



17
rej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACION DE TIERRAS RARAS EN ROCAS
POR ESPECTROMETRIA DE MASAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

FAUSTINO JUAREZ SANCHEZ

MEXICO, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

1.- INTRODUCCION

2.- ANTECEDENTES

2.1.- ESTADO NATURAL

2.2.- DETERMINACION DE TIERRAS RARAS (TR)

2.3.- ESPECTROMETRIA DE MASAS Y FORMACION DE ORGANOMETALICOS

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.1.- MATERIAL Y EQUIPO

3.1.2.- PREPARACION DE LA MUESTRA

3.2.- PREPARACION DE ACETILACETONATOS

3.3.- ANALISIS CUALITATIVO

3.4.- ANALISIS CUANTITATIVO

4.- RESULTADOS Y ANALISIS

5.- CONCLUSIONES

6.- BIBLIOGRAFIA

I.- INTRODUCCION.

La importancia que han adquirido las tierras raras, tanto en investigaciones científicas como en aplicaciones técnicas, ha impulsado el desarrollo de métodos para el análisis químico de diferentes materiales que contienen a estos elementos.

En el área de Ciencias de la Tierra, son una herramienta importante. Dentro de este campo, el conocimiento de la concentración de tierras raras (TR) así como de los óxidos mayores, es aplicado a la obtención de modelos petrogénicos para la interpretación sobre el origen de magmas y su ambiente tectónico. (Kay y Gast, 1973) (Richardson y McSween, 1989). (fig.1, fig.2)

En el desarrollo de nuevas tecnologías y materiales, las TR han tenido amplia utilización tanto en superconductores de alta temperatura como en fundiciones de hierro nodular, en esta última aplicación se han aprovechado particularmente las propiedades nodulizantes y desoxidantes del cerio.

Por lo antes expuesto, y en vista de las amplias perspectivas de aplicación tanto presentes como futuras se decidió elaborar este trabajo, con base en el método de determinación de lantánidos propuesto por Armienta (1987). Este método se basa en la formación de compuestos organometálicos de acetilacetonatos y el análisis de los mismos utilizando un espectrómetro de masas con fuente de impacto electrónico.

A este método se le hicieron modificaciones en la forma de cuantificación de los acetilacetonatos, en el tipo de celda empleada y en la manera de introducir la muestra en el portamuestra, con el fin de adecuarlo al campo de la Geoquímica y de la Metalurgia Extractiva. Dentro del campo de la Metalurgia Extractiva este tipo de análisis puede ser de gran utilidad para determinar las concentraciones de TR en posibles yacimientos minerales y como probable método de concentración de estos elementos.

En México existen zonas en las cuales se han encontrado vetas con apatita (mineral accesorio de rocas, rico en TR), una de estas zonas es la Sierra de Tamaulipas. En Telixtlahuaca, Oax., se presentan varios minerales de TR siendo el más abundante la alanita (silicato de Ce y La) (Schoeller, 1955; González, 1956; Zabre, 1981; Herrera, 1985).

También se encuentran tierras raras en subproductos del procesamiento de fosforitas marinas que se efectúa en Baja California Sur

para la producción de fertilizantes (Herrera,1985), por lo tanto, es importante para México, que se cuente con un método confiable para confirmar la presencia y cantidad de TR, con objeto de evaluar su probable explotación.

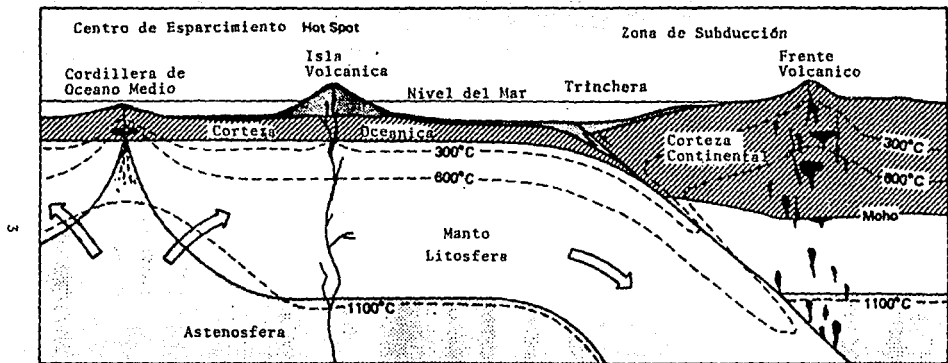


Fig. 1 Modelo Geotectónico

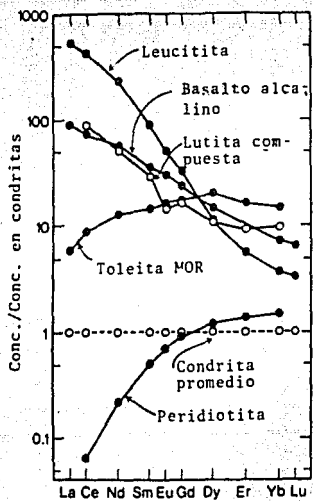


Fig. 2. Procedencia de rocas según la relación conc. TR en la roca /conc. TR en condritas

2.- ANTECEDENTES

2.1.- Estado Natural

Se denominan tierras raras (TR) a los elementos lantánidos, esta denominación se debe a que antiguamente se les llamaba tierras a los óxidos, los lantánidos se encuentran naturalmente en forma de óxidos, los cuales eran considerados escasos. Sin embargo, se ha encontrado que en realidad no son elementos escasos ya que se les encuentra en grandes cantidades en la India, URSS y en Estados Unidos de Norteamérica (Cotton & Wilkinson, 1980).

Los depósitos están formados por un gran número de minerales, siendo el más importante la monacita, que se encuentra generalmente en forma de arena oscura, pesada y de composición variable. La monacita está formada principalmente de ortofosfatos de lantánidos y hasta un 30% de torio.

En los minerales de lantánidos, los elementos La, Ce, Pr y Nd forman el 90%, el 10% restante está formado por litrio y otros elementos más pesados. Todos los minerales que contienen lantánidos en estado de oxidación +3 son pobres en Eu debido a su fuerte tendencia a adoptar el estado +2. El europio se encuentra frecuentemente concentrado en minerales del grupo del calcio. En las rocas, la concentración de las TR por lo general está en el orden de las partes por millón (ppm).

2.2.- Determinación de Tierras Raras (TR)

El análisis químico de rocas presenta dificultades debido a lo complejo de su matriz y a las bajas concentraciones de algunos de sus elementos constituyentes, tal es el caso de las Tierras Raras (Borley y Rogers, 1979).

Las técnicas para el análisis de estos elementos son variadas, sin embargo, algunas no dan resultados aceptables debido a las interferencias y a los altos límites de detección de los métodos o equipos utilizados, tal es el caso de la espectrometría visible y de absorción atómica. Otros procedimientos como la espectrometría de masas con dilución isotópica y la espectrometría de masas con fuente de chispa son extremadamente caros, requieren de alta capacitación para su manejo y de erogaciones elevadas para su mantenimiento.

Las propiedades químicas de las TR pueden servir para el desarrollo o modificación de métodos analíticos. En este caso la propiedad que se aplica para la realización de este trabajo es su capacidad de formación de complejos orgánicos.

2.3.- Espectrometría de Masas y Formación de Organometálicos.

La preparación de una roca para su análisis químico, es un paso de suma importancia para la obtención de resultados aceptables. Cualquier forma de ataque a la roca (por fusión o por digestión con ácidos) debe tener en cuenta lo siguiente: diversos grados de ataque químico, varios puntos de fusión en una misma muestra y rango de concentraciones aproximadas de los elementos de interés.

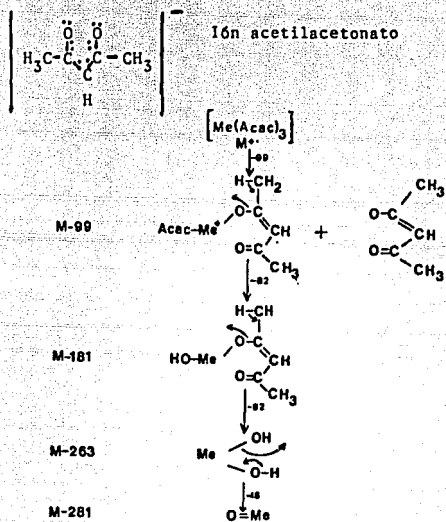
La espectrometría de masas responde a la necesidad de conocer las concentraciones de los elementos presentes en bajas cantidades. El análisis mediante espectrometría de masas con fuente de chispa es ampliamente utilizado en países desarrollados (Taylor, 1965; Taylor & Gordon, 1977). Una ventaja de esta técnica es que la muestra puede introducirse en forma directa, su inconveniente principal radica en el difícil acceso a este tipo de equipos en México.

Dentro de la espectrometría de masas se ha utilizado la dilución isotópica, aunque presenta el inconveniente de permitir analizar sólo una parte de la serie de los lantánidos.

La determinación de metales mediante la espectrometría de masas con fuente de impacto electrónico a partir de compuestos orgánicos ha dado buenos resultados (Litzow y Spalding, 1973). Este método es ventajoso con respecto a la fluorescencia de rayos X para la determinación de TR, ya que la acción del reactivo orgánico es selectiva y directa sobre estos elementos, mientras que en el análisis por fluorescencia de rayos X se requiere una concentración previa de la muestra utilizando resina de intercambio iónico, lo cual implica el manejo de grandes volúmenes de roca disuelta.

En comparación con los elementos de transición del bloque d, los lantánidos forman pocos complejos, en general oxigenados. Esto se debe, en parte, a la falta de capacidad de los orbitales f para constituir orbitales híbridos que conformen uniones covalentes fuertes y también al hecho de que los iones de los elementos lantánidos son bastante voluminosos (sus radios miden desde 0.85 hasta 1.06 \AA) respecto a los elementos de transición (Cr y Fe con radios de 0.6 a 0.65 \AA), lo que disminuye las fuerzas de atracción electrostáticas. Los complejos estables son aquellos con ligantes que producen quelatos. Las β -dicetonas como la acetilacetona forman complejos de fórmula $M(\beta\text{-dicetonato})_3$, que en general cristalizan con moléculas de solvente, lo cual indica quizás la existencia de números de coordinación superiores a seis (Cotton & Wilkinson, 1980).

En la figura 3 se muestra la estructura del complejo metal-β-dicetona y el proceso de fragmentación que sufre dentro del espectrómetro de masas.



(McCDonald y Shannon, 1966)

Fig. 3

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se realizó adecuando el material y equipo con el cual se dispone en el lugar donde se llevó a cabo el trabajo. Durante la parte experimental se operó de forma tal que los riesgos por contaminación desaparecieran y los errores por manipuleo fueran mínimos.

3.1.1.- Material y Equipo Utilizado

Balanza Analítica
Potenciómetro
Microelectrodo de vidrio combinado
Pipetas Volumétricas
Pipetas Pasteur
Vasos de Precipitados
Micropipeta de 25 μ l
Matraces Erlenmeyer
Matraces Volumétricos
Vasos de Teflón
Parrilla de Calentamiento
Agitadores Magnéticos
Barras Magnéticas
Probetas de Teflón
Probetas de Vidrio
Equipo de Destilación completo
Mallas para Tamizado de diferentes aberturas
Espectrómetro de Masas HP988A

REACTIVOS:

Acetilacetona Q.A. recién destilada
Acido Perclórico Q.A.
Acido Clorhídrico Q.A.
Acido Fluorhídrico Q.A.
Oxido de Lutecio Q.A.
Propanol Q.A.
Hidróxido de Sodio Q.A.
Hidróxido de Amonio Q.A.
Buffers pH= 4 y 7

3.1.2.- Preparación de la Muestra

El análisis de TR se efectuó en rocas estándares Internacionales proporcionadas por GEOSTANDARDS, FRANCE las cuales se reciben molidas y tamizadas a malla 300. En general, la secuencia de preparación de las muestras de rocas se muestra en la fig.4 y consta de los siguientes pasos:

- a) Seleccionar una muestra la cual no tenga alteraciones por Intemperismo.
- b) Hacer un lavado superficial con el fin de eliminar polvo y materiales adheridos a la roca ajenos a la misma.
- c) Triturar.
- d) Cuartear con el fin de homogenizar la muestra y tomar una de las porciones para continuar el proceso.
- e) Pulverizar en un pulverizador hasta la malla 100 aproximadamente.
- f) Cuartear por segunda vez con el fin de asegurar una buena homogeneización, tomar una porción y llevar a mollienda fina.
- g) Moler hasta obtener un polvo fino en un mortero de ágata, con objeto de que la muestra posea mayor área superficial para el ataque químico y se facilite la mezcla con los fundentes.
- h) Tomar un gramo de la muestra finamente molida y proceder a hacer el ataque o fusión correspondiente.
- i) Analizar la muestra según sea el caso.

Para obtener la solución de roca, denominada solución B (que aparece en la fig. 4), la metodología de la preparación es la siguiente:

La porción de la muestra de mollienda fina se coloca en un vaso de teflón, se adicionan 10 ml de HClO_4 y 30 ml de HF, el primero con el fin de oxidar los sulfuros y eliminar carbonatos, el HF para eliminar la sílice en forma de SiF_4 (Armienda y Juárez, 1986). Se calienta hasta la aparición de humos blancos y espesos, se deja evaporar hasta sequedad completa y se retira del calor, este procedimiento es seguro. Enseguida se trasvasa a un vaso de precipitados de 250 ml y se agregan 5 ml de HClO_4 junto con 200 ml de H_2O desionizada, se calienta moderadamente hasta tener una solución cristalina, se enfría y trasvasa a un matraz aforado de 250 ml llevando al aforo con agua desionizada. De esta forma se obtiene la solución B.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL ANÁLISIS VIA HUMEDA
DE ÓXIDOS MAYORES Y TIERRAS RARAS EN ROCAS

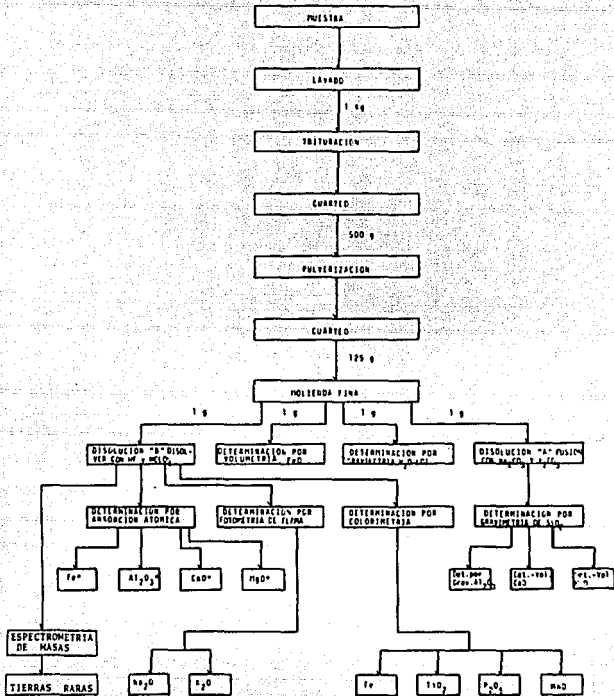


Fig. 4

Con base en Armenta y Juárez, 1986,

3.2.- Preparación de los Acetilacetatos.

Una vez obtenida la solución B, se toma una alícuota de 100 ml a la cual se le cambia el medio ácido de HClO_4 por el de HCl mediante la adición de 20 ml de HCl 1N, seguida de una evaporación completa. El proceso se repite tres veces, la tercera evaporación se efectúa hasta que resta un volumen final de 5 ml aprox., que se filtra a través de papel filtro Whatman # 40.

El filtrado se recibe en un vaso de precipitados de 100 ml y se procede a ajustar el pH a un valor de 3. Esto se hace por medio de la adición de 2 gotas de NaOH 10N, y en seguida de NaOH 1N gota a gota con agitación y lectura de pH continuas. Cuando se alcanza el valor de pH requerido, se agrega NH_4OH 1N hasta tener un valor de $\text{pH} = 6.2$.

Se prepara una solución de acetilacetato de amonio de la manera siguiente: se pesan 3 g de acetilacetona recién destilada y se añade 1 ml de NH_4OH conc., se agita vigorosamente mientras se agrega NH_4OH 1N gota a gota hasta la desaparición de las pequeñas gotitas de acetilacetona.

Con el fin de tener un elemento de correlación y facilitar los cálculos se procedió a preparar una solución de Lu para ser utilizada como estándar interno, esta solución se preparó a partir de Lu_2O_3 mediante la siguiente reacción:



0.5 ml (400 ppm Lu) de este estándar se agregan a cada una de las soluciones de muestra acondicionadas como se menciona en los párrafos anteriores.

Después de haber sido adicionado el estándar interno, se agrega la solución de acetilacetato de amonio gota a gota cuidando que el valor de pH no sea superior a 6.5, en caso de ser necesario se ajusta con solución de HCl 1N. El proceso anterior debe hacerse siempre con agitación continua.

La agitación juega un papel importante dentro de este proceso, por lo cual debe ser considerada muy seriamente para obtener buenos resultados. Los fenómenos y mecanismos que promueve la agitación se explican más adelante.

El tiempo de agitación recomendado por Armienta (1987) es de 24 Hrs., este tiempo fue el utilizado en este trabajo. Concluido el tiempo de agitación, la solución se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado el cual ha sido pesado y puesto a peso constante previamente. El filtro junto con el precipitado se colocan dentro de un desecador que es conectado a la línea de vacío con el objeto de tener un secado

eficiente, el tiempo de residencia de secado es de 24 Hrs. Pasado este tiempo, se obtiene el complejo organometálico de TR seco. (ver fig. 5).

Un problema que presenta esta técnica, es el largo tiempo que se invierte para obtener la síntesis de los acetilacetatos. Para solucionarlo, se puede asumir que el proceso de peptización tenga un comportamiento similar al proceso de nucleación heterogénea.

La consideración anterior sirve como fundamento para un diseño especial, en el que se favorezca la interacción del sistema sólido-líquido-aire.

El proceso de interacción se ve favorecido mediante la agitación continua, de tal forma que se promueve un frente sólido, que da lugar a la formación de pequeñas partículas sólidas, desprendidas fácilmente por las corrientes líquidas provocadas por la agitación.

Los cristales formados de esta manera provocan una autosembradura, lo que da lugar a la formación de los demás cristales de acetilacetatos de TR en un tiempo reducido.

Para comprobar esta suposición se procedió a fabricar una celda para formar los acetilacetatos de TR, posteriormente se comparó de manera cualitativa el espectro obtenido de esta muestra con respecto al espectro de la misma preparada en celda normal. La celda y el espectro se muestran en la fig. 6.

Fig. 5.- DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA PREPARACION DE ACETILACETONATOS DE TIERRAS RARAS.

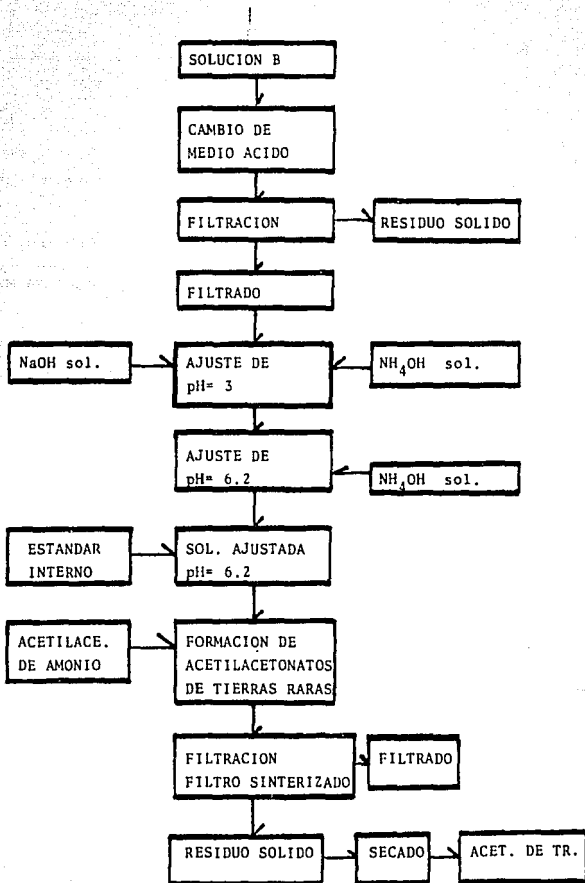
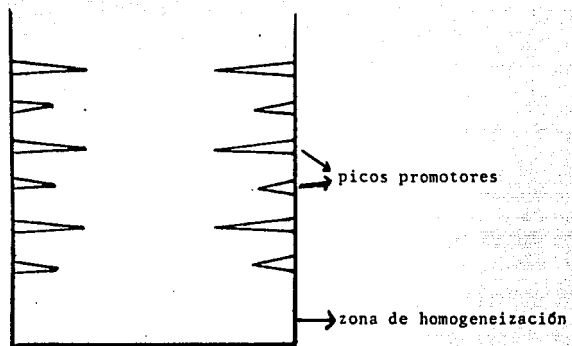
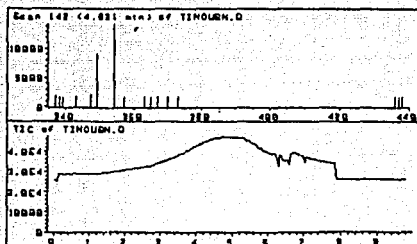


FIG. 6

CELDA PROMOTORA





Scan 136 (4.723 min) of TINOUBN.D
UB-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1883	347.00	2002	363.00	1636	373.00	1660
338.00	1702	349.00	9695	365.00	1658	436.00	1612
339.00	1668	354.00	13831	367.00	1632	437.00	1625
343.00	1651	357.00	1672	370.00	1655	438.00	1626

TABULATE

[MS1]

Scan 244 (8.463 min) of TINOUBN.D

UB-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1650	347.00	1652	363.00	1635	373.00	1634
338.00	1673	349.00	1709	365.00	1651	436.00	1628
339.00	1637	354.00	1669	367.00	1640	437.00	1607
343.00	1651	357.00	1645	370.00	1634	438.00	1618

Y: Scan 249 (8.636 min) of TJ

X: Scan 136 (4.723 min) of TI

Espectro de Acetilacetatos de tierras raras en la muestra de serpentina UB-N empleando nucleación forzada.

3.3.- Análisis Cualitativo

Con el fin de comprobar la obtención de los acetilacetatos de TR, se procedió a hacer el análisis cualitativo de una de las muestras. La muestra analizada fue la denominada GA. Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes:

SIM (MONITOREO SELECTIVO DE IONES)

ADQUISICION SIM 29 SEP 90 11 AM METH:RARAS.M

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
# de Iones	16	20	20	20	20	20	20	20	20	20
tiempo de corrida	0.00	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Resolución a masas bajas	NO			ciclos por segundo 0.6						

# Ión	1	2	3	4	5	6	7
m/z	337.00	338.00	339.00	343.00	347.00	349.00	354.00
respuesta	100	100	100	100	100	100	100

# Ión	8	9	10	11	12	13	14
m/z	357.00	363.00	365.00	367.00	370.00	373.00	436.00
respuesta	100	100	100	100	100	100	100

# Ión	15	16
m/z	437.00	438.00
respuesta	100	100

PROGRAMA DE TEMPERATURA Y ZONAS DE CALENTAMIENTO

tiempo de corrida	25.00	tiempo de estabilización	0.50			
nivel temp.inlc.	tiempo inc.	vel.	temp.fi.	tiempo.fi.	tiempo total	
1	350	0.00	0.0	350	0.00	0.00
2						

	actual	estab.	límite		actual	estab.	límite
DIP	372	350	350	Int.pto.A	79	Off	250
Int.pto.B	250	250	250	Lín.transf.	275	275	300
F.de Ión	276	300	300	Detector A	66	off	425

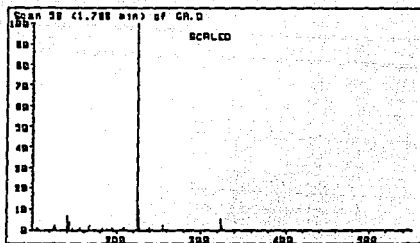
Los espectros y resultados son los siguientes:

Perfil total de iones de la roca GA

131 File(s)



Abundancia relativa de los iones



Scan 58 (1.768 min) of GA.D
ROCA ESTANDAR GA

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
105.00	1	143.00	4	195.00	1	227.00	1
125.00	1	147.00	1	207.00	1	230.90	1
126.00	2	154.90	1	208.90	1	253.90	2
127.00	1	167.00	2	225.00	100	324.05	5
141.00	7	183.00	1	226.00	10	325.05	1

Las relaciones m/z que identifican a las TR son las siguientes:

Acetilacetonato de	m/z
La	436
	337
Nd	343
Pr	339
	438
Ce	338
	437
Tb	357
Yb	370
Eu	349
Lu	373
Sm	347
Tm	367
Ho	363
Gd	354
Er	365

(Armienta, 1987)

A partir de los picos observados en los espectros se puede ver que hay algunos con mayor abundancia con respecto a los otros. Para esta muestra los picos mas altos que se pueden asociar a los acetilacetonatos de TR son:

abundancia	m/z	TR
4	343.94	Nd
2	356.80	Tb
15	371.95	Yb
100	372.80	Lu
12	354.95	Gd

Otras muestras fueron igualmente analizadas, de las cuales se presentan a continuación los espectros correspondientes.

Scan 257 (8.914 min) of TINOUBN.D

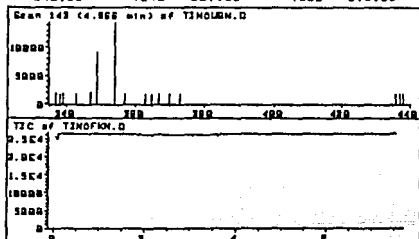
UB-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1664	347.00	1642	363.00	1656	373.00	1631
338.00	1653	349.00	1688	365.00	1628	436.00	1607
339.00	1633	354.00	1662	367.00	1628	437.00	1619
343.00	1652	357.00	1631	370.00	1669	438.00	1613

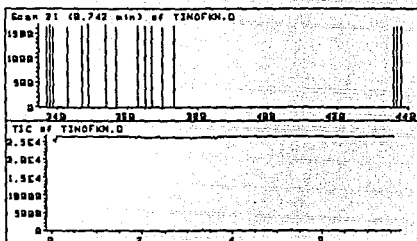
Scan 143 (4.966 min) of TINOUBN.D

UB-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1883	347.00	2052	363.00	1626	373.00	1674
338.00	1663	349.00	9056	365.00	1638	436.00	1628
339.00	1676	354.00	14432	367.00	1651	437.00	1616
343.00	1645	357.00	1663	370.00	1632	438.00	1630



Las senales correspondientes a los acetilacetatos de TR son pequeñas en comparación con la presentada por los acetilacetatos de Fe(m/z = 354).



Scan 21 (0.742 min) of TINOFKN.D
FK-N

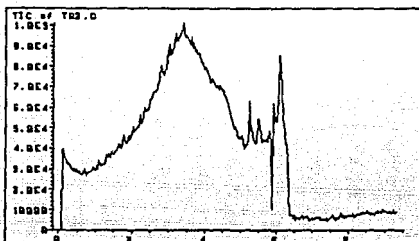
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1629	347.00	1651	363.00	1644	373.00	1643
338.00	1664	349.00	1695	365.00	1649	436.00	1618
339.00	1635	354.00	1667	367.00	1650	437.00	1620
343.00	1631	357.00	1635	370.00	1629	438.00	1619

Scan 207 (7.180 min) of TINOFKN.D
FK-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1660	347.00	1680	363.00	1647	373.00	1680
338.00	1643	349.00	1668	365.00	1656	436.00	1624
339.00	1650	354.00	1661	367.00	1649	437.00	1628
343.00	1693	357.00	1649	370.00	1635	438.00	1633

Se una saturación en la señal, pero se confirma la presencia de acetilacetatos de TR.

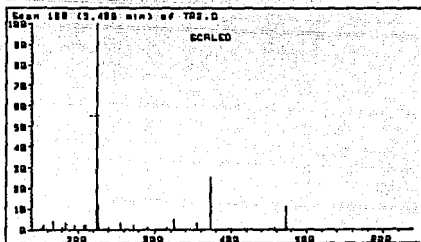
Para comprobar la reproducibilidad de estos resultados se procedió a preparar nuevamente los acetilacetatos de estas muestras; en la mayoría de los espectros obtenidos se apreció que los picos, mostraban cambios de pendiente brusca. En principio se consideró que esta anomalía se debía a la presencia de un exceso de agua dentro del acetilacetato. Estos espectros se presentan a continuación.



GRANITO

GA

Se observa una gran diferencia entre el presente espectro y el corrido inicialmente

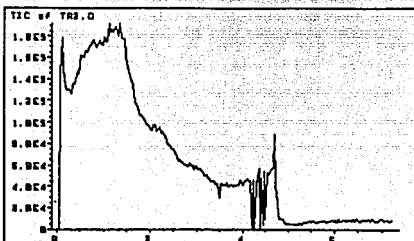
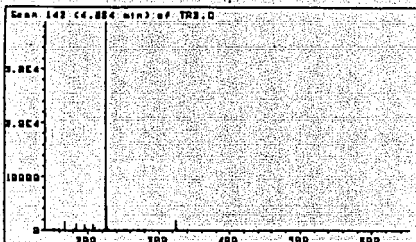


Scan 160 (5.498 min) of TR2.0

GA

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
153.15	1	207.05	2	254.00	3	325.30	1
154.90	2	209.05	2	255.00	1	355.15	3
167.00	4	225.05	100	273.00	2	373.15	25
179.00	1	226.05	12	298.95	1	457.15	1
183.20	3	227.20	1	314.95	1	472.15	11
195.05	2	239.15	1	324.05	5	473.25	1

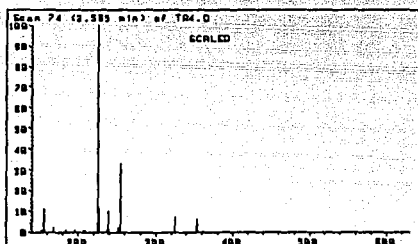
MUESTRA: AL-I ALBITA



Scan 64 (2.151 min) of TR3.D
AL-1

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
167.00	3	207.05	1	226.05	11	324.20	7
183.20	1	209.05	1	227.20	1	325.20	1
195.05	1	225.05	100				

MUESTRA: BR BASALTO



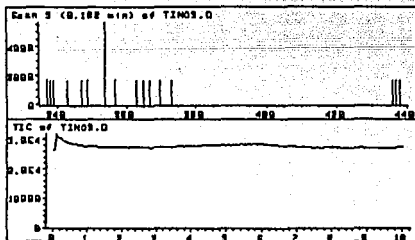
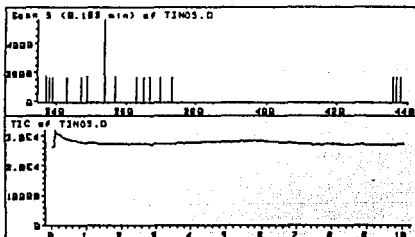
Scan 74 (2.565 min) of TR4.D
BR

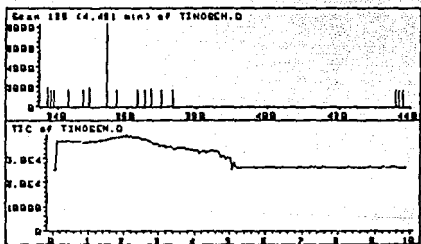
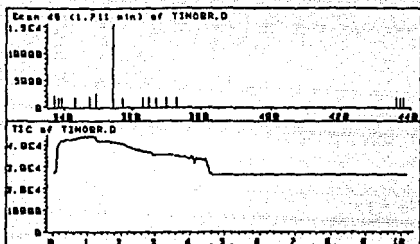
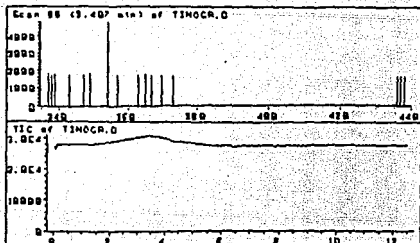
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
153.15	1	207.05	1	237.15	1	255.15	4
155.00	11	209.05	1	239.15	10	324.20	7
156.15	1	225.05	100	240.15	1	325.20	1
167.15	2	226.05	11	252.15	2	353.15	6
183.20	1	227.05	1	254.15	33	354.15	1
195.20	1						

Además de la posible existencia de agua en exceso, se observaron (al igual que en los primeros espectros) la presencia de 2 picos de tamaño superior al resto. Al localizar los picos en cuestión se vio que no pertenecían a las relaciones m/z correspondientes a los complejos de TR, sino a los acedilacetatonatos de Fe y Al.

Para tratar de eliminar estas interferencias, se realizó la separación de Fe y Al mediante su precipitación en forma de hidróxidos. La formación de los hidróxidos se efectuó con la adición de NH_4OH conc. a la muestra antes de añadir el acetilacetonato de amonio, filtración del precipitado y adición de la solución de acetilacetonato al líquido filtrado, pero no se observó la formación de acetilacetatonatos de TR.

En vista de la dificultad de eliminar al Fe y Al, se procedió a preparar de nuevo las mismas muestras y a eliminar la presencia de agua por medio de un secado al vacío, y utilizando desecante nuevo. Se volvieron a correr las muestras en el espectrómetro de masas obteniéndose los siguientes espectros ya sin la presencia del agua en exceso:





En los espectros no se observa las grandes discontinuidades que se atribuyen a la presencia de agua, pero se notan las señales de act. de TR.

J.4.- Análisis Cuantitativo.

Una vez comprobada la formación de los acetilacetatos de TR en las muestras y su factibilidad de ser analizadas en el espectrómetro de masas, se procedió a la determinación cuantitativa de las TR.

A partir de los acetilacetatos utilizados para el análisis cualitativo, se realizó una prueba de la solubilidad de éstos en propanol de lo cual se obtuvo la siguiente solubilidad: 0.01884 g de acetilacetatos en 1 ml de propanol.

Se pesaron las siguientes cantidades de acetilacetatos de las muestras:

muestra	peso acetilacetatos (g)
MA-N	0.22427
DR-N	0.38198
AN-G	0.26070
UB-N	0.13320
BR	0.26070
GA	0.22881
GH	0.14636
AL-1	0.16789
FK-N	0.14785
BE-N	0.23899
SY-3	0.87077

De los acetilacetatos anteriores se tomó una porción la cual se disolvió en propanol, por diferencia de peso se obtuvo la cantidad disuelta en 1 ml de propanol que fue:

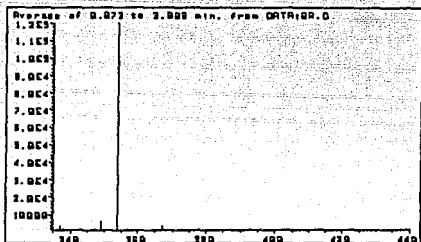
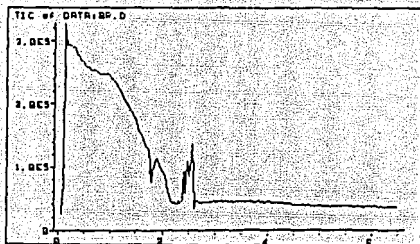
muestra	cantidad disuelta (g)
GH	0.04684
AL-1	0.04256
BR	0.03073
SY-3	0.06188
MA-N	0.04409
DR-N	0.04413
GA	0.02657
FK-N	0.04359
BE-N	0.02081
UB-N	0.01856

Como se observa de la tabla anterior la mayoría de las cantidades pesadas sobrepasan la solubilidad que se había calculado con anterioridad por lo que no se tiene una solución libre de sólidos, debido a la dificultad para pesar exactamente la cantidad necesaria y a las consideraciones siguientes:

- a) Armenta (1987) trabajó con óxidos de TR puros por lo que las interferencias ocasionadas por otros elementos no fueron consideradas
- b) Las concentraciones en las muestras de rocas se esperaba que fueran bajas y
- c) Las altas concentraciones de Fe y Al podrían interferir con los elementos presentes en pocas cantidades.

Se decidió modificar esta parte de la técnica con el empleo de una homogeneización en fase sólida. Se colocó una porción de la muestra en el portamuestra especial y se agregaron unas gotas de propanol con el objeto de mantenerla adherida a las paredes del mismo. Después se procedió a evaporar el propanol con una lámpara de luz infrarroja. Finalmente se introdujo el portamuestras en el espectrómetro de masas, obteniéndose los siguientes espectros y tablas de abundancia:

MUESTRA: BR BASALTO

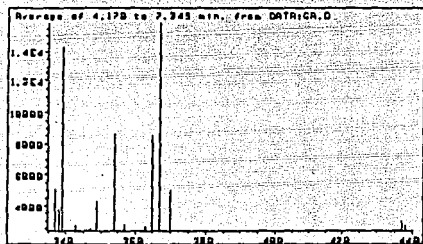
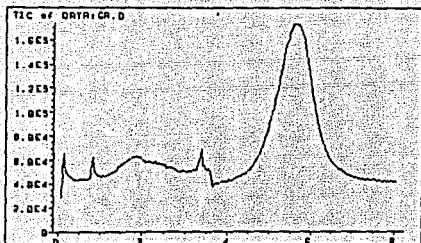


Average of 0.073 to 3.008 min. from DATA:BR.D

BR

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	4278	347.00	2269	363.00	1839	373.00	1984
338.00	2278	349.00	6686	365.00	1910	435.00	1780
339.00	1936	354.00	120152	367.00	3948	437.00	1787
343.00	1953	357.00	2097	370.00	1867	438.00	1771

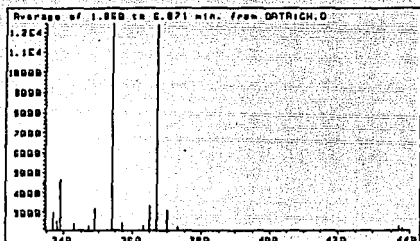
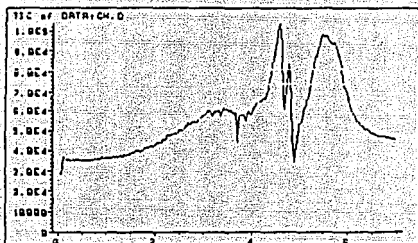
MUESTRA: GA GRANITO



Average of 4.170 to 7.345 min. from DATA:GA.D
GA

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	5075	347.00	2505	363.00	2682	373.00	2406
338.00	3716	349.00	4246	365.00	8530	436.00	2399
339.00	14311	354.00	8667	367.00	15822	437.00	3088
343.00	2740	357.00	2760	370.00	5000	438.00	2755

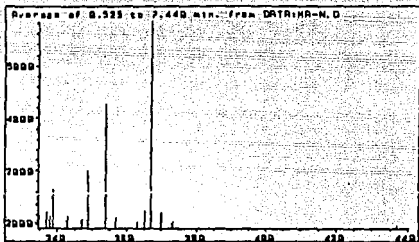
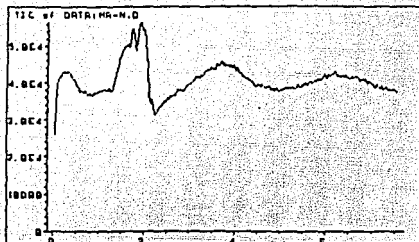
MUESTRA: GH GRANITO



Average of 1.950 to 6.871 min. from DATA:GH.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	2958	347.00	2786	363.00	2270	373.00	2236
338.00	2538	349.00	3166	365.00	3265	436.00	2098
339.00	4652	354.00	12412	367.00	12332	437.00	2313
343.00	2387	357.00	2431	370.00	3077	438.00	2202

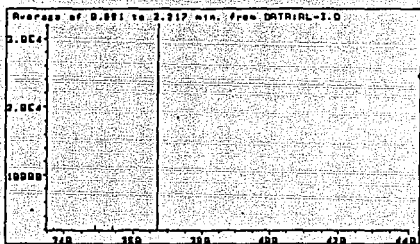
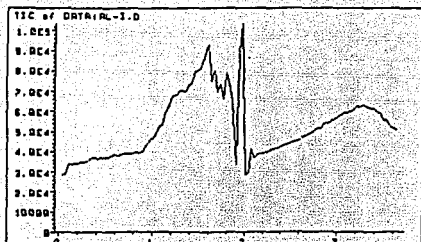
MUESTRA: MA-N GRANITO



Average of 0.525 to 7.440 min. from DATA:MA-N.D
MA-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	2230	347.00	2054	363.00	2023	373.00	2016
338.00	2146	349.00	2983	365.00	2255	436.00	1902
339.00	2636	354.00	4274	367.00	5826	437.00	1959
343.00	2153	357.00	2139	370.00	2224	438.00	1924

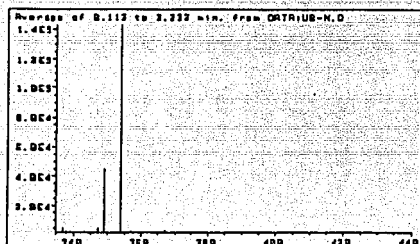
MUESTRA: AL-I ALBITA



Average of 0.891 to 2.217 min. from DATA:AL-I.D
 RC-I-101A P.F.=240-246

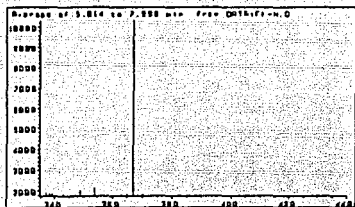
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	2180	347.00	1921	363.00	1911	373.00	1890
338.00	2031	349.00	2353	365.00	1935	436.00	1858
339.00	2006	354.00	2459	367.00	32115	437.00	1846
343.00	1919	357.00	1891	370.00	1996	438.00	1850

MUESTRA: UB-N SERPENTINA



Average of 0.113 to 3.232 min. from DATA:UB-N.D
UB-N

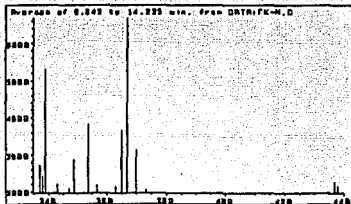
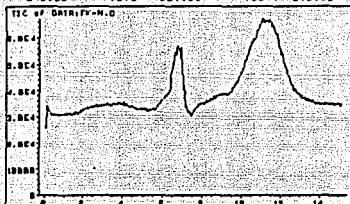
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	4985	347.00	4553	363.00	2066	373.00	2152
338.00	2576	349.00	44967	365.00	2171	436.00	1971
339.00	2175	354.00	142986	367.00	3487	437.00	1986
343.00	2224	357.00	2395	370.00	2099	438.00	1969



MUESTRA: FK-N
FELDESPATO POTASICO

Average of 5.814 to 7.998 min. from DATA:FK-N.D
FK-N

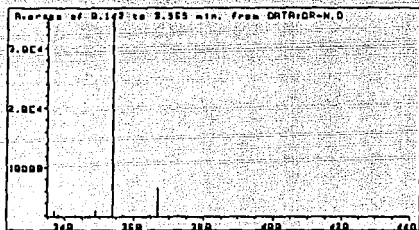
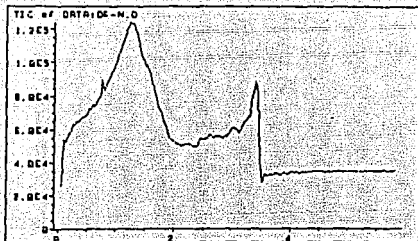
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	1900	347.00	1804	363.00	1798	373.00	1798
338.00	1886	349.00	1994	365.00	1613	436.00	1757
339.00	1882	354.00	2132	367.00	10320	437.00	1756
343.00	1818	357.00	1804	370.00	1834	438.00	1757



Average of 8.845 to 14.235 min. from DATA:FK-N.D
FK-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	2716	347.00	2093	363.00	2124	373.00	2051
338.00	2424	349.00	2857	365.00	3535	436.00	1970
339.00	5296	354.00	3800	367.00	6575	437.00	2261
343.00	2284	357.00	2177	370.00	3131	438.00	2163

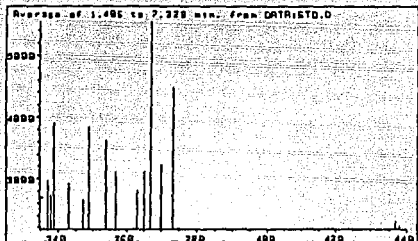
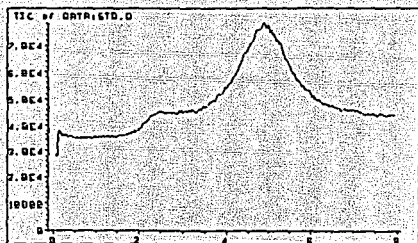
MUESTRA: DR-N DIORITA



Average of 0.142 to 3.565 min. from DATA:DR-N.D
DR-N

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	2687	347.00	1972	363.00	1903	373.00	1925
338.00	2106	349.00	2579	365.00	1926	436.00	1823
339.00	1977	354.00	36592	367.00	6443	437.00	1831
343.00	1994	357.00	1989	370.00	1922	438.00	1829

MUESTRA; ESTANDAR DE ACETILACETONATOS DE TR. PUROS



Average of 1.406 to 7.329 min. from DATA:STD.D

ESTANDAR

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
337.00	2958	347.00	2645	353.00	2796	373.00	4472
338.00	2732	349.00	3831	355.00	3105	436.00	2178
339.00	3899	354.00	3614	367.00	5545	437.00	2285
343.00	2927	357.00	3104	370.00	3229	438.00	2222

Se observan los picos caracteristicos de cada acetilacetionato.

4.- RESULTADOS Y ANALISIS

Los resultados obtenidos son:

BASALTOS

MUESTRA	Abundancia - ruido	Elemento	ppm
BE-N	794	La	82
	- 1174	Ce	152
	- 1454	Pr	
	- 3222	Nd	70
	- 3013	Sm	12
	- 694	Eu	3.6
	105278	Gd	9
	- 3060	Tb	1.3
	- 3290	Ho	0.2074 *
	- 3215	Er	0.3248 *
	- 1893	Tm	
	- 3255	Yb	1.8
	- 3246	Lu	0.24
	BR	912	La
- 1081		Ce	139.9591
- 1439		Pr	
- 3193		Nd	69.3699
- 2877		Sm	11.4583
1540		Eu	3.9942
115006		Gd	9.8300
- 3049		Tb	1.2953 *
- 3307		Ho	0.2084 *
- 3236		Er	0.3269 *
- 1198		Tm	
- 3279		Yb	1.8100
- 3162		Lu	0.2337 *

* Valores no reportados por la referencia, calculados por este método.

G R A N I T O S

MUESTRA	Abundancia - ruido	Elemento	ppm
GA	2338	La	240.4200
	1578	Ce	
	11920	Pr	
	- 2406	Nd	57.2700
	- 2641	Sm	10.5100
	- 900	Eu	4.6685
	3521	Gd	0.3010 *
	- 2366	Tb	1.0051
	- 2464	Ho	0.1553 *
	3384	Er	
	10676	Tm	5.4580 *
	- 146	Yb	0.0807
	- 2740	Lu	0.2025
GH	- 80	La	
	- 295	Ce	38.1900
	1708	Pr	0.3307 *
	- 2759	Nd	59.9400
	- 2860	Sm	11.3906
	- 1980	Eu	2.3657 *
	7266	Gd	0.6200 *
	- 2715	Tb	1.5300 *
	- 2876	Ho	0.1813 *
	- 1881	Er	0.2639 *
	7186	Tm	3.6700 *
	- 2069	Yb	11.4410
	- 2969	Lu	0.2150 *

	Abundancia-ruido	Elemento	ppm
MA-N	- 1014	La	
	- 1041	Ce	134.7800
	- 586	Pr	
	- 2993	Nd	65.0248 *
	- 3082	Sm	12.2748 *
	- 2163	Eu	8.6146 *
	- 3014	Gd	
	- 3007	Tb	1.2774 *
	- 3123	Ho	0.1968 *
	- 2891	Er	0.2920 *
	680	Tm	0.3476 *
	- 2922	Yb	1.6158 *
	- 3130	Lu	0.2314 *

A L B I T A

	Abundancia-ruido	Elemento	ppm
AL-I	- 1108	La	
	- 1269	Ce	164.2999
	- 1290	Pr	
	- 3227	Nd	70.1000
	- 3225	Sm	12.8443
	- 2793	Eu	14.4880
	- 2687	Gd	
	- 3255	Tb	1.3828
	- 3235	Ho	0.2855
	- 3211	Er	0.3244
	26969	Tm	0.1378 *
	- 3256	Lu	0.2400

SERPENTINA

UB-N	Abundancia-ruido	Elemento	ppm
	1810	La	
	4562	Ce	186.9200 •
	4144	Pr	
	- 2922	Nd	
	- 593	Sm	63.4844 •
	39821	Eu	2.3617 •
	137840	Gd	
	- 2751	Tb	11.7836 •
	- 3080	Ho	1.1687 •
	- 2975	Er	0.2316 •
	- 1659	Tm	0.3005 •
	- 3047	Yb	
	- 2994	Lu	1.6849 •
			0.2213 •

FELDESPATO POTASICO

FK-N	Abundancia-raldo	Elemento	ppm
	- 636	La	
	- 1504	Ce	194.7257
	- 1497	Pr	
	- 3228	Nd	72.3029 *
	- 3342	Sm	13.3103 *
	- 3152	Eu	16.3504 *
	- 3014	Gd	
	- 3342	Tb	1.4198 *
	- 3348	Ho	0.2110 *
	- 3333	Er	0.3367 *
	5174	Tm	2.6400 *
	- 3312	Yb	1.8310
	- 3348	Lu	0.2478

D I O R I T A

DR-N	Σabundancia-ruído	Elemento	ppm
	- 636	La	
	- 1209	Ce	156.5315
	- 1340	Pr	
	- 3152	Nd	68.4792
	- 3174	Sm	12.6412
	- 2567	Eu	13.3158
	31446	Gd	2.6882
	- 3157	Tb	1.3412
	- 3243	Ho	0.2044 *
	- 3220	Er	0.3253 *
	1297	Tm	0.6631 *
	- 3224	Yb	1.7828
	- 3151	Lu	0.2329 *

Los resultados reportados en Geostandar Newsletter (1988) para los estándares son:

	BE-N	BR	GA	GH	MA-N	AL-1	UB-N	FK-N	DR-N
La	82	80	38	25	1	9.9	1	21	
Ce	152	140	70	50	10	21	1.3	46	
Pr									
Nd	70	60	25	25		10		22	
Sm	12	12	5	10		2.74	0.07	5.3	
Eu	3.6	3.7				0.19	0.42	1.5	
Gd	9					1.9		3.5	
Tb	1.3					0.3		0.8	
Ho						0.2			
Er						0.59			
Tm									
Yb	1.8	2	2	8		0.78	0.04	2.8	
Lu	0.24					0.11	8		

Los datos del estándar preparado con una mezcla de acetilacetonatos de TR en el laboratorio fueron:

elemento	±abund.-ruido	ppm
Ho	- 2350	0.2074
Eu	- 1315	0.1944
Tm	399	0.2040
Tb	- 2042	0.2192
Sm	- 2501	0.1954
Gd	- 1532	0.1954
Pr	975	0.1888
Yb	420	0.1874
Nd	- 2219	0.2006
Ce	- 129	0.2002
Er	- 2041	0.2062
Lu	- 674	0.1390

Los resultados anteriores se obtuvieron relacionando las abundancias de los elementos de TR, con respecto a un estándar. A diferencia del trabajo base, no se hizo una curva de calibración como la recomendada ya que en ese trabajo se emplearon compuestos de TR puros sin considerar ningún tipo de interferencia.

El estándar usado fué el basalto BE-N, las concentraciones de los elementos que no están reportados se calcularon utilizando los datos del estándar sintético que se citan anteriormente.

Al comparar los resultados obtenidos contra los reportados se observa lo siguiente:

- a) Los valores para los basaltos son precisos y tienen poca desviación con respecto al estándar
- b) Los valores para los granitos y rocas intermedias son precisos pero con mucha desviación con respecto a los estándares
- c) Los errores entre los valores reportados y los obtenidos para los basaltos se encuentran entre 0.4 y 5%
- d) Para las demás rocas, en los elementos contra los que se puede comparar el error es de 50 % o mayor

Es importante mencionar que los resultados reportados para los granitos, feldespato potásico, diorita y serpentina los mencionan (GEOSTANDARDS NEWLETTER, 1988) como valores recomendados sin justificar el porqué de tal recomendación, ni indicar el método o métodos analíticos empleados.

Las modificaciones hechas al procedimiento original dieron los resultados esperados, el cambio con respecto a la forma de calcular las concentraciones respondió a la dificultad que implica la interferencia por Fe y Al, la cual en un principio no fue considerada.

La confiabilidad que se puede dar a los resultados obtenidos es buena para basaltos ya que el intervalo de error es reducido. En las demás rocas se puede considerar aceptable ya que se cumple una relación importante en Geoquímica, que es la relativa a la proporción de Nd a Sm la cual en forma universal es de 5 con una variación de ± 1 (J.M. Ferry, 1982; P.W. Gast, 1972; L.A. Haskin, 1979). Las desviaciones que presentan los granitos y rocas intermedias no pudieron ser determinadas con exactitud, pero se podría suponer que éstas son ocasionadas por el tipo de matriz propio de rocas litófilas (Richardson y McSween, 1989) a diferencia de la roca que se tomó como estándar la cual tiene una matriz diferente.

5.- CONCLUSIONES

Finalmente, se concluyen los siguientes puntos:

- a) La técnica es aplicable con un margen de error pequeño a los basaltos
- b) El cambio de la curva de calibración por el uso de una roca estándar mejora los resultados
- c) Para las rocas en las que se presentaron dificultades, lo recomendable sería tener los valores de una roca estándar del mismo tipo, analizada por dilución isotópica y fluorescencia de rayos X
- d) En cada corrida de muestras se recomienda introducir una roca estándar del tipo de las rocas en estudio
- e) Es necesario llevar a cabo un mayor número de estudios con el fin de lograr la eliminación de las interferencias por matriz en los granitos, feldespatos y rocas intermedias ya que este tipo de interferencias disminuyó la señal de algunos elementos.

Dada la importancia de las Tierras Raras es redituable la inversión que se lleve a cabo con el fin de conocer las propiedades de las mismas, así como sus concentraciones en los minerales que puedan servir como fuentes para su obtención.

BIBLIOGRAFIA

Armlenta Hernández Ma. A., 1987. "Estudios Cuantitativos por Espectrometría de Masas de Elementos de la Serie de los Lantánidos". Tesis, Maestro en Ciencias (Química Analítica), UNAM.

Armlenta H. A. y Juárez F., 1986. "Métodos Cuantitativos Vía Humeda para el Análisis de Rocas". Comunicaciones Técnicas. Serie Investigación, Instituto de Geofísica, UNAM.

Borley, G.D. and Rogers, N., 1979. "Comparison of rare-earth element data obtained by activation analysis using international rock and multielement standards". Geostand. Newsl., 3: 89-92

Cotton A.F. y Wilkinson G., 1980. "Química Inorgánica Avanzada". Ed. Limusa S.A., México, p.611-640.

Ferry, J. M., ed. 1982. "Characterization of metamorphism through mineral equilibria". Reviews in Mineralogy 10. Washington, D.C., USA.

Gast, P.W. 1972. "The chemical composition of the earth, the moon and chondritic meteorites". In The Nature of the Solid Earth. ed. E. C. Robertson, 19-40. New York: Mc Graw-Hill

"GEOSTANDARDS NEWSLETTER" Vol. XII, No. 2. Octubre 1988

Haskin L.A., 1979. "On rare-earth element behaviour in igneous rocks". En: Ahrens L.H. (Ed.), Physics and Chemistry of the Earth, Vol.II. Proceedings of the second symposium, Paris, Mayo 1977. Pergamon Press, Londres, p. 175-189.

Herrera E., 1985. "Las Tierras Raras y sus Ambientes Geológicos con Referencia a México". Ier. Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo en México. México (Resumen).

Kay, R.W. and Gast, P.W., 1973 "The rare-earth content and origin of alkali-rich basalts". J. Geol., 81: 653-682

Litzow M.R. and Spalding T.R., 1973."Mass Espectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds". En: Lapper M.F. (ed.), Physical Inorganic Chemistry. Monograph 2. Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, p.563-580.

McDonald C.G. y Shannon J.S., 1966 "Mass Spectrometry and Structures of Metal Acetylacetonate Vapours". Aust. J. Chem., 19, p. 1545-1566

Richardson S.M. y McSween H.Y., Jr. 1989."Geochemistry: pathways and processes". Ed. PrenticeHall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.p.339-362.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**AGRADESCO AL M. en C. HUMBERTO GOMEZ RUIZ, LAS FACILIDADES
DADAS PARA UTILIZAR EL ESPECTROMETRO DE MASAS, ASI COMO LA
ASESORIA BRINDADA.**