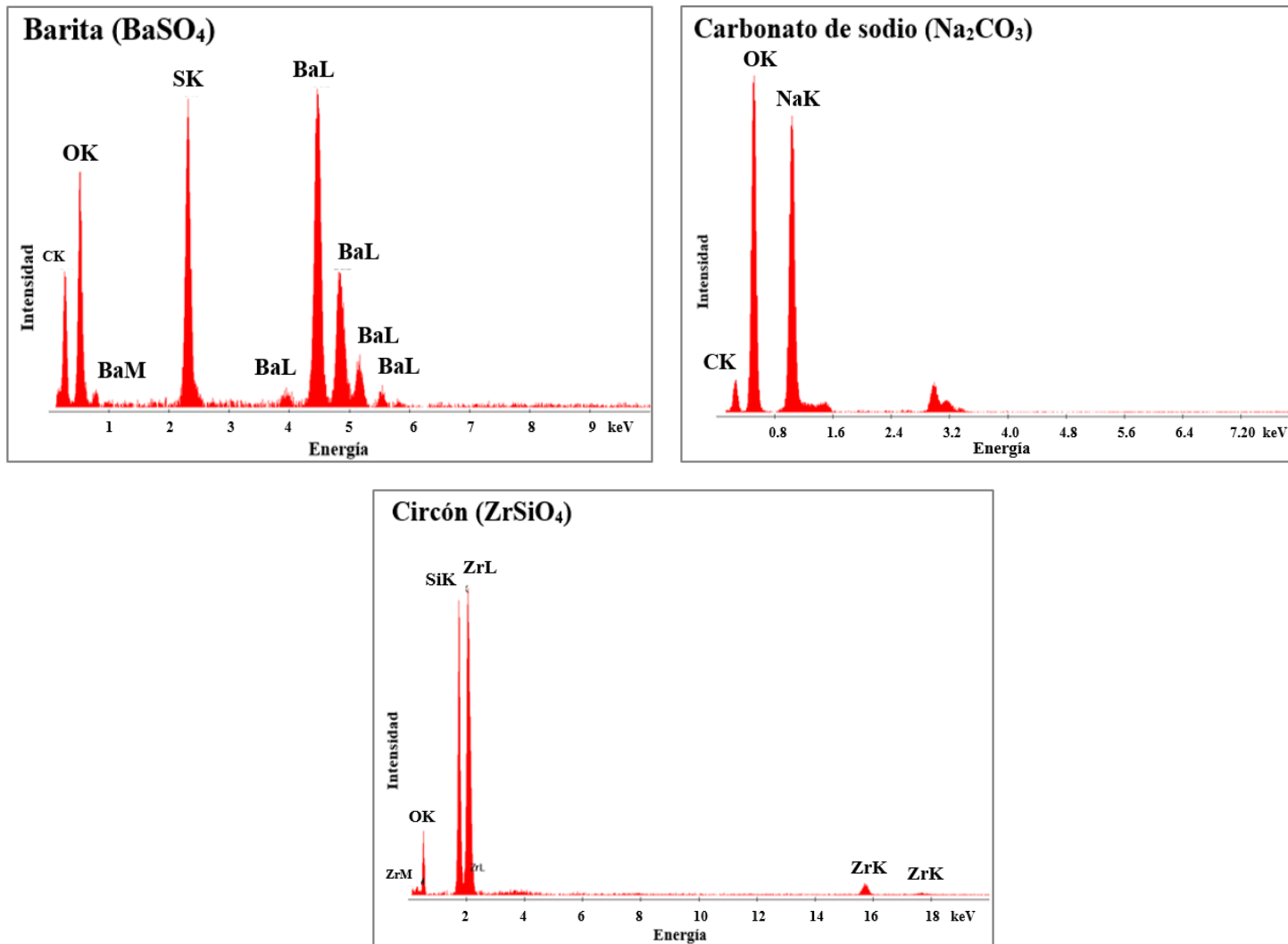


Fig. 9 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía (EDS).

CAPÍTULO 3. MÉTODOS DE SEPARACIÓN

Este trabajo se enfoca en dos métodos para separar específicamente la barita del circón detrítico, que corresponden a separación por disolución química y separación por trituración física. El objetivo de ambos métodos es obtener únicamente los granos de circón detrítico procedentes de una arenisca.

La tabla 1 nos muestra la similitud en algunas propiedades que tienen ambos minerales; motivo por el cual no es posible hacer una separación de ambos con las separaciones habituales: lavado de la muestra con agua, magnética y líquidos densos (Chisholm et al., 2014).

	Circón	Barita
Susceptibilidad magnética	Diamagnético	Diamagnético
Densidad	4.6-4.7 g/cm ³	~4.5 g/cm ³

Tabla 1 Propiedades de los minerales a separar (Deer et al., 1992).

Por lo tanto, cuando se tiene barita con el circón detrítico después de las separaciones habituales, se recurre a los métodos de:

- Trituración física.
- Disolución química.

3.1 UBICACIÓN DE LA MUESTRA

Esta salida se realizó gracias al apoyo económico de la división, se efectuaron en compañía del Dr. Aaron J. Martin y la Dra. Mireia Domènech, donde el propósito de la Dra. Mireia era buscar afloramientos de arenisca para su trabajo posdoctoral. Teniendo el conocimiento de que la arenisca tiene granos de circón detrítico y que a su vez también puede tener la presencia de barita (Pettijohn et al., 1973), el objetivo en estos viajes era encontrar una muestra real de arenisca que posiblemente contenga ambos minerales.

La muestra que se recolectó se ubica en la localidad de San Roberto, al suroeste del municipio de Galena, N.L., correspondiente a la Provincia de la Cadena Alta de la Sierra Madre Oriental (Padilla, 1978).

Por observaciones de campo; en el afloramiento donde se extrajo la muestra había grandes vetas de barita, las cuáles reporta Cruz-Gómez et al., (2006), además de que en la zona existe una extracción de este mineral. La figura 10 y la tabla 2 nos muestra la ubicación geográfica del punto de muestreo.

Muestra	Ubicación	Latitud	Longitud
1	San Roberto 1610007	24°41'48.65"N	100°6'4.86"O

Tabla 2 Ubicación del punto de muestreo.

Esta muestra corresponde a una de las ubicaciones del trabajo posdoctoral de la Dra. Mireia Domènech, quien nos facilitó el uso de esta. La muestra de arenisca fue lavada y pulverizada; pasando por la malla de 500 μm para tener una cantidad de 500 gr aproximadamente. Posteriormente, esta muestra pasa por un lavado con agua, donde se utiliza un "Gold Washing Pan" y se retiran los minerales finos como limos y arcillas. La muestra resultante del proceso anterior fue llevada al separador magnético Frantz, ubicado en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) en el laboratorio de Geología; con este paso se discriminan los minerales magnéticos, ya que se hace pasar la muestra a

diferentes grados de susceptibilidad magnética (1-1.5 amps). Por último, la muestra restante requiere el uso de líquidos densos para separar los minerales más ligeros como cuarzo, feldespato, rutilo, apatito, etc. de los minerales más pesados (circón y barita entre otros).



Fig. 10 Mapa de la zona y localización de la muestra.

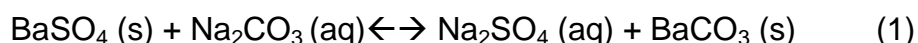
3.2 SEPARACIÓN POR DISOLUCIÓN QUÍMICA

Este método es el que proponemos para separar la barita del circón, disolviendo la barita sin afectar los granos de circón más allá de sus fracturas e inclusiones. Para realizar la disolución química; la barita y el circón se trató por separado; finalmente el método se realiza en una muestra real, donde ambos minerales se encuentran juntos.

3.2.1 Disolución química: Barita

Para disolver la barita se ataca con carbonato de sodio, a la temperatura de fusión de esta sal, para obtener como producto la precipitación de carbonato de bario y sulfato de sodio, los cuales son solubles en ácido (Vogel, 1974), (Buscarons et al., 2005) (Angiolani, 1960).

La estequiometría de esta reacción de doble desplazamiento es la siguiente (Vogel, 1974):



Debido a la reversibilidad de la reacción, la transformación no es total. Si la mezcla se filtra y lava (para eliminar el sulfato de sodio) y el residuo se hierve nuevamente con una solución de carbonato de sodio, se puede transformar todo el sulfato en el correspondiente carbonato (Vogel, 1974). Antes de tratar el carbonato de bario resultado con ácidos es importante eliminar completamente el sulfato de sodio (soluble en agua, 5 g/100mL a 0°C y 42 g/100mL a 100°C) (Pauling, 1970) por medio de lavado con agua. Si se deja, al reaccionar con los ácidos el sulfato de sodio reaccionaría con el carbonato de bario, volviendo a formar el sulfato de bario (Angiolani, 1960).

De acuerdo a Vogel (1974), hirviendo el sulfato de bario con 15 veces su peso equivalente de carbonato de sodio en solución 1-2M, se puede convertir el 99% de sulfato de bario en carbonato de bario en 1 hora.

Buscarons et al., (2005) dice que la disgregación del sulfato se logra con 5-10 veces su peso de carbonato de sodio a una temperatura de 1000-1100°C.

Angiolani (1960) disuelve el sulfato con 4-6 veces el peso de carbonato de sodio y a la temperatura de fusión de esta sal.

Breit et al., (1985), reporta una proporción en peso de barita-carbonato de sodio de 1:10. Él utiliza 0.005 g de barita, 0.05 g de carbonato de sodio, 1 mL de agua destilada, cubre el vaso de precipitado y calienta a 95°C por 4 horas; agregando agua para mantener un fluido constante.

Con base a la literatura citada anteriormente, se realizaron un total de 18 experimentos para determinar cuáles serían las concentraciones ideales para llevar a cabo la reacción de sulfato bario a carbonato de bario. La barita que se utilizó (figura 11), se adquirió de un muestrario de minerales (Minerales Roki, ROMINMEX) y se trituró al tamaño de arena (0,0625-2 mm).

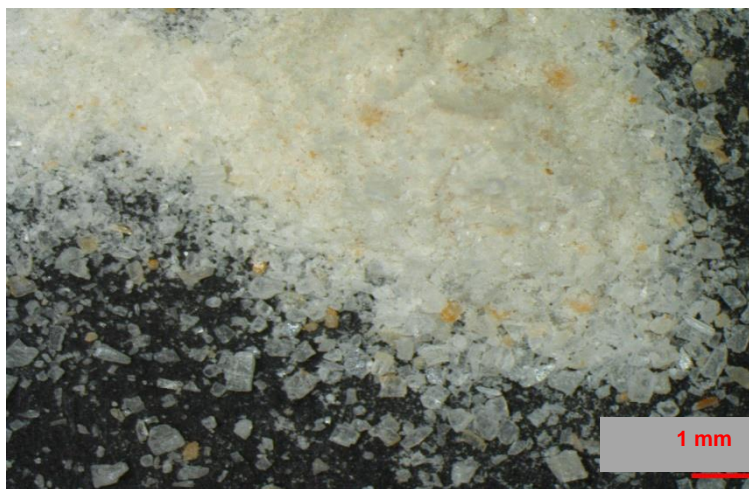


Fig. 11 Barita para el método de disolución química.

El orden de agregar los reactivos es: 1. Agregar agua Milli-q a vasos de precipitado, 2. Agregar carbonato de sodio, 3. Agitar y esperar a que se diluya, 4. Agregar la barita, 3. Hervir durante el tiempo estimado, 4. Enjuagar varias veces con agua Milli-q y 5. Dejar secar.

Los vasos de precipitado para cada experimento permanecieron cubiertos con un vidrio de reloj durante el transcurso del tiempo, la temperatura se controló utilizando una parrilla eléctrica, agregando agua Milli-q para mantener un fluido constante durante el transcurso del experimento de acuerdo a Breit et al., (1985).

En los experimentos, la temperatura osciló de 95-150°C, el tiempo fue desde 10 minutos a 8 horas, la masa de la barita fue de 0.100 g aprox. y con una solución insaturada de carbonato de sodio con concentraciones que van desde 0.283 M a 1.89 M.

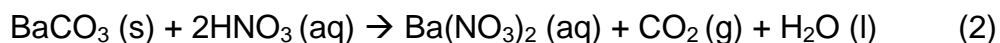
La tabla 3 muestra las condiciones de los experimentos. Se utilizaron proporciones 1:5 a 1:10 (barita:carbonato de sodio) de acuerdo a la literatura, así como la de 1:20 (barita:carbonato de sodio) no reportada. El tiempo de 1-4 h también se basó en el reportado para esta reacción, también se experimentó con otros tiempos para conocer si con tiempo menor (3-2h, 30-10min) y un tiempo mayor (8h) sucedería la reacción.

N° Exp	Barita (BaSO ₄)	Solución Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	Relación sólido:líquido	Relación BaSO ₄ :Na ₂ CO ₃	T (h)	T (°C)
1	0.101 g	0.71 M	1:200	1:15	1	95
2	0.102 g	0.29 M	1:200	1:6	1	95
3	0.099 g	0.472 M	1:200	1:10	1	95
4	0.105 g	0.709 M	1:200	1:15	4	95
5	0.100 g	0.283 M	1:200	1:6	4	95
6	0.104 g	0.472 M	1:200	1:10	4	95
7	0.101 g	1.89 M	1:100	1:20	8	150
8	0.100 g	1.89 M	1:100	1:20	4	150
9	0.100 g	1.89 M	1:100	1:20	1	150
10	0.102 g	1.89 M	1:100	1:20	30 min	150
11	0.100 g	1.89 M	1:100	1:20	10 min	150
12	0.105 g	0.94 M	1:100	1:10	8	150
13	0.100 g	0.94 M	1:100	1:10	4	150
14	0.102 g	0.94 M	1:100	1:10	1	150
15	0.104 g	0.95 M	1:100	1:10	30 min	150
16	0.099 g	0.94 M	1:100	1:10	10 min	150
17	0.100 g	0.94 M	1:100	1:10	3	150
18	0.100 g	0.94 M	1:100	1:10	2	150

Tabla 3 Valores utilizados en los experimentos para convertir el sulfato de bario en carbonato de bario.

Al finalizar estos experimentos, como menciona Pauling (1970) se enjuaga varias veces para eliminar el sulfato de sodio. Con esto nos quedarían los precipitados que corresponden a carbonato de bario, los cuáles se analizan con MEB para su identificación. Aunque a nosotros nos interesa deshacernos de estos precipitados, es necesario realizar esta identificación; para así determinar en cuál de estos experimentos se da la reacción química de sulfato a carbonato, que es un paso muy importante para poder disolver la barita y sobre todo para conocer las condiciones con las que sucede y poder aplicarlas al circón.

El carbonato de bario es insoluble en agua (25 mg/L a 25°C) ($K_{sp} 2.0 \times 10^{-9}$) (Patnaik, 2003), pero soluble en ácidos. Por lo tanto, se usará ácido nítrico que al reaccionar con el carbonato de bario produce nitrato de bario (soluble en agua 5-10.5 g/100 g a 0-25° C respectivamente, Patnaik, 2003), agua y bióxido de carbono que es el gas que se desprende y produce la efervescencia. La estequiometría de esta reacción de doble desplazamiento es la siguiente (Chan & Tan, 2015):



Para esta disolución se utiliza los precipitados de carbonato de bario con 30 mL de una solución 15.81M de HNO_3 , a una temperatura de 190°C, por un tiempo de 1 h. En la selección del volumen de ácido se utilizó el volumen máximo del vaso del precipitado (30 mL) para así utilizarlo de la misma manera con el circón.

- **Preparación de la muestra**

Para comprobar que los precipitados correspondieran a carbonato de bario se efectúan los siguientes análisis: 1) análisis morfológico superficial y 2) análisis químico por espectrometría de dispersión de energía (EDS), los cuáles se realizan en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT. Esto se realiza con la finalidad de conocer si la reacción se dio en el grano completo o solo en el borde.

Para esto se colocan 5 granos de los experimentos (del 7 al 18) en una probeta de resina epoxi como se muestra en la figura 12 y posteriormente se pule aproximadamente 30 min para exponer el núcleo de los granos, permitiendo realizar el análisis y observar desde el núcleo hasta el borde de cada uno de los granos.

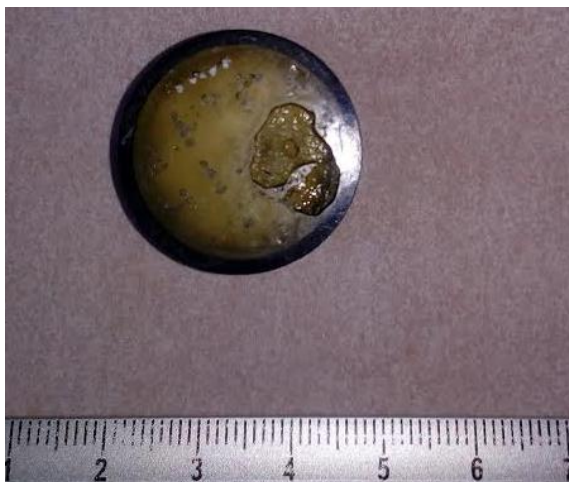


Fig. 12 Probeta con los precipitados.

3.2.2 Disolución química: Circón

Los granos de circón que se utilizaron se muestran en la figura 13, se lavaron con agua Milli-q y se utilizaron en el método sin triturar.

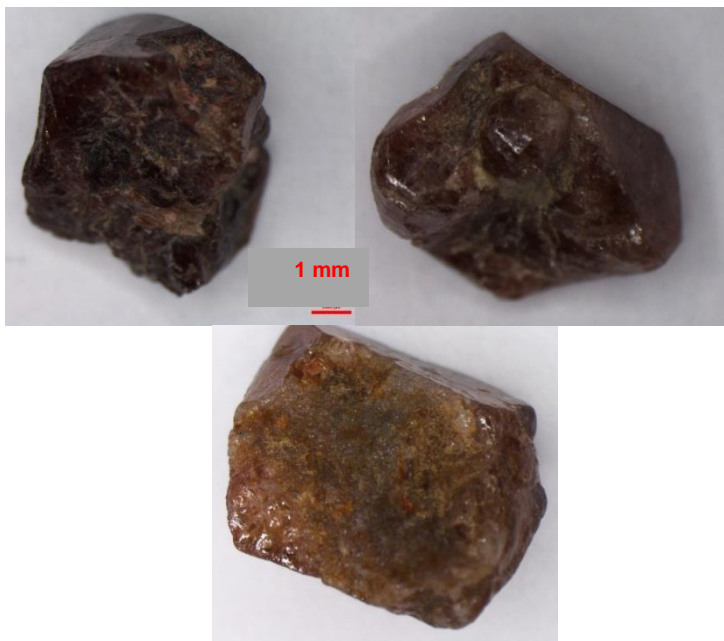


Fig. 13 Granos de circón para el método de disolución química.

La realización del método de disolución química en la barita, nos permitió conocer la masa, concentración, temperatura y tiempo para poder disolverla. El propósito de realizar el método en los granos de circón es comprobar que no se afectan más que en las fracturas e inclusiones, con las mismas condiciones que

se van usar para la disolución de la barita. Se realizaron tres experimentos que se muestran en la tabla 4.

Circón	Solución de Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	T (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Ácido nítrico (HNO_3)
ZC	1.92 M	8	150	-
ZA	-	1	190	30mL
Z2 (1ra reacción)	1.92 M	8	150	-
Z2 (2da reacción)	-	1	190	30mL

Tabla 4 Condiciones para la disolución química del circón. ZC: con carbonato de sodio, ZA: circón con ácido nítrico y Z2: circón con carbonato de sodio y ácido nítrico.

3.2.3 Disolución química: Muestra real

Una vez realizado el método de disolución química individualmente en los minerales por separado, ahora se aplica a una muestra real donde los granos de barita y circón se encuentran juntos. La muestra real corresponde a la descrita al inicio de esta sección (figura 14). La tabla 5 muestra las cantidades que se utilizan para esta muestra.



Fig. 14 Muestra real para el método de disolución química.

Muestra Real			
Disolución química 1		Disolución química 2	
Barita	0.208 g	Ácido nítrico (HNO ₃)	30mL
Solución carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	0.98 M	T (°C)	190
T (°C)	150	T (h)	1
T (h)	4		

Tabla 5 Disolución química 1: $\text{BaSO}_4 (\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{BaCO}_3 (\text{s})$;
 Disolución química 2: $\text{BaCO}_3 (\text{s}) + 2\text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

3.3 SEPARACIÓN POR TRITURACIÓN FÍSICA O MECÁNICA

Actualmente es el método usado cuando se requiere hacer la separación de barita del circón detrítico. La tabla 6 muestra las diferencias que tienen nuestros minerales de interés.

	Circón	Barita
Tenacidad	Tenaz	Frágil

Tabla 6 Propiedad para el método de trituración física (Deer et al., 1992).

Debido a estas diferencias, este proceso puede eliminar la barita y otros minerales más frágiles ya que toma como ventaja la diferencia en la tenacidad de la barita y el circón (Simpson et al., 2014). Aunque no está reportado pensamos que el inconveniente en esta separación es el rompimiento de los granos de circón durante la molienda. El realizar este método nos permite tener resultados para poder aceptar o rechazar la hipótesis 2.

Para este método se requiere el uso del “Wig-L Bug” (Figura 15), un molino capaz de pulverizar y/ o mezclar muestras de minerales en cantidades variables. La muestra se introduce dentro de un vial junto con unas esferas de plástico y

posteriormente se colocan en el aparato (Patnaik, 2004). Dependiendo de la cantidad de muestra colocada dentro del vial, se agitará por un determinado tiempo. Pasado este tiempo, la muestra se pasa a través de una malla de aproximadamente 15 micras. El resultado será que el material más frágil se pulverizará y romperá, pasando por la malla mientras que el material más duro (granos de circón) no se romperá y permanecerá sobre esta (Simpson et al., 2014).



Fig. 15 Componentes: (A) Molino mezclador “Wig-L Bug”, (B) Viales de poliestireno para mezclador Wig-L Bug, (C) Esferas para mezclador Wig-L Bug.

3.3.1 Preparación de la muestra

Los granos de circón con terminaciones piramidales que se utilizaron en este método fueron proporcionados por la Dra. Mireia Domènech y es completamente distinta a la usada en el método de disolución química. La barita que se usó si es la misma. Nosotros combinamos estos minerales para así tener un control en el volumen de estos. Se utilizó la máquina “Wig-L-Bug amalgamator model 3110-3A”, hecho por Crescent Dental Manufacturing Company. Esta máquina está localizada en el laboratorio de Jackson School of Geosciences en la Universidad de Texas en Austin. El recipiente donde se colocan las muestras es un vial de poliestireno, vendido por Sigma-Aldrich como “Frasco de poliestireno para molino / mezclador analógico Wig-L-Bug”.

Se utilizaron dos viales, cada uno con aproximadamente 100 granos de circón con doble terminación (Figura 16). La tabla 7 muestra las cantidades aproximadas usadas en cada vial, se utilizaron dos cantidades de granos de barita, la primera era aproximadamente el mismo volumen que el del circón y la segunda aproximadamente diez veces más de barita que circón. Una vez colocadas las cantidades de cada uno de los granos, se añadieron tres esferas de plástico en cada vial y se agitó con la máquina “Wig-L-Bug” con una potencia del 55%. El tiempo se basó en la cantidad de muestra que se tiene.

Para el vial con aproximadamente 10 veces el volumen de barita con respecto al circón se agita por un tiempo de 40 minutos, el cual se realiza en dos etapas. La primera dura 30 minutos, al finalizar este periodo, se retiran las partículas de grano fino pasándolas a través de la malla utilizando etanol. La segunda etapa consta de 10 minutos, al terminar este tiempo se remueven los granos finos de la manera explicada anteriormente. Mientras que para el vial con aproximadamente el mismo volumen de barita que de circón se agita durante 10 minutos, removiendo los granos finos de la misma manera después de la trituration.

N° vial	Cantidad de Circón (ZrSiO ₄)	Volumen (Circón:Barita)	Tiempo
1	100 granos	1:1	10 min
2	100 granos	1:10	40 min

Tabla 7 Volúmenes utilizados para el método de trituration.

La figura 16 muestra el rango de tamaño de los granos que se introdujeron en los viales. Los tamaños de los granos de barita tenían un tamaño similar a los granos de circón. También podemos observar las terminaciones piramidales en los granos de circón antes de que pasaran por la molienda.



Fig. 16 Granos de circón antes de la trituración.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del método de disolución química y trituración física se presentan a continuación.

4.1 DISOLUCIÓN QUÍMICA: BARITA

En los experimentos donde la temperatura corresponde a los 95°C no se realizaron comprobaciones con MEB, debido a que las observaciones bajo microscopio óptico no muestran un cambio en la morfología superficial con respecto a la barita.

La figura 17 nos muestra las reacciones de los experimentos 7, 8, y 9 (B, C, D) con 0.100 g aprox. de BaSO_4 en 10mL de una solución 1.89 M de Na_2CO_3 , a 150°C y a distintos tiempos (h): (B) 8, (C) 4, (D) 1. Podemos observar que la morfología de B y C es diferente con respecto a la barita inicial. Mientras que los precipitados de D no presentan un cambio morfológico. Mientras que E y F corresponden a los experimentos 12-13 con 0.100 g aprox. de BaSO_4 en 10mL de una solución 0.94 M de Na_2CO_3 , a 150°C y tiempos (h) de: (E) 8, (F) 4. Ambos experimentos también indican un cambio morfológico en los precipitados.

El observar un cambio morfológico en los precipitados indica que ha sucedido una reacción y que tenemos un nuevo producto, de acuerdo a la reacción de doble desplazamiento (1) corresponde a carbonato de bario. De acuerdo a Vogel (1974) el tiempo estimado para convertir el sulfato de bario a carbonato de bario es de 1 hora. Con los resultados del análisis morfológico del experimento 9 (D), la reacción no sucede. Por otra parte Breit et al., 1985 considera un tiempo de 4 h con el cuál nosotros también apreciamos una reacción. La concentración de 0.94 M y 1.89 M Na_2CO_3 , ambas son suficientes para completar la reacción en 4 horas.

Concorde con lo anterior, sabemos que a 1h la reacción no se logra y con 4h si sucede. Por lo que la figura 18 muestra los resultados de los experimentos 17-18 que corresponden a 3h y 2h. En esta figura se puede observar una reacción parcial del grano. La reacción se presenta en el borde, la cual muestra una morfología como la obtenida de los experimentos de 4-8h. La reacción hacia el

interior del grano indica posiblemente la existencia de fracturas que permitieron que esta reacción se diera más allá del borde.

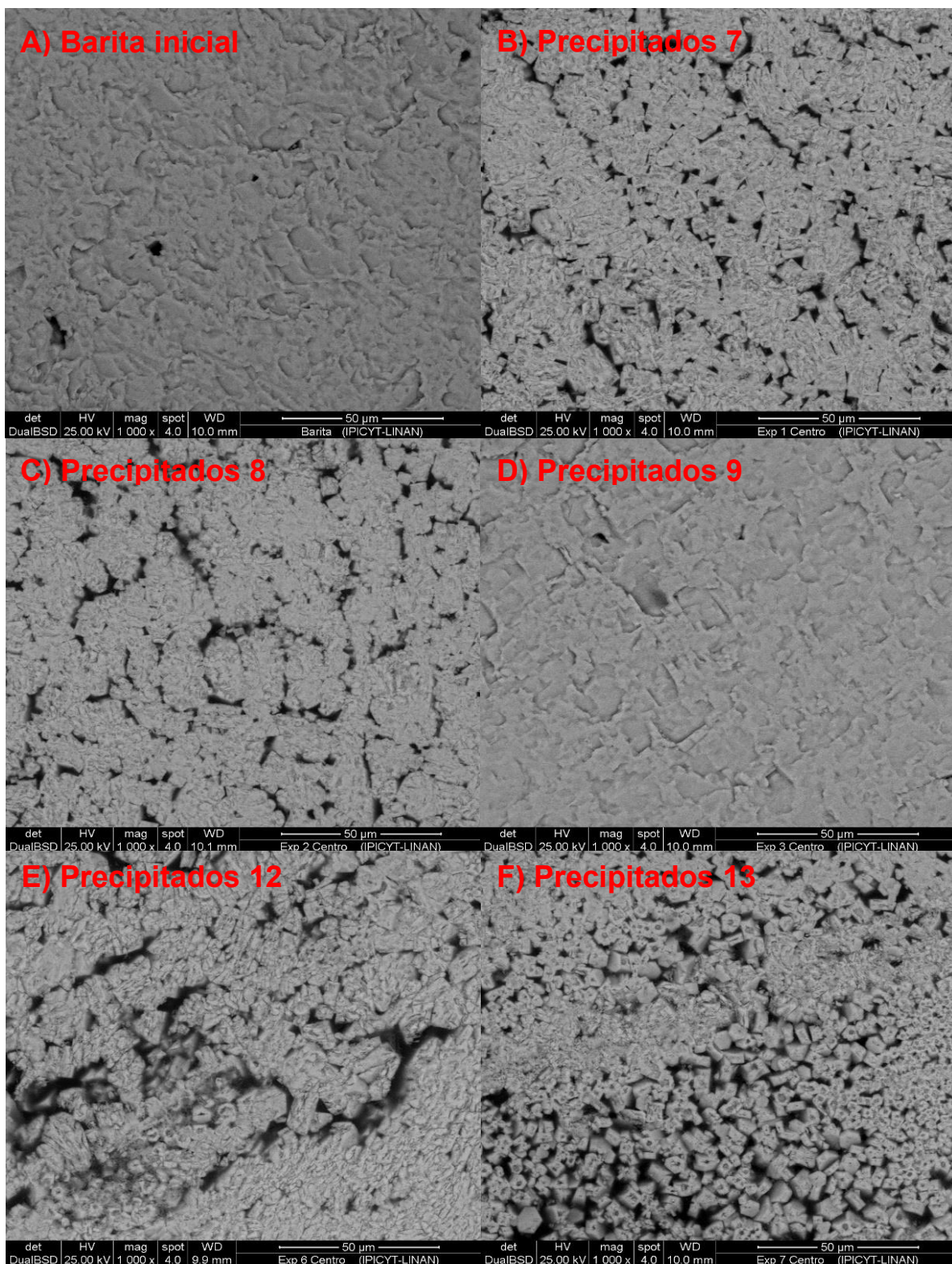


Fig. 17 Análisis morfológico superficial de la barita inicial y los precipitados de la reacción de doble desplazamiento: $\text{BaSO}_4 (\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{BaCO}_3 (\text{s})$ (Vogel, 1974).

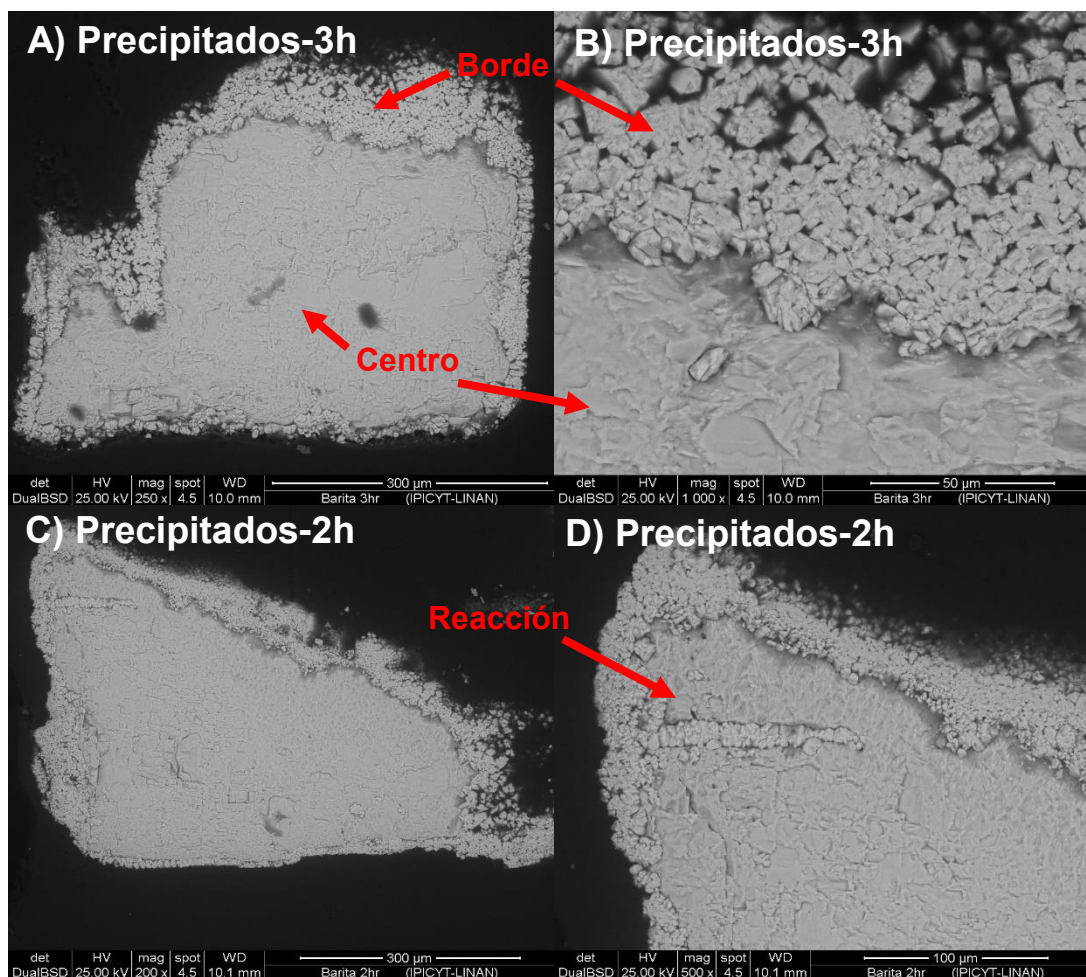


Fig. 18 Análisis morfológico superficial: barita inicial y precipitados. (A, C) con 0.100 g aprox. de BaSO_4 en 10mL de una solución 0.94 M de Na_2CO_3 , 150°C y tiempos (h) de: (A) 3, (C) 2.

La figura 19 muestra la semi-cuantificación de los elementos presentes de los experimentos anteriores a través del análisis químico por EDS. Podemos ver como hay una disminución del azufre (S) en los experimentos (7, 8, 12, 13) donde hay un cambio morfológico, debido al reemplazamiento de iones en la reacción de doble desplazamiento (1) para dar lugar al carbonato de bario. De la misma manera el borde del experimento 17 muestra una disminución de este elemento.

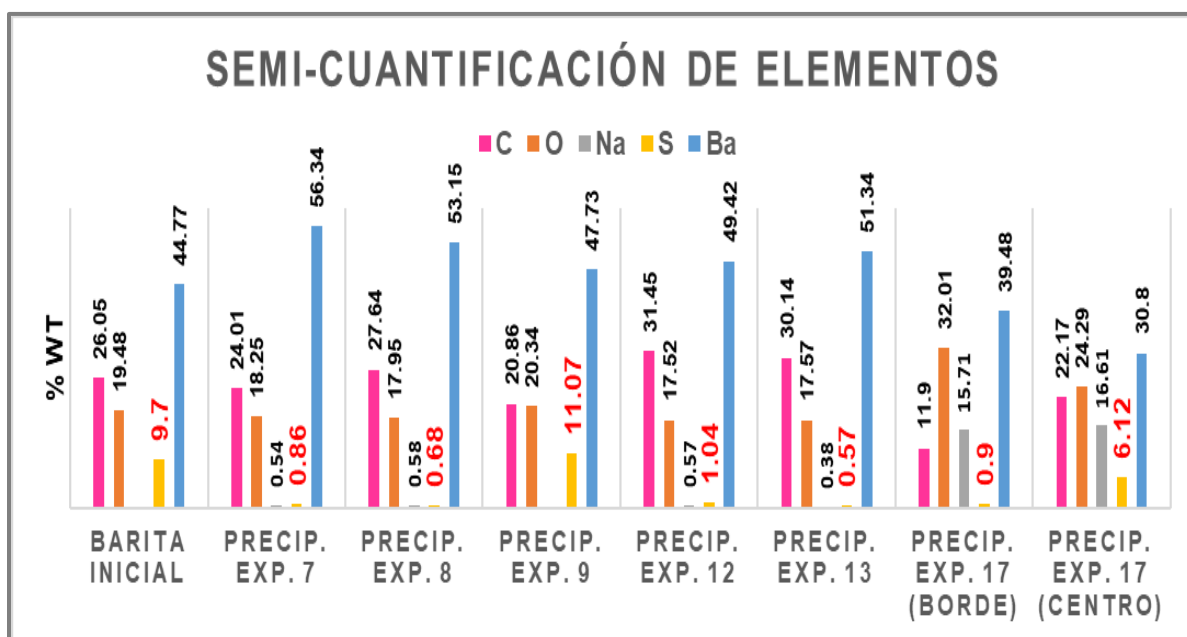


Fig. 19 Semi-cuantificación de los elementos presentes por EDS.

Una vez precipitando el carbonato de bario, el siguiente paso es disolverlo con ácido nítrico. La reacción que conlleva este paso es la siguiente: $\text{BaCO}_3 (\text{s}) + 2\text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ (Chan & Tan, 2015).

La figura 20 presenta los resultados que se obtuvieron con esta reacción. Se esperaba tener una disolución completa de los precipitados; sin embargo, quedaron precipitados al transcurrir un tiempo de 1h. Estos eran una cantidad mucho menor que la inicial y más finos que los precipitados antes del lavado. También se puede observar en la figura 20 como la morfología de los precipitados después del lavado de ácido se encuentra muy afectada por el proceso de disolución química, ya que presentan una corrosividad debido al ataque de estos químicos.

El hecho que existan precipitados nos indica la presencia de sulfato de bario, lo cual se ve reflejado en los análisis químicos anteriores (Figura 19). Recordemos que debido a la reversibilidad la reacción para convertir el sulfato de bario a carbonato de bario, la transformación puede ser parcial (Vogel, 1974). Una

manera de disolver todo el sulfato de bario, como se mencionó anteriormente, es volver a hervir en una nueva solución acuosa estos precipitados las veces que sea necesario, hasta convertir todo el sulfato en carbonato (Vogel, 1974).

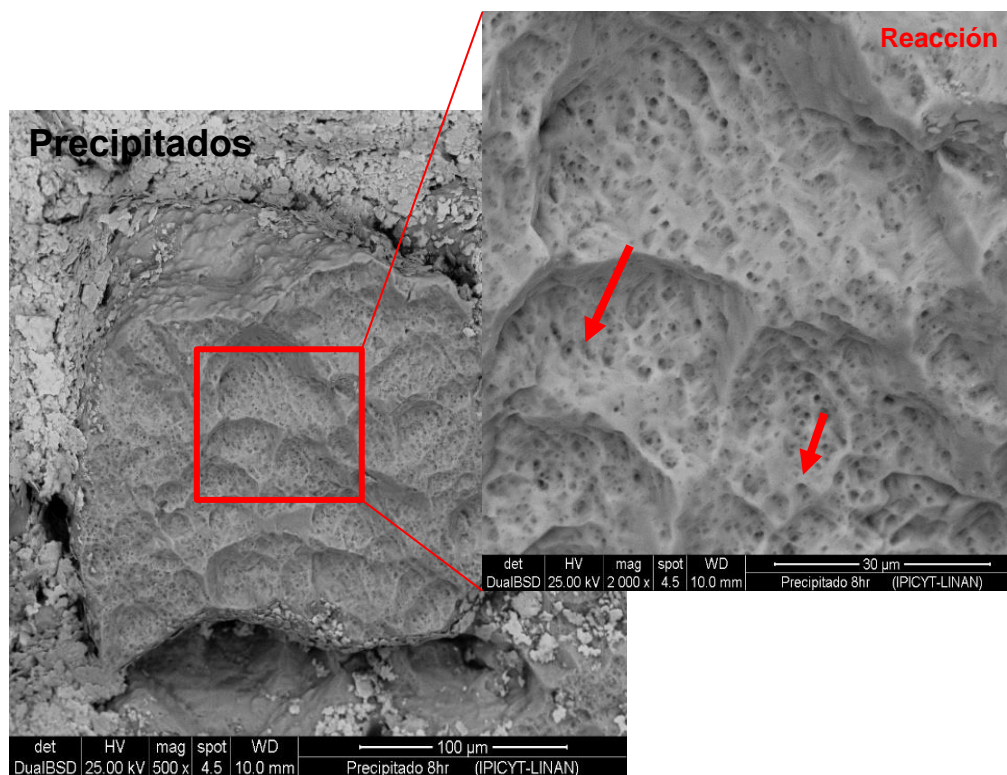


Fig. 20 Análisis morfológico superficial de los precipitados en 30mL de una solución 15.81M de HNO_3 a una temperatura de 190°C , por un tiempo de 1 h.

4.2 DISOLUCIÓN QUÍMICA: CIRCÓN DETRÍTICO

La figura 21 presenta los granos de circón antes y después del método de disolución química. Cada grano de circón tiene una inscripción para su identificación y también es una manera de poder obtener un resultado preliminar; permitiendo observar a simple vista si estas inscripciones presentan un cambio después de los experimentos realizados en ellos. Para este caso, a simple vista no se alcanza a percibir algún cambio que indique una afectación a estos granos.

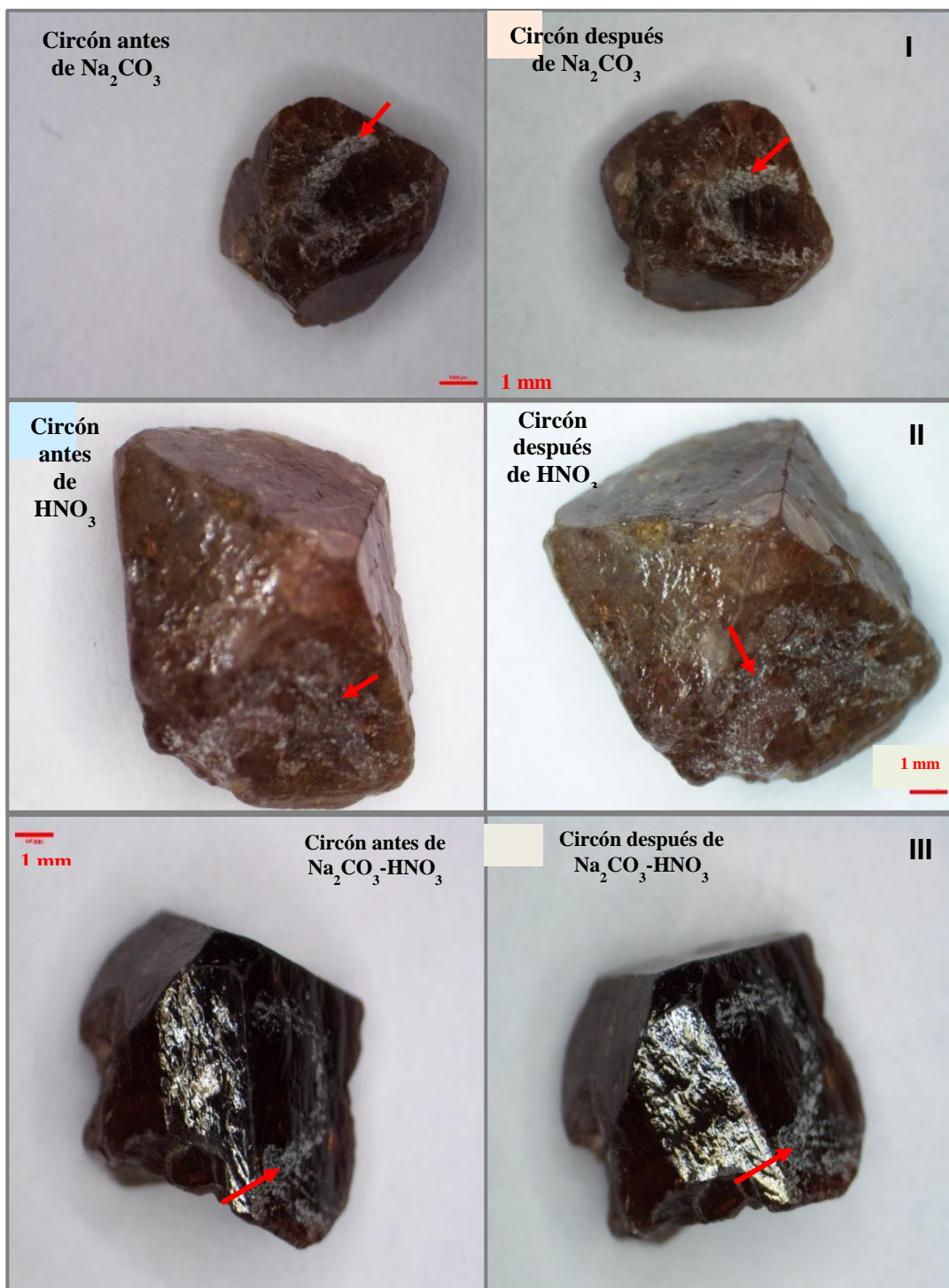


Fig. 21 (I) Circón en 10mL de una solución 1.92 M de Na_2CO_3 a 150°C durante 8h; (II) Circón en 30mL de una solución 15.81M de HNO_3 a 190°C durante 1h; (III) Circón en (1) 10mL de una solución 1.92 M de Na_2CO_3 a 150°C por 8h y en (2) 30mL de una solución 15.81 M de HNO_3 a 190°C por 1h.

Aunque se sabe que el tiempo necesario para la reacción parcial de sulfato a carbonato es de 4 h y la concentración mínima de la solución de Na_2CO_3 que se necesita es de 0.94M, al experimentar con estas máximas condiciones nos lleva a descartar un cambio de la composición química y/o morfología en los granos de circón. Por esta misma razón, se utilizó el volumen máximo de HNO_3 del vaso de precipitado (30 mL) en los granos.

Para saber si hubo un cambio químico en los granos de circón se realiza un análisis morfológico superficial y análisis químico por EDS. Antes de aplicar los experimentos se tomaron fotografías en áreas específicas de cada uno de los granos de circón y así después de cada experimento se vuelven a analizar estas mismas áreas específicas.

La figura 22 muestra el análisis morfológico superficial de granos de circón. Para el experimento con carbonato de sodio (Figura 22: I) no se percibe un cambio en la morfología superficial que indique una afectación química al grano de circón, como en el caso de los granos de barita donde se observa un cambio de morfología al usar este reactivo (Figura 17: B-C-E-F).

Para los granos de circón donde se usa ácido nítrico (Figura 22: II-III) tampoco se observa un cambio de morfología superficial. Sin embargo, las fracturas son más visibles en estos granos. Esto se le atribuye al uso del ácido nítrico que puede remover inclusiones y productos de alteración, como carbonatos y sulfatos (Riaño Cabrera, 2007). Debido a que, los minerales traen consigo inclusiones y productos de alteración que no pertenecen a su composición química (Dana & Ford, 1969). Estas inclusiones (señaladas con una flecha roja) se observan en la figura 22: II, pero también se alojan en las fracturas (Figura 22: II-III). Por lo tanto, después del lavado de ácido, tenemos una disminución de inclusiones y productos de alteración sin afectar químicamente al circón.

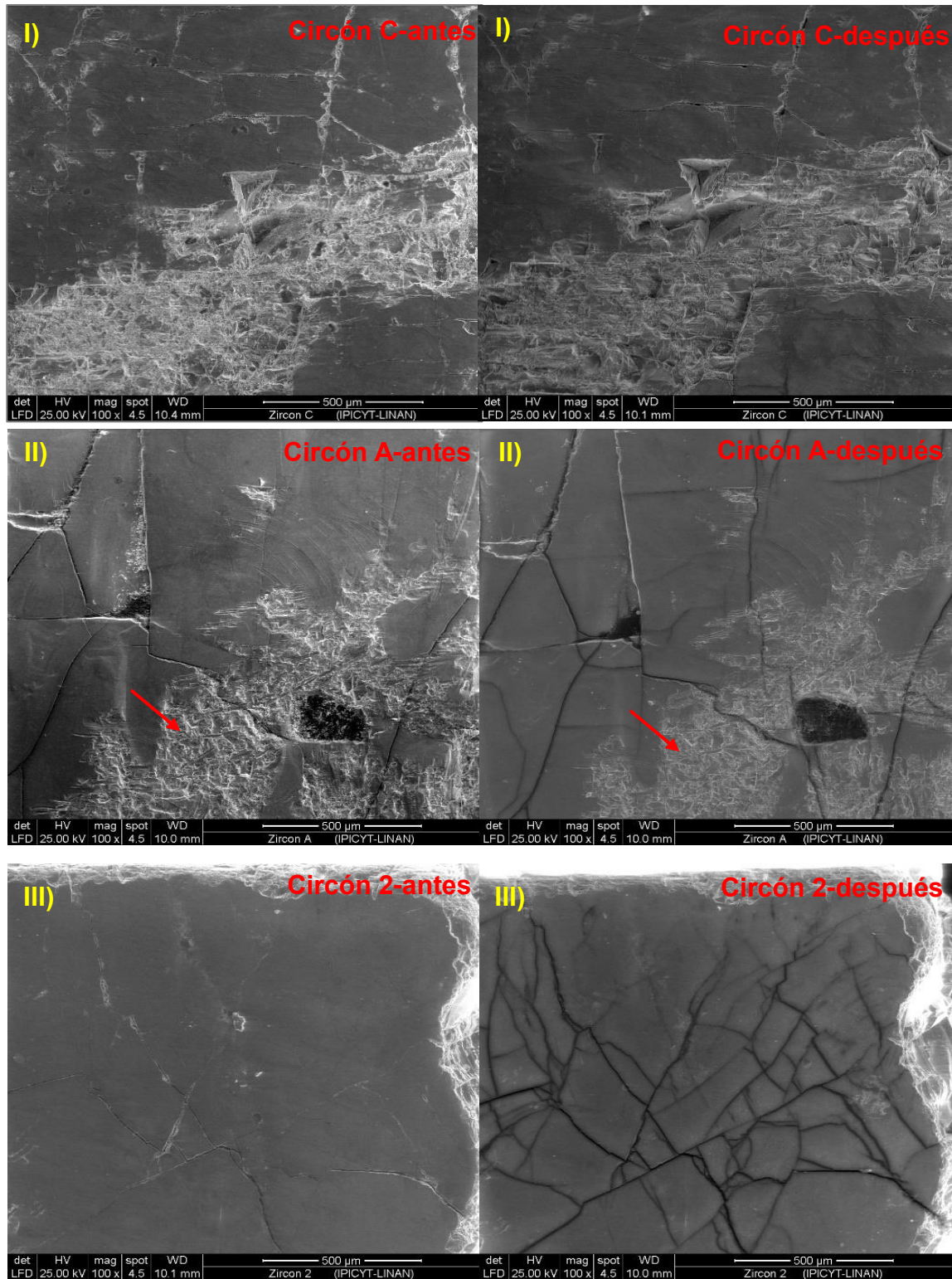


Fig. 22 Análisis morfológico superficial del circón en (I) 10mL de una solución 1.92 M de Na_2CO_3 , 150°C, 8h; (II) 30mL de una solución 15.81 M de HNO_3 , 190°C, 1h; (III) (1) 10mL de una solución 1.92 M de Na_2CO_3 , 150°C, 8h y (2) 30mL de una solución 15.81 M de HNO_3 , 190°C, 1h.

La figura 23 presenta la semi-cuantificación del análisis químico por EDS de cada uno de los granos de circón. Podemos observar que los elementos que componen el circón son los mismos antes y después del método. Tampoco hay un cambio drástico en la semi-cuantificación, como en el caso de la barita y los precipitados de los experimentos 7, 8, 12 y 13, donde estos muestran una gran disminución en el contenido de azufre (Figura 19).

Es importante conocer estos datos, ya que la separación de barita del circón detrítico se realiza con el fin de usar los granos de circón para diversos estudios con fines geológicos. Por tanto, debemos garantizar y comprobar que los granos de circón no tienen una afectación química que pudiera perjudicar los resultados de dichos estudios.

En base a los resultados anteriores el circón detrítico no presenta afectación fuera de sus fracturas e inclusiones, manteniendo su composición química antes y después del método.

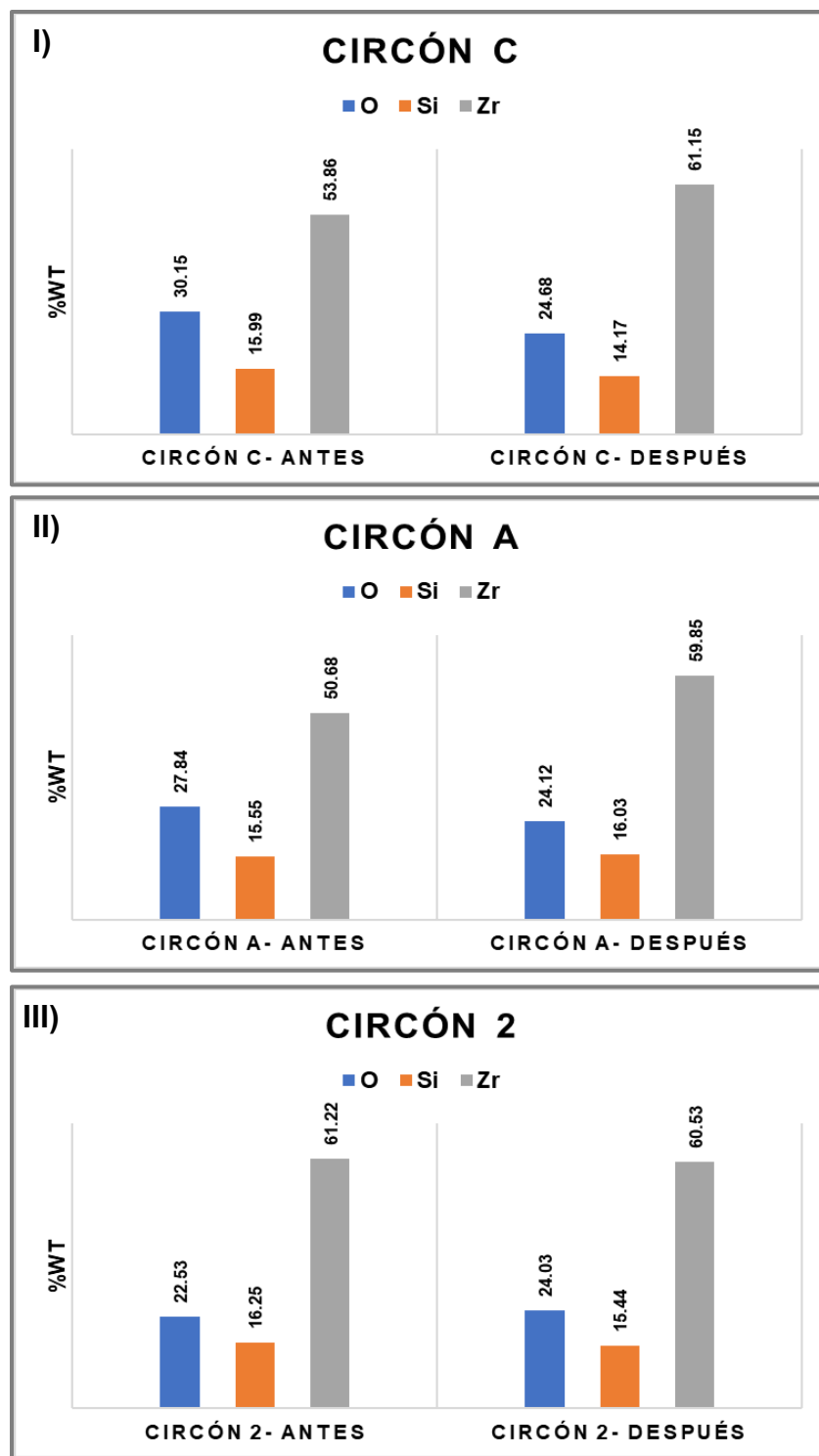


Fig. 23 Semi-cuantificación del análisis químico del circón en (I) 10mL de una solución 1.92 M de Na_2CO_3 , 150°C, 8h; (II) 30mL de una solución 15.81 M de HNO_3 , 190°C, 1h; (III) (1) 10mL de una solución 1.92 M de Na_2CO_3 , 150°C, 8h y (2) 30mL de una solución 15.81 M de HNO_3 , 190°C, 1h.

4.3 DISOLUCIÓN QUÍMICA: MUESTRA REAL

En la figura 24 se puede observar la muestra real antes de aplicar el método de disolución química en comparación con la muestra real después del método. En la figura 24-A no se distinguen los granos de circón. Lo que si se observa es una gran cantidad de barita, razón por la que se eligió esta muestra.

La figura 24-B corresponde a la muestra real después del método de disolución química, se utilizó el tiempo mínimo y concentración mínima. Después de este podemos observar claramente los granos de circón y constatar una gran existencia de estos.

Por lo tanto, este método logra la separación de barita del circón, la cual consta de dos etapas: (1) la reacción de sulfato a carbonato y (2) la disolución de este carbonato, esto sin afectar la composición química del circón.

En la figura 24-B también se percibe un mineral transparente que corresponde a cuarzo. Este mineral, teóricamente se separa antes de llegar al método de disolución o al método de trituración. El cuarzo se separa por líquidos de densidad, pero en este caso, se pensó que había transcurrido el tiempo necesario para la separación completa.

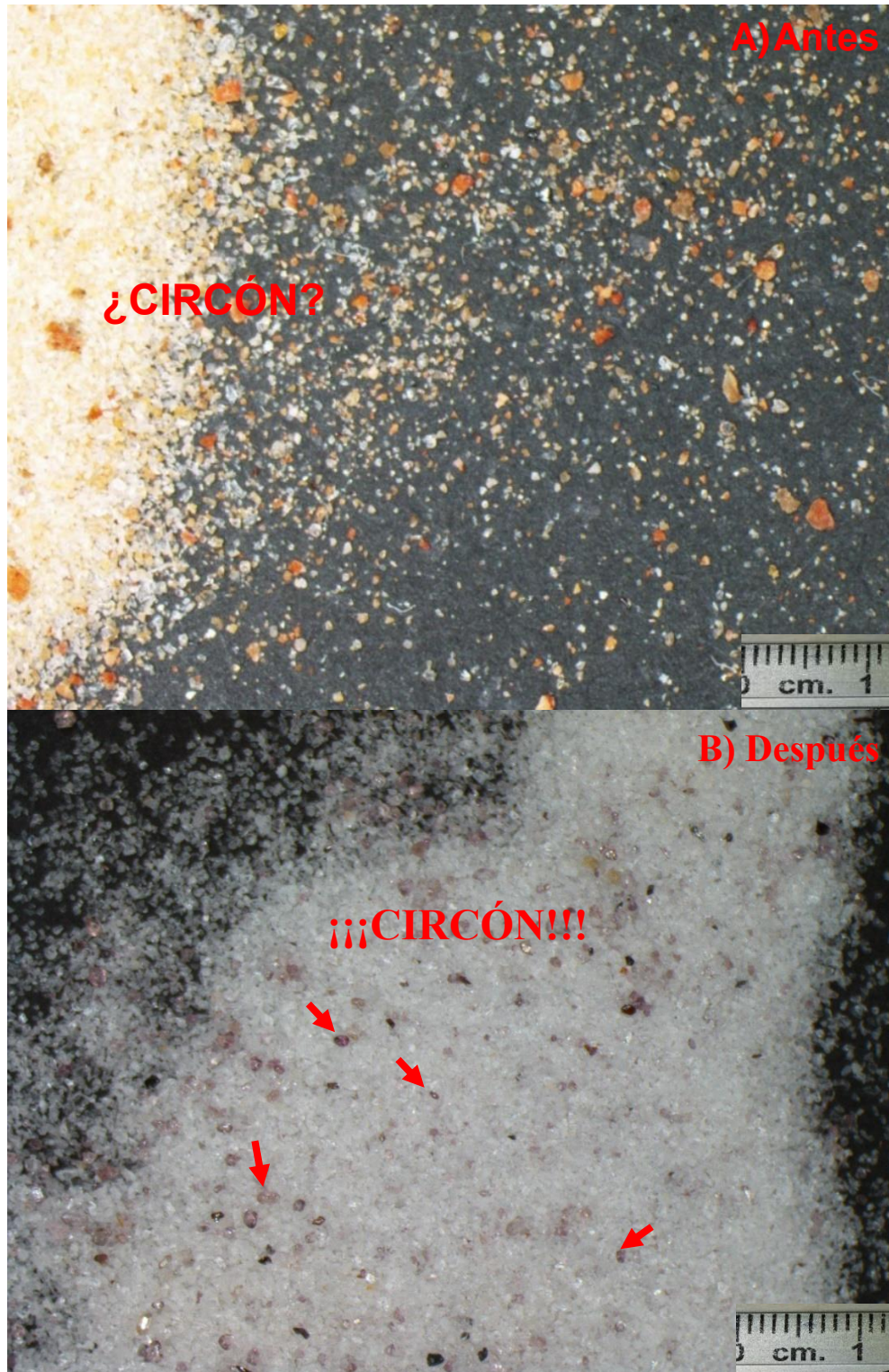


Fig. 24 (A) Muestra real, (B) Muestra real (0.208g) en: (1) 20mL de solución 0.98 M de Na_2CO_3 , a 150°C y 4h, (2) en 30mL de una solución 15.81 M de HNO_3 , a 190°C y 1h.

4.4 TRITURACIÓN FÍSICA O MECÁNICA

En este método no se utiliza una muestra de campo que tenga ambos minerales, como en el caso del método de disolución química. Aquí los granos de circón y de barita se obtienen por separado y se combinan para este método. Al inicio y final del proceso se realiza un conteo de los granos de circón. La tabla 8 muestra la cantidad inicial y final de los granos de circón, para 40 y 10 minutos.

	10 minutos	40 minutos
Antes del método de trituración		
Total de granos	100	100
Después del método de trituración		
Total de granos	76	51
Granos pequeños	22	18
Granos grandes y medianos	54	33
Granos rotos más de la mitad	2	6
Granos rotos solo en las terminaciones	29	23

Tabla 8 Conteo de los granos de circón después del método de trituración.

Antes de realizar el método de trituración teníamos aproximadamente 100 granos de circón, y al comparar los resultados finales, podemos darnos cuenta de que tenemos una pérdida de los granos. Para 10 minutos perdimos aproximadamente el 25 %, mientras que para 40 minutos se elevó al 50 %. Lo más importante a considerar en ambos tiempos, es conocer la cantidad de granos rotos, ya que genera sobre- o infra- representación de algunos grupos de edades de granos de circón.

La figura 25 muestra algunos de los granos de circón rotos.

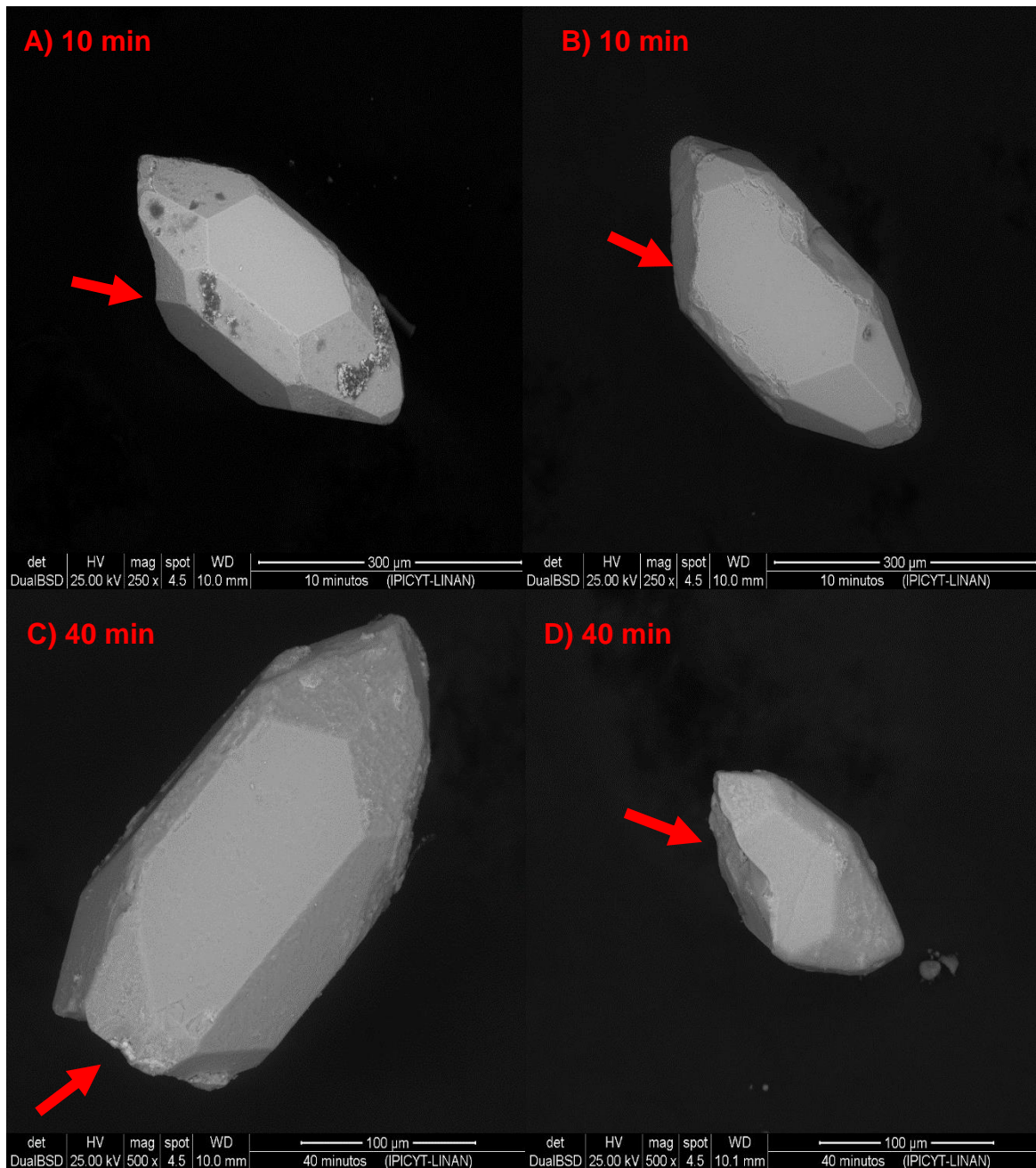


Fig. 25 Fotografías de granos de circón rotos en el método de trituración obtenidas con el microscopio electrónico de barrido.

De acuerdo a nuestros resultados, la pérdida de granos de circón para 10 minutos y 40 minutos, puede deberse a:

- Los granos de circón más frágiles o pequeños se rompen y pasan a través de la malla, dando lugar a una menor cantidad de estos al final.
- El traslado de los granos de circón del vial al tamiz, del tamiz nuevamente al vial o del tamiz al papel encerado donde se conservan los granos de circón para sus posteriores pruebas también puede hacer que los granos de circón se pierdan.

4.5 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE SEPARACIÓN

La figura 26 presenta algunas de las variables analizadas en ambos métodos.

-Tiempo: uno de los limitantes del método de disolución química es el tiempo, ya que se requieren de 5h para llevarlo a cabo. Mientras que en el método de trituración se necesitan de 10 a 40 minutos.

Sin embargo, el realizar este método de disolución química también nos da varias ventajas.

-Disminución de inclusiones y productos de alteración: el uso de ácido nítrico nos genera granos de circón con menos inclusiones y productos de alteración y cuando se analiza un conjunto de granos de circón se tiene que evitar cualquier imperfección, como las mencionadas anteriormente. Por lo tanto, si se disminuyen estas imperfecciones también se disminuye la posibilidad de analizarlas. Mientras que en el método de trituración no se usa algún que pueda eliminarlas.

Como desventaja, el hecho de disminuir inclusiones, productos de alteración y acentuar fracturas del cristal dificulta que se utilice este método si se quiere datar dichos circones por el método de (U-Th)/He u otros que impliquen difusión de elementos como método de datación.

-Granos rotos: Debido a que no hay una agitación, no hay un rompimiento de granos de circón, por lo que la pérdida de ellos disminuye. Mientras que en el método de trituración si genera un rompimiento lo que lleva a una mayor pérdida de granos.

Si se tiene una pérdida de granos, los análisis cuantitativos tendrían un mayor sesgo y también podríamos perder grupos de granos de circón detrítico de edades determinadas.



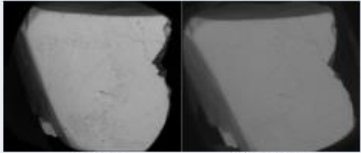

	Método de disolución química	Método de trituración
Tiempo	5h	10-40 min
Disminuye las inclusiones y productos de alteración	SI	NO
Genera granos rotos	 <p>Antes Después</p>	 <p>Antes Después</p>
Bordes	 <p>Antes Después</p>	 <p>Antes Después</p>
Pérdida de granos	NO	SI

Fig. 26 Comparación indirecta de los métodos de separación.

Por lo tanto, las interpretaciones con en el método de trituración podrían no ser fiables, mientras que los datos obtenidos del método de disolución química nos llevarían a una mejor interpretación geológica.

CONCLUSIONES

Con el método de disolución química, aunque lleva más tiempo realizarlo, se obtienen granos de circón detrítico completos. Por lo tanto, el sesgo que se produciría al final de la separación mineral disminuye con este método. Además, el usar ácido nítrico disminuye las inclusiones y productos de alteración sin afectar la composición química del circón, lo cual ayuda en el análisis de los granos de circón detrítico por el método de datación de U-Pb. Por tanto, podemos aceptar nuestra hipótesis 1: *El método de disolución química no afecta el grano de circón fuera de las fracturas y las inclusiones.*

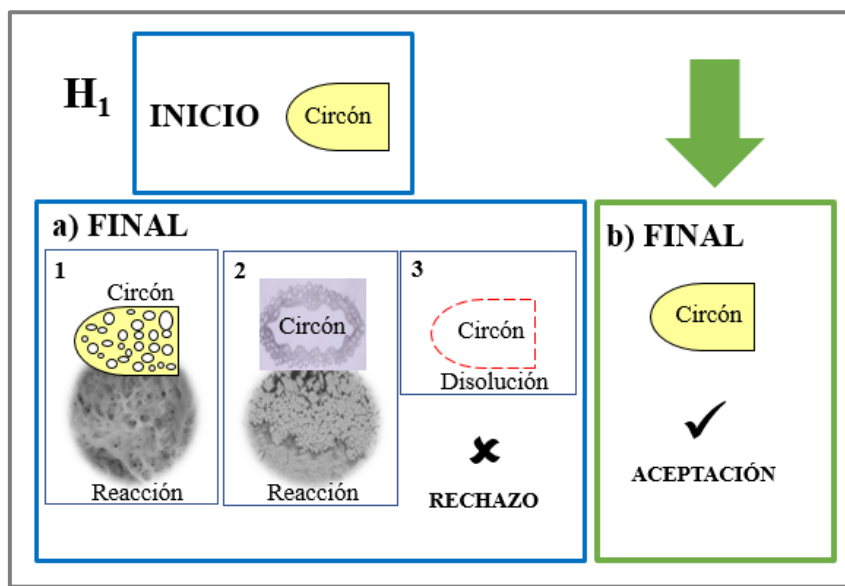


Fig. 27 Aceptación de la hipótesis 1.

La separación de barita del circón se puede realizar con una disolución química, que consta de dos etapas: (1) la reacción de sulfato a carbonato (0.208 g de muestra real en 20mL de una solución 0.98 M de Na₂CO₃, 150°C y 4h), y (2) el lavado de este subproducto (30mL de una solución 15.81M de HNO₃, 190°C y 1h). La proporción ideal de solido: solido (barita:carbonato de sodio) es de 1:10 ó 1:20 y la solución del experimento debe permanecer en este estado de ebullición (150°C) durante las 4h.

Hasta ahora, la separación de barita del circón detrítico por el método de trituración es el más usado. En este trabajo demostramos que para 10 y 40 minutos de trituración algunos de los granos de circón resultan rotos, lo que lleva a la pérdida, respectivamente, de un 25% y 50% de granos aproximadamente. Esto nos lleva a la aceptación de nuestra hipótesis 2: *En la trituración los granos de circón se rompen.*

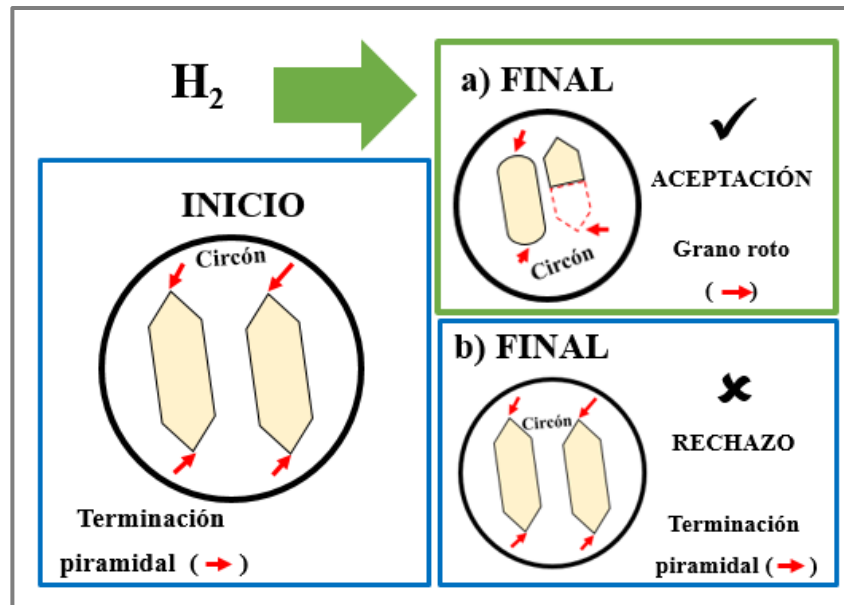


Fig. 28 Aceptación de la hipótesis 2.

Este método al utilizarse en rocas sedimentarias, resulta un problema, ya que nos interesa todo el concentrado de los granos de circón detrítico que provengan de estas rocas.

Además, al romperse un grano de circón en dos o más fragmentos, estos pueden perderse porque atravesarían la malla; perdiendo procedencias geológicamente significativas para los análisis de procedencia. Los fragmentos rotos que no pasen, a cada uno se le efectuaría un análisis, como si fueran dos granos, cuando debería hacerse un análisis, generando sobre- o infra-representación de algunos grupos de edades de granos circón. Por lo tanto, no estaríamos teniendo todos los grupos reales que corresponden a la roca, llevándonos a una interpretación geológica final incorrecta.

RECOMENDACIONES

Para la selección de granos de circón detrítico en presencia de barita se recomienda la disolución de la barita en presencia de una solución de carbonato de sodio y el posterior lavado del subproducto de la reacción, carbonato de bario con ácido nítrico.

La disolución de la barita dará lugar a la formación de precipitados blancos de carbonatos de bario completamente diferentes a los granos de barita y fácilmente distinguibles de los granos de circón bajo microscopio. La figura 29 muestra estas diferencias entre los granos de barita y los precipitados. Mientras que la figura 30 muestra la diferencia de los precipitados y los granos de circón.

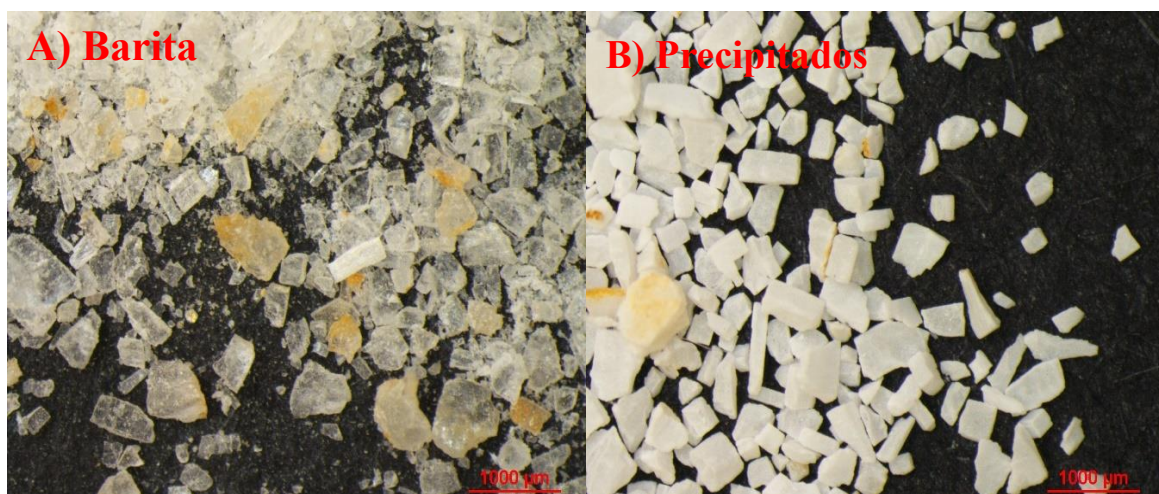


Fig. 29 Morfología de los granos antes (barita inicial) y después (precipitados, carbonato de bario).

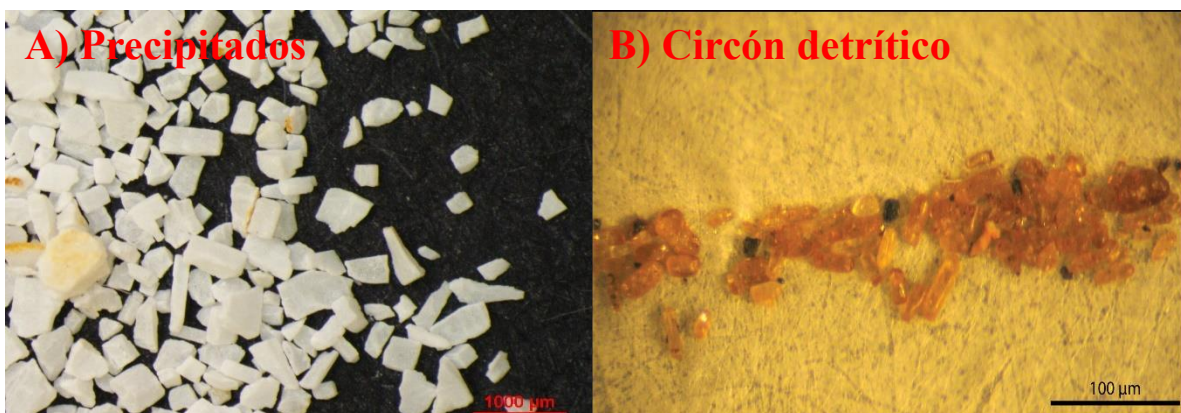


Fig. 30 Aspecto de A) Precipitados, B) Circón detrítico.

Por lo tanto, podemos:

1. Realizar solo la primera reacción y seleccionar los granos de circón ya que su color y lustre son diferentes a los precipitados. Esto permite su fácil distinción bajo microscopio.
2. Si tenemos más precipitados que granos de circón detrítico, podemos lavarlos con ácido. Además de eliminar otras inclusiones como la pirita, fosfatos (apatito), carbonato y otras inclusiones en el circón.

REFERENCIAS

- Allaby, Michael, 2008, A Dictionary of Earth Sciences, Oxford University Press, (third edition), p. 135, 159, 162, 227, 264, 267, 504, 572.
- Alper, A. M., 1970, High Temperature Oxides, Part II, Chemical and Metallurgical Division, p.169.
- Angiolani, A., 1960, Introducción a la Química Industrial, Fundamentos químicos y tecnológicos, p. 289.
- Blount, C. W., 1977, Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars, American Mineralogist, v. 62, p. 942-957.
- Brand GMBH + CO KG, 2015, Información sobre la medición del volumen, First class-Brand, P.O. Box 1155-97861 Wertheim, Germany, Guía: Trabajar con aparatos de laboratorio, p. 10-11.
- Breit, G. N., Simmons, E. C., & Goldhaber, M. B., 1985, Dissolution of Barite for the Analysis of Strontium Isotopes and Other Chemical and Isotopic Variations Using Aqueous Sodium Carbonate, Chemical Geology (Isotope Section), Elsevier Science, no 52, p. 333–336.
- Budavari, S., Smith, A., Heckelman, P., Kinneary, J., O'Neill, M., 1996, The Merck Index: An Encyclopedia of Drugs, Chemicals, and Biologicals, (twelfth edition), Merck & Company, Incorporated.
- Buscarons, F., Capitán García, F., Capitán Vallvey, L. F., 2005, Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático, Química Análítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, (séptima edición), p. 77-78.
- Caballero Miranda, C. I., 2011, Monografías del Instituto de Geofísica/ 16, La Fábrica Magnética a partir de la Anisotropía de Susceptibilidad Magnética, UNAM, p. 12.
- Chan, K. S., Tan, J., 2015, Understanding Basic Chemistry: The Learners's Approach, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 104-105.
- Chisholm, E. K., Sircombe, K., DiBugnara, D., 2014, Handbook of Geochronology Mineral Separation Laboratory Techniques, p. 13-17-22-25.
- Dana, E. S., Ford, W. E., 1969, Tratado de Minerología, Tratado extenso sobre Cristalografía y Minerología Física, John Willey & Sons, Inc., (cuarta edición), p. 664-666, 811-813.
- Davidovits, J., 2008, Geopolymer, Chemistry and Applications, (second edition), Institut Géopolymère, www.geopolymer.org, p. 77.
- Deer, Howie, Zussman., 1992, An Introduction to The Rock Forming Minerals,

- Pearson, Prentice Hall (second edition), p. 606-609, 696.
- Fedo, M. C., Sircombe N. K., Rainbird, H. R., 2003, Detrital Zircon Analysis of the Sedimentary Record, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 53 p. 277-303.
- García, V. A., Del Olmo, G. L., 1970, Comportamiento del circonio a temperaturas elevadas, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica*, v. 9 n°5.
- Gillespie, J. R. Humphreys, Baird, Robinson., 1990, *Química* (segunda edición), Allyn and Bacon Inc., Newton, Massachusetts 02159, v. 2, p. 781-782.
- Goldstein, J., Nwebuty, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J., 2003, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, (third edition), p. 19-21, 355.
- Howell, G. M., Currie, K. J., Hassan, R. H., Villar, S. E., David, A., Denton, J., 2007, Raman spectroscopy of natron: Shedding light on ancient Egyptian mummification, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 388, p. 683–689, doi:10.1007/s00216-007-1249-4.
- Kamal, K. K., 2017, *Composite Materials, Processing, Applications, Characterizations*, Springer, p. 519.
- Kotz, J. C., Treichel, P. M., Townsend, J. R., 2009, *Chemistry and Chemical Reactivity*, (seventh edition), p. 835-836.
- Martinez Orellana, A., 2010, *Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos-X (XEDS)*, Conceptos Básicos, Servicios de Microscopía Electrónica, SCAI, p. 9.
- Masaki, E., Nishiyama, T., Mouri, T., 2007, Laser Raman microspectrometry of metamorphic quartz: A simple method for comparison of metamorphic pressures, *American Mineralogist*, v. 92, p. 1303-1315.
- Moody, B., 1991, *Comparative Inorganic Chemistry*, (tercera edición), p. 275.
- Morris, C., 1992, *Dictionary of Science and Technology*, Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovovich, p. 2395.
- Ostrooumov, M., 2001, Espectrometría de minerales: logros, perspectivas y problemática. III Congreso Nacional de Cristalografía, p. 28-43.
- Ostrooumov, M., 2011, FT Raman y Espectrometría infrarroja de reflexión de minerales y materiales gemológicos, *Catálogo de espectros*, <http://www.mineralog.net> http://www.mineralog.net/?page_id=1398
- Padilla y Sánchez, R. J., 1978, Bosquejo Geologico-Estructural de la Sierra Madre Oriental en el area Linares-Galeana-San Roberto, estado de Nuevo León, UNAM, *Inst. Geología*, v. 2, p. 45-54.
- Patnaik, P., 2003, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, p. 82.

- Patnaik, P., 2004, Dean's Analytical Chemistry Handbook, McGraw Hill Professional, (second edition), p. 1-11.
- Patnaik, P., 2007, A Comprehensive Guide to The Hazardous Properties of Chemical Substances, A John Wiley & Sons, Inc., (third edition), p. 119-120.
- Pauling, L., General Chemistry, W. H. Freeman and Company, p. 450.
- Pelletier, M. J., 1999, Analytical Applications of Raman Spectroscopy, Kaiser Optical Systems, Inc., Blackwell Science, p. 1-44.
- Perry, D. L., 1995, Handbook of Inorganic Compounds, University of California, Chemistry, CRC Press, p. 57.
- Pettijohn, F. J., Potter, P. E., Siever, R., 1973, Sand and Sandstone, Springer-Verlag, p. 49.
- Riaño-Cabrera, N., 2007, Fundamentos de química analítica básica, Análisis Cuantitativo, Ciencias Exactas y Naturales,(segunda edición), p. 16.
- Reimer, L., 1998, Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Mycroanalysis, Optical Sciences, Springer (second edition.), v. 45, p. 1-12.
- Samchuk, A. I., Pilipenko, A. T., 1987, Analytical Chemistry of Minerals, Institute of Geochemistry and Physics of Minerals, Academy of Sciences Ukranian SSR, p. 71.
- Simpson, G., Pecha, M., Gehrels, G., 2012, Mineral Separation Manual, Arizona LaserChron Center, p. 14.
- Sircombe, K. N., Stern, R., 2001, An investigation of artificial biasing in detrital zircon U-Pb geochronology due to magnetic separation in sample preparation, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 66, p. 2379-2397.
- Tarback, Edward J., Lutgens, Frederick K., Tassa, Dennis, 2005, Ciencias de la Tierra-Una Introducción a la Geología Física, Universidad Autónoma de Madrid, Pearson-Prentice Hall (octava edición.), p. 89, 93, 661, 663, 669, 671, 673.
- Valdés Arencibia, R., Piratelli-Filho, A., Cruz-Crespo, A., Díaz Cedré, E., 2013, Incertidumbre de la Medición de Masa en la Determinación de los Parámetros de Consumo de Electrodo de Recarga, Soldag. Insp. Sao Paulo, v. 18, p. 110-117.
- Vogel, A. I., 1974, Química Analítica Cualitativa, Teoría y Práctica, Volumen y Gravimetría, Kapelusz, S. A., v. 1, p. 223-225.
- Vulkan-Verlag GmbH, 2005, Refractory Engineering: Materials-Design-Construction, (second edition), Die Deutsche Bibliothek, p. 14.
- Wilson, R. J., 2010, Minerals and Rocks, p. 46-47.

ANEXOS

Anexo 1: Constancia de participación en el “VIII Nacional de Estudiantes de Ciencias de la Tierra”, con la presentación del cartel titulado “Comparación de metodologías para la separación de barita (BaSO_4) del circón detrítico (ZrSiO_4)”.

VIII Congreso Nacional de Estudiantes de Ciencias de la Tierra

Otorga la presente constancia a:

Edna Leonor Guerrero Juárez

Por su participación durante el congreso en la sesión de carteles con el tema:

Comparación de metodologías para la separación de barita (BaSO_4) del circón detrítico (ZrSiO_4)

Proyecto elaborado en colaboración con:

Aaron James Martin

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, S.L.P.
14 al 16 de junio de 2017.

José Francisco León Cruz
Comité Organizador VIII CNECT

Sócrates Figueroa Miranda
Comité Organizador VIII CNECT

Cecilia Villaseñor Reyes
Comité Organizador VIII CNECT