



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MÉTODOS DE DISOLUCIÓN DE MINERALES
SULFATADOS PARA EL ANÁLISIS ISOTÓPICO DE
ESTRONCIO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA
MÓNICA ANTÚNEZ ARGÜELLES



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por su apoyo durante mis estudios. Al Instituto de Geofísica, lugar donde realicé mi tesis, por el apoyo académico y financiero que me brindó. Así como a los proyectos PAPIIT "IN117409-2" e "IN 118009".

Particularmente a la Dra. Ruth Villanueva Estrada, tutora de esta tesis; a la M. en C. Gabriela Solís Pichardo, mi asesor técnico; al Prof. Pedro Villanueva González, a la Dra. María Aurora Armienta Hernández y sus técnicos Olivia Cruz Ronquillo, Nora Elia Ceniceros y Alejandra Aguayo Ríos; al Dr. Carles Canet Miquel, al Dr. Eduardo González Partida, al Dr. Peter Schaaf, al Dr. Raymundo Martínez Serrano, a la Dra. Rosa María Prol Ledesma y al jurado del examen; a todos ellos y demás agradezco su apoyo y colaboración en este proyecto de tesis.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Química de minerales sulfatados	9
2.2 Métodos para la disolución de minerales sulfatados.....	13
2.2.1 Disolución ácida.....	13
2.2.2 Formación de complejos.....	13
2.2.3 Intercambio iónico.....	14
2.2.4 Métodos de fusión.....	15
2.3 Determinación y aplicación de estroncio isotópico ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).....	16
2.3.1 Dilución isotópica	17
3. METODOLOGÍA	19
3.1 Descripción de la muestra.....	19
3.2 Purificación de barita	20
3.3 Métodos de disolución de barita	21
3.3.1 Disolución ácida con ácido nítrico	21
3.3.2 Disolución cida con ácido perclórico	22
3.3.3 Disolución por formación de complejo con sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético, método I	22
3.3.4 Disolución por formación de complejo con sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético, método II	22
3.3.5 Disolución por intercambio iónico con carbonato de sodio.	23
3.4 Determinación del estroncio disuelto	23
3.5 Tratamiento químico	24
3.5.1 Disolución por intercambio iónico	24
3.5.2 Pesado y trazador	24
3.5.3 Separación de estroncio.....	27
3.5.4 Medición de estroncio por espectrometría de masas.....	28
3.6 Rendimineto del procedimiento.....	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
4.1 Contaminantes de la barita.....	30
4.2 Rendimiento de los métodos de disolución de barita.....	31

4.3 Rendimiento de la disolución por intercambio iónico para la barita WAG-E2	35
4.4 Relación isotópica de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de la muestra WAG-E2.	35
4.5 Concentración de estroncio de WAG-E2.....	37
5. CONCLUSIONES.....	40
6. BIBLIOGRAFÍA.....	42
7. APÉNDICE.....	45
7.1 Cálculos de diagrama para solubilidad en función del pH	45
7.2 Cálculos para preparar la disolución amortiguadora de amonio/amoniaco	47
7.3 Espectroscopía de absorción atómica.....	48
7.4 Espectrometría de masas.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Solubilidad de carbonato de bario y sulfato de bario en función del pH	12
Figura 2. Solubilidad de carbonato de estroncio y sulfato de estroncio en función del pH	12
Figura 3. Seguimiento de la cantidad de estroncio recuperada en el método de intercambio iónico, utilizando absorción atómica	26
Figura 4. Espectrómetro de masas de ionización térmica	29
Figura 5. Porcentaje de barita disuelta por 5 métodos distintos	32
Figura 6. Concentración (mg kg ⁻¹) del estroncio extraído durante las disoluciones 33	
Figura 7. Diagrama de espectrofotómetro de absorción atómica	49
Figura 8. Diagrama de espectrómetro de masas de sector magnético	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los sulfatos alcalinotérreos	11
Tabla 2. Descripción de las muestras.....	19
Tabla 3. Parámetros de trabajo del espectrómetro de absorción atómica de flama para la determinación de estroncio	24

Tabla 4. Contaminantes de estroncio de muestras.....	30
Tabla 5. Comparación de los gramos disueltos y el estroncio detectado, por espectroscopia de absorción atómica, de los métodos de disolución para la barita GAV impura.....	31
Tabla 6. Comparación de los gramos disueltos y el estroncio detectado, por espectroscopia de absorción atómica, de los métodos de disolución para la barita GAV pura.....	31

1. INTRODUCCIÓN

En la naturaleza, el estroncio está contenido en cantidades inferiores al 1% en peso, en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. La importancia del estroncio en las Ciencias de la Tierra radica en dos factores. Primero, el isótopo de rubidio (^{87}Rb) es radioactivo y decae al isótopo estable de estroncio (^{87}Sr). Como consecuencia, la cantidad de ^{87}Sr en un mineral o roca que contiene rubidio aumenta continuamente en función del tiempo. Este fenómeno es utilizado para determinar la edad de rocas y minerales por el método Rb-Sr. Segundo, el ^{87}Sr radiogénico puede ser usado como trazador para el estudio de procesos geológicos y su génesis. (Faure, 1986; Kesler, L.M, & Ruiz, 1988; Paytan, S., K., & M., 2002; Playà & Rosell, 2005; Hofmann & Baummann, 1984).

El estroncio es el constituyente mayoritario de un carbonato, estroncianita (SrCO_3), y un sulfato, celestina (SrSO_4), minerales que son encontrados en depósitos hidrotermales y en rocas sedimentarias, particularmente carbonatadas. El catión de estroncio tiene un radio iónico similar al del bario y calcio, por lo que fácilmente el estroncio puede sustituir al bario en la barita (BaSO_4) y en la witherita (BaCO_3); así como al calcio en la anhidrita (CaSO_4), el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o en la calcita (CaCO_3). Este intercambio iónico permite el análisis de estroncio isotópico en estos minerales.

El estroncio, el bario y el calcio pertenecen al grupo II de la Tabla Periódica (alcalinotérreos), es decir que su configuración electrónica es muy parecida y en consecuencia sus propiedades químicas también son similares. Los carbonatos formados por estos elementos tienen una alta solubilidad, a diferencia de los sulfatos, de los cuales, el de bario, es el más insoluble dado su alta estabilidad, seguido por el estroncio y el calcio.

Para conocer el origen de la barita y la celestina en algunos yacimientos geológicos se realiza la medición del ^{87}Sr radiogénico. El método consiste en disolver una cantidad conocida de la muestra en ácido, los cuales pueden ser ácido nítrico, perclórico, clorhídrico, fluorhídrico, o una mezcla de los mismos. Posteriormente se pasa la disolución por columnas de separación iónica para extraer el estroncio, donde se utilizan como eluyentes diferentes concentraciones de ácido nítrico y agua. El último paso es medir, en un

espectrómetro de masas de ionización térmica, la relación isotópica del estroncio. Sin embargo, en disoluciones ácidas, la barita y la celestina tienen una solubilidad extremadamente baja, incluso a altas temperaturas, por lo que debe proponerse un método adecuado de disolución para la extracción del estroncio.

Se han reportado en artículos científicos diferentes tratamientos de disolución de minerales sulfatados para determinar posteriormente la relación de estroncio isotópico; sin embargo, no se tiene cuantificado en tales artículos el rendimiento de la extracción del estroncio. Por tal motivo el objetivo principal de este trabajo es *proponer un método de disolución para minerales sulfatados adecuado para el análisis de estroncio isotópico*. Para ello, se plantean los siguientes objetivos particulares:

1. Revisar los diferentes métodos de disolución de barita.
2. Seleccionar un método adecuado para la disolución de este mineral y aplicarlo en una muestra.
3. Extraer el estroncio de la barita disuelta para la posterior lectura de la composición isotópica de estroncio mediante un espectrómetro de masas de ionización térmica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Química de minerales sulfatados

Los minerales que poseen el mismo anión o grupo aniónico tienen semejanzas más fuertemente marcadas que aquellas que comparten el mismo catión dominante, además, los minerales relacionados por el dominio del mismo anión tienden a presentarse de manera contigua en un yacimiento geológico. De acuerdo a esto, se dividen en clases según el anión dominante, aunque también debe considerarse la estructura interna del mineral determinada por difracción de rayos X. Las clasificaciones son: 1) Elementos nativos; 2) Sulfuros; 3) Sulfosales; 4) Óxidos: a) simples y múltiples y b) hidróxidos; 5) Haluros; 6) Carbonatos; 7) Nitratos; 8) Boratos; 9) Fosfatos; 10) Sulfatos; 11) Volframatos y 12) Silicatos. (Palache, H., & C., 1944; Burriel, Arribas, Lucena, & Hernández, 1994).

El grupo de los sulfatos (el de interés en esta tesis) se subdivide en *sulfatos anhidros* como la barita, la celestina y la anglesita; y en *sulfatos básicos*, como el yeso. El mineral sulfatado que se tratará en el presente trabajo es en particular la barita.

La barita, o sulfato de bario, corresponde al mineral más insoluble de los sulfatos y también al más abundante en la corteza terrestre (Chang, Howie, & Zussman, 1996). Cuando es pura tiene una composición química de 65.7% de óxido de bario (BaO) y 34.3% de trióxido de azufre (SO₃) (Chang, Howie, & Zussman, 1996). El estroncio sustituye al bario, existiendo una serie completa de soluciones sólidas que llega hasta la celestina, pero la mayoría de los minerales están próximos a uno u otro extremo de la serie. El bario puede estar sustituido por una pequeña cantidad de plomo. (Dove & Czank, 1995). La barita es un mineral común, ampliamente distribuido generalmente como ganga en los filones hidrotermales, asociado con menas de plata, plomo, cobre, cobalto, manganeso y antimonio. También aparece en filones de calizas con calcita o como masas residuales en las arcillas que cubren la caliza. También se puede dar en areniscas con menas de cobre, como cemento en areniscas y en algunas ocasiones, aparece como una capa depositada por aguas termales.

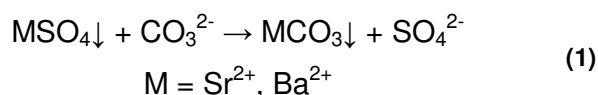
La principal aplicación de la barita es como lodo de perforación, debido a su gran peso. También es utilizada como pigmento y recubrimiento, así como en las industrias de vidrios, cauchos y frenos (Chang, Howie, & Zussman, 1996).

La solubilidad de los sulfatos alcalinotérreos de calcio, estroncio y bario es prácticamente independiente a la acidez del medio, ésta aumenta ligeramente en medio muy ácido por formación del ion bisulfato (HSO_4^-). Las propiedades físicas y químicas, tanto de los elementos como de los compuestos que forman el calcio, bario y estroncio, varían sistemáticamente al aumentar el tamaño del átomo metálico. Sus radios iónicos son 0.94Å, 1.1Å y 1.29 Å respectivamente.

El sulfato de calcio precipita parcialmente en disoluciones concentradas de calcio, pero en un medio de alcohol con agua, la precipitación es total. El sulfato de calcio se disuelve lentamente en agua fría (en caliente la solubilidad decrece) y también en soluciones concentradas de sulfatos.

El sulfato de estroncio, tiene una menor solubilidad que el sulfato cálcico, pero mayor que la del bario. Es parcialmente soluble en ácido clorhídrico concentrado a ebullición, no se disuelve en agua ni en exceso de sulfato, aunque también forma el complejo sulfato.

El sulfato de bario es el más insoluble de los sulfatos alcalinotérreos, no es soluble ni en agua regia. Los sulfatos de estroncio y de bario pueden ser disgregados, este último sólo parcialmente por ebullición con carbonato de sodio en exceso, obteniéndose el correspondiente carbonato, el cual es soluble en ácidos (reacción 1). Si la disgregación se realiza en fase fundida se logra la transformación total del sulfato de bario.



Las figuras 1 y 2 muestran los diagramas de las solubilidades de los cationes de bario y estroncio respectivamente, tanto en su forma sulfatada, como en la carbonatada. En tales figuras se observa que los sulfatos alcalinotérreos son más insolubles que los carbonatos correspondientes y además, que los compuestos de bario son más insolubles que los de estroncio.

La solubilidad de los sulfatos alcalinotérreos aumenta en ácido etilén-diamino-tetraacético (EDTA ó Y⁴⁻), ya que disminuye la estabilidad de los complejos. El sulfato de calcio es soluble en agua y más en ácido etilén-diamino-tetraacético; el sulfato de estroncio puede solubilizarse en un intervalo de pH entre 5 y 6, mientras que el sulfato de bario necesita un pH igual a 10 para su solubilización. (Burriel, Arribas, Lucena, & Hernández, 1994). En la tabla 1 se muestra un resumen de las propiedades de los sulfatos alcalinotérreos.

Tabla 1. Propiedades de los sulfatos alcalinotérreos

Mineral	Fórmula química	Solubilidad	pKs	pKf (EDTA)
Barita (sulfato de bario)	BaSO ₄	Insoluble en ácidos. La solubilidad aumenta si aumenta la salinidad en un rango de temperatura de 0 a 300 °C	9.95	7.8
Celestina (sulfato de estroncio)	SrSO ₄	Ligeramente soluble en ácidos concentrados calientes. Máxima solubilidad en agua es a los 20 °C	6.5	8.6
Yeso (sulfato de calcio bihidrato)	CaSO ₄ .2H ₂ O	Soluble en ácido clorhídrico.	4.15	10.65
Anhidrita (sulfato de calcio)	CaSO ₄	Poco soluble en ácido clorhídrico diluido.		

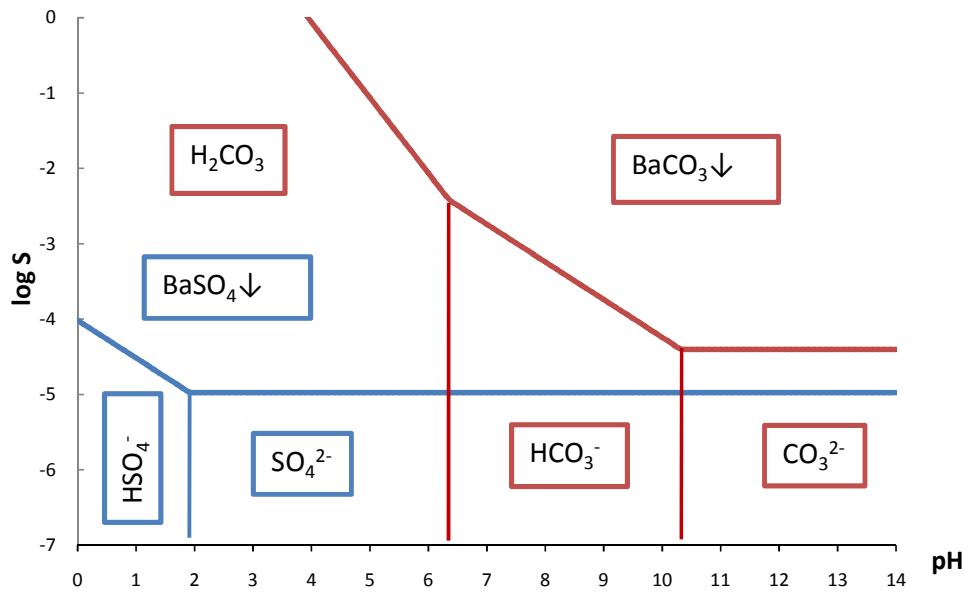


Figura 1. Solubilidad de carbonato de bario y sulfato de bario en función del pH^A

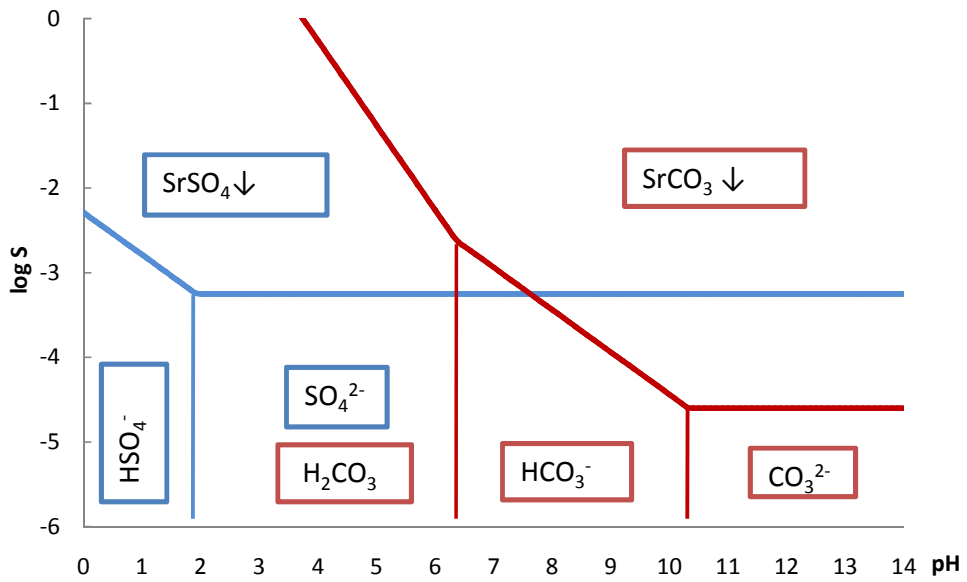


Figura 2. Solubilidad de carbonato de estroncio y sulfato de estroncio en función del pH

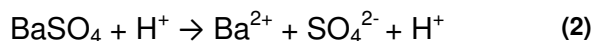
^A Ver anexo 7.1 para el cálculo del diagrama

2.2 Métodos para la disolución de minerales sulfatados

Los métodos para medir las concentraciones e isotopías de los elementos en muestras minerales consisten en un proceso de extracción o de fusión, seguido por el análisis de la digestión. A continuación se explican estos métodos.

2.2.1 Disolución ácida

Estos métodos han sido utilizados tradicionalmente para analizar muestras de suelo. Sin embargo, al no obtenerse una disolución total, son a menudo inadecuados para cuantificar el total de bario o estroncio que contiene la barita o para realizar análisis de isótopos estables (Breit, Simmons, & Goldhaber, 1985), ya que están limitados por la solubilidad del sulfato de bario en el ácido. La reacción que ocurre es la siguiente:



Para disolver la barita, generalmente se emplea un ácido fuerte o una mezcla de ácidos fuertes en una relación de 5 partes de ácido por una parte en peso de muestra y en ocasiones en una relación 20:1, respectivamente. Los ácidos empleados usualmente son el ácido clorhídrico, nítrico, fluorhídrico, perclórico entre otros. (Kesler, L.M, & Ruiz, 1988)

2.2.2 Formación de complejos con agentes quelantes

Este método ha sido ampliamente estudiado y aplicado para la industria del petróleo, debido a que el sulfato de bario precipita durante la recuperación del petróleo. Lo anterior ocurre cuando se inyecta agua de mar rica en sulfatos (SO_4^{2-}) a los estratos salinos del petróleo, los cuales están enriquecidos en calcio, estroncio y bario. Este problema bloquea la tubería y afecta la permeabilidad y porosidad del reservorio.

Un agente quelante tiene la propiedad de combinarse con iones metálicos mono y polivalentes en solución acuosa para formar complejos coordinados cíclicos (no iónicos), solubles en agua. Por lo tanto, al agregar un agente

quelante a la barita se forma un complejo con el catión metálico bario de cuatro enlaces covalentes coordinados, que facilita la disolución del sulfato de bario.

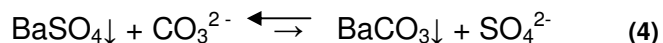


L^{m-} = agente quelante

Los diferentes métodos que emplean agentes quelantes básicamente consisten en disolver a altas temperaturas la barita en una disolución básica, con valores de pH en el rango de 10 a 12, y agregar el correspondiente quelante. Algunos ejemplos de agentes quelantes son: ácido etilén-diamino-tetraacético (EDTA); ácido dietilén-diamino-pentaacético (DTPA); ácido trietilén-tetraamino-hexaacético (TTHA), ácido etilén-glicol-bis(β -aminoetil)-tetraacético (EGTA) ó ácido 1,2-trans-ciclohexano-diamino-tetraacético (CDTA), entre otros (Sharp & Knevel, 1971; Sen Gupta, 1991), sin embargo, considerando la eficiencia de estos quelantes y el factor económico, tanto el ácido etilén-diamino-tetraacético como el ácido dietilén-diamino-pentaacético son los más empleados (de Wolf, Huybens, van Ginkel, & Geerts, 2007).

2.2.3 Intercambio iónico con carbonato de sodio

El método consiste en convertir el sulfato de bario en carbonato de bario, siendo este último más soluble en medio ácido.



Los valores de las constantes de solubilidad son: $K_{s(\text{BaSO}_4)} = 10^{-10}$ y $K_{s(\text{BaCO}_3)} = 10^{-8}$. Para precipitar el bario como carbonato, se considera que:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{s\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{Ec. 1}$$

Por otro lado, la concentración de iones bario en el sulfato de bario es:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{s\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{Ec. 2}$$

Se igualan las ecuaciones 1 y 2:

$$\frac{K_{S_{BaCO_3}}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{S_{BaSO_4}}}{[SO_4^{2-}]} \quad \text{Ec.3}$$

Se despeja y se sustituyen los valores de Ks:

$$\frac{CO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = \frac{K_{S_{BaCO_3}}}{K_{S_{BaSO_4}}} = \frac{10^{-8}}{10^{-10}} = 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Este valor obtenido significa que para convertir el sulfato de bario en carbonato de bario, la concentración de los iones carbonato debe ser al menos cien veces mayor que la de los iones sulfato (Araneo, 1981).

Para aquellas muestras que contienen cantidades de estroncio mayores a 1000 mg kg⁻¹, la relación de barita con carbonato de sodio, puede efectuarse en una relación 1:10 en peso. El intercambio iónico debe realizarse en medio acuoso con calentamiento (Breit, Simmons, & Goldhaber, 1985; Martin, Macdougall, Herbert, A., & KASTNER, 1995).

2.2.4 Métodos de fusión

Este método es de uso común en los análisis mineralógicos. La técnica se basa en fundir la muestra mezclada con un fundente, a alta temperatura (1000 a 1200 °C) en un crisol. En general el fundente es alcalino a fin de reducir al mínimo la pérdida por volatilización de gases ácidos, como ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de azufre (SO₂).

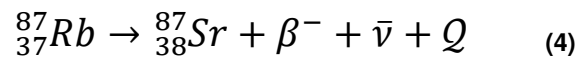
Los fundentes de uso común son el carbonato de sodio (Na₂CO₃), carbonato de potasio (K₂CO₃), bórax (Na₂B₄O₇), tetraborato de litio (Li₂B₄O₇), y metaborato de litio (LiBO₂).

La masa fundida del mineral debe disolverse posteriormente en ácido clorhídrico. (Barbieri, Masi, & Tolomeo, 1982; Lange, Chaudhuri, & N., 1983). Los métodos con carbonato de sodio y metaborato de litio anteriores tienen la desventaja de que durante la fusión, un porcentaje de sulfato es volatilizado, eliminando así la posibilidad de realizar análisis de azufre isotópico (Breit, Simmons, & Goldhaber, 1985).

2.3 Determinación y aplicación de estroncio isotópico ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

El estroncio es un elemento abundante en la naturaleza representando una media del 0.034% de todas las rocas ígneas, su distribución está controlada por la capacidad del estroncio para sustituir a los iones de calcio y bario, así como en el grado en el que el feldespato potásico puede capturar al estroncio en lugar de iones de potasio.

Tiene cuatro isótopos naturales estables: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,87%), ^{87}Sr (7,04%) y ^{88}Sr (82,53%). Únicamente el isótopo 87 es radiogénico, producto de la desintegración de rubidio 87. Por tanto, el ^{87}Sr puede tener dos orígenes: el formado durante la síntesis nuclear primordial (junto con los otros tres isótopos estables) y el formado por el decaimiento del rubidio:



Los átomos del elemento padre (Rb), decaen mediante la emisión de una partícula beta cargada negativamente, (β^{-} , negatrón) y un antineutrino ($\bar{\nu}$), que provienen del núcleo atómico; la energía de decaimiento (Q) es la radiación en forma de rayos gama (γ). El decaimiento β negativo puede verse como la transformación de 1 neutrón = 1 protón + 1 electrón (partícula β^{-}). El número atómico del átomo hijo (Sr) se incrementa en uno y el número de neutrones se reduce en uno, quedando el mismo número de masa.

Debido a que la diferencia de masa entre el par de isótopos radiogénico es tan pequeña que no puede ser fraccionado durante procesos de recristalización, es decir, que durante la fusión parcial de un magma, el carácter isotópico será igual al de la región de origen. En consecuencia, la relación de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es una medida de la composición isotópica del estroncio en los líquidos de mineralización.

Las rocas ígneas tienen una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.702 y 0.704, este valor indica que este estroncio es originario del manto; los carbonatos marinos paleozoicos contienen estroncio con relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el rango de 0.707 a 0.709, en estos valores se reflejan las contribuciones de las rocas corticales al estroncio del agua de mar paleozoica. El agua de mar, actualmente, tiene una

relación isotópica de estroncio, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, igual a 0.70915 (Paytan, S., K., & M., 2002). Sin embargo, el análisis petrogenético no es tan sencillo. Deben considerarse las condiciones de donde proviene la roca o mineral a analizar, tomando en cuenta que la gran mayoría de depósitos minerales están ligados a procesos hidrotermales. La fuente, composición y características termodinámicas de un fluido hidrotermal pueden ser bastante variables y dependen en gran medida de las características de su fuente, de la distancia de transporte, su modificación durante éste, y de las propiedades de la roca huésped. Existen diferentes tipos de mineralización:

1) Las mineralizaciones «singenético/diagenéticas» o estratoligadas, donde el sedimento sufrió un cambio químico, físico o biológico al momento de su depósito o durante y después de su litificación. Los granos de los sedimentos, rocas y fósiles pueden ser sustituidos por otros minerales durante la diagénesis.

2) Las mineralizaciones «epigenéticas», que se refieren a cambios en la composición mineral de una roca debido a las influencias externas y se ha introducido con posterioridad a la formación de roca huésped.

Las relaciones isotópicas de estroncio se miden utilizando la espectrometría de masas. La concentración de estroncio en rocas y minerales puede medirse de muchas maneras, como el método gravimétrico y el método espectroscópico. Más recientemente se ha usado la espectrometría de fluorescencia con rayos X y la dilución isotópica, esta última es la más sensible y precisa de las técnicas disponibles, ya que está completamente libre de interferencia de otros elementos. Para determinar la concentración de un elemento por dilución isotópica, en general debe presentar dos isótopos estables (Faure, 1986).

2.3.1 Dilución isotópica

La dilución isotópica es una técnica analítica utilizada para conocer la concentración de un elemento en una muestra. Este método se basa en la determinación de la composición isotópica del estroncio en una mezcla de *trazador* con el estroncio proveniente de la muestra, el cual ya ha sido previamente separado. El trazador es una disolución (líquida o gaseosa) que contiene una concentración conocida de un elemento en particular, del cual su

composición isotópica fue cambiada por enriquecimiento de uno de sus isótopos, haciéndolo casi monoisotópico. El trazador empleado para conocer concentraciones de estroncio está enriquecido con ^{84}Sr , ya que cumple con los siguientes requisitos: 1) no es radiogénico; 2) no es radiactivo; 3) no es el más abundante; 4) no tiene isóbaros y 5) no es el isótopo de referencia. El trazador se prepara en forma de disolución, cuya concentración y composición isotópica se verifican por separado.

La muestra a analizar contiene una concentración desconocida de estroncio, sin embargo se conoce su composición isotópica. Entonces, una cantidad conocida, en peso o volumen, de la muestra en disolución es mezclada, hasta lograr la completa homogenización, con una cantidad conocida del trazador. La composición isotópica de la mezcla puede ser usada para calcular la cantidad de estroncio en la muestra. La mezcla del estroncio de la muestra y el del trazador es analizada en un espectrómetro de masas para determinar la proporción isotópica. El resultado, expresado en términos de la abundancia de dos isótopos, es usado para calcular la concentración de elemento en cuestión de la disolución muestra:

$$N = S \left[\frac{Ab_S^A - R_m Ab_S^B}{R_m Ab_N^B - Ab_N^A} \right] \quad \text{Ec. 5}$$

Donde: N = concentración del estroncio en la muestra (mg kg^{-1})

S = cantidad del trazador añadido (g)

Ab_S = abundancia de los isótopos ^{84}Sr (A) y ^{86}Sr (B) en el trazador

Ab_N = abundancia de los isótopos ^{84}Sr (A) y ^{86}Sr (B) en la muestra

R_m = relación isotópica $^{84}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ de la mezcla trazador-muestra

Una gran ventaja de este método es que el análisis está libre de la influencia de otros elementos, ya que los elementos que pueden interferir son removidos químicamente en las columnas de intercambio iónico. Las desventajas es que el método consume demasiado tiempo, y que las características isotópicas, así como la concentración del trazador deben medirse mediante espectrometría de masas, tomando un promedio de varias corridas. No existen estándares de concentraciones ni estándares isotópicos de barita que puedan usarse de referencia, por tal motivo se emplean muestras naturales para los experimentos, por duplicado y a veces por triplicado.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el tratamiento de limpieza que requiere una muestra mineral, se explican las diferentes metodologías para solubilizar minerales sulfatados de barita, con el fin de medir posteriormente su relación isotópica de estroncio. Finalmente se describe el procedimiento para obtener la isotopía de estroncio.

Para las pruebas de solubilidad se requirió una gran cantidad de barita, por lo que se utilizó una muestra de este mineral perteneciente a la mina Gavilán, denominada GAV, de la cual se tenían grandes cantidades y no tiene ningún interés geológico. La relación isotópica de estroncio únicamente se midió a aquella muestra de la cual se tiene un interés petrogenético: WAG-E2, proveniente de una cuenca sedimentaria del alto Golfo de California.

La parte de disolución mineral se realizó en el laboratorio 3-D del edificio A de la Facultad de Química. Las mediciones de concentración de estroncio mediante absorción atómica se realizaron en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica.

3.1 Descripción de las muestras

Se tienen dos muestras del mineral de barita. La muestra WAG-E2 proviene de la Cuenca de Wagner en el alto Golfo de California. Esta muestra fue colectada en zonas de descarga hidrotermal submarina. La segunda corresponde a una veta mineralizada de manganeso de la mina Gavilán, de la península de Bahía Concepción, Baja California Sur. En la tabla 2 se describen los nombres de cada muestra, así como su ubicación.

Tabla 1. Descripción de las muestras

No.	MINERAL/ROCA	LUGAR	MUESTRA	UBICACIÓN	
1	BARITA	Wagner	WAG-E2	31°02'34.7" N	114°04'962" W
2		Mina Gavilán	GAV	29°73'25.3" N	104°20'95.2" W

Después de seleccionar el mejor método de disolución, el cual fue probado con la muestra GAV, se procedió a disolver la muestra de la cuenca Wagner. Finalmente, se determinó el estroncio isotópico a esta última muestra.

3.2 Purificación de barita

Para cuantificar la cantidad de estroncio contenido en la barita, se deben eliminar los minerales que estén incrustados o asociados a ésta, pues son fuentes contaminantes de estroncio.

Las muestras GAV se purificaron utilizando agua destilada y ácido clorhídrico de grado analítico, debido a que el único interés era cuantificar los métodos de disolución y hacer un seguimiento relativo de la cantidad de estroncio que se recupera con cada método. Siempre se trabajó con blancos de reactivos para identificar fuentes de contaminación.

Para las muestras de las que se requiere obtener la isotopía de estroncio, es importante evitar añadir cantidades de este mismo elemento que puedan contaminar la muestra. Los reactivos utilizados deben ser de alta calidad, o en caso contrario pasar por un tratamiento de purificación como destilación para ácidos y desionización para el agua. En este caso particular la muestra WAG-E2 se trató con ácido clorhídrico bidestilado y agua desionizada de alto grado de pureza o Milli-Q (resistividad mayor a 18 miliSiemens).

A continuación se enumeran los pasos que se siguieron para dicha purificación:

1. Se pesaron 500 mg de la muestra de un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm. Se añadieron 35 mL de ácido clorhídrico (HCl) 6N y se dejaron reaccionar por 4 horas a temperatura ambiente con el fin de remover carbonatos y minerales de apatita.
2. Se filtró por gravedad, se lavó con HCl 1N y se enjuagó con agua desionizada, calidad Milli-Q (H₂O Milli-Q). El sólido se recuperó y el filtrado se etiquetó como "Fracción 1".
3. El sólido fue secado en una parrilla de calentamiento y se molió con un mortero ágata hasta obtener un tamaño de partícula menor o igual a 0.2 mm.

4. Se hicieron reaccionar 100 mg de la muestra anterior con 25 mL de HCl 2N, se calentó suavemente en una parrilla por 30 minutos con la finalidad de remover carbonatos formados al interior del mineral que no fueron expuestos en el primer tratamiento de ácido.
5. Se filtró y se enjuagó completamente con H₂O Milli-Q. Se recuperó el sólido y el filtrado se etiquetó como "Fracción 2".
6. La muestra se purificó por triplicado para obtener un valor estadístico de las impurezas contenidas en la barita.

Las fracciones 1 y 2 se analizaron por *espectroscopia de absorción atómica* (EAA) para cuantificar la cantidad de estroncio contenida en los minerales accesorios, este procedimiento se realizó por triplicado para las muestras GAV y WAG-E2. El agua y el ácido también se analizaron a manera de blanco.

Los análisis para barita por EAA mostraron que la cantidad de contaminante de estroncio en el exterior, respecto al total durante el procedimiento de purificación, es del 10%, y este porcentaje puede eliminarse en el segundo tratamiento con ácido clorhídrico, luego de la molienda. Por esta razón la purificación se realizó a partir del paso 3 para los siguientes tratamientos de las muestras GAV y WAG-E2.

3.3 Métodos de disolución de barita

La muestra purificada de barita GAV fue sometida a diferentes tratamientos de disolución para elegir un método analítico óptimo que nos permitiera cuantificar el estroncio del mineral. Cada método se realizó por triplicado tanto en la muestra de barita purificada como se menciona en el apartado 3.2. Adicionalmente se trabajó con una muestra de GAV pero sin haber pasado por el proceso de purificación, con el fin de conocer la cantidad de estroncio contaminante. Los reactivos empleados para cada método fueron de grado analítico y agua desionizada, con una calidad Milli-Q. Durante todo el método se realizaron blancos para identificar una posible contaminación por reactivos.

3.3.1. Disolución ácida con ácido nítrico (HNO₃)

1. Se añadieron 30 mg de la muestra a 20 mL de HNO₃ al 50%.

2. Se dejó a ebullición durante 1 hora tapando el matraz con un vidrio de reloj.
3. Se filtró y se recuperaron el sólido y el filtrado.
4. Se secó y pesó el sólido para obtener el rendimiento.
5. Se midió la cantidad de estroncio (Sr) disuelto en el filtrado por el método de EAA.

3.3.2. Disolución ácida con ácido perclórico (HClO_4) (modificado de (Lange, Chaudhuri, & N., 1983)).

1. Se pesaron 30 mg de la muestra y se adicionaron 10 mL de HClO_4 R.A. (pureza 70% m/v).
2. Se calentó en una parrilla hasta ebullición, observándose una disolución parcial de la muestra.
3. Se mantuvo el calentamiento hasta evaporar completamente el ácido y se recuperó el sólido.
4. Se redisolvió el residuo en 20 mL de HCl 2N.
5. Se filtró y se recuperaron el sólido y el filtrado.
6. Se secó y pesó el sólido para obtener el rendimiento.
7. Se midió la cantidad de Sr disuelto en el filtrado por el método de EAA.

3.3.3. Disolución por formación de complejo con sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético (Na_2EDTA), método I (modificado de (Sharp & Knevel, 1971)).

1. Se preparó una disolución 0.05M de Na_2EDTA con un valor de $\text{pH}=10$, usando una disolución amortiguadora amonio/amoniaco ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)^A.
2. Se agregaron 100 mL de la disolución anterior a 30 mg de la muestra.
3. Se calentó hasta ebullición durante 30 minutos en una parrilla y manteniendo constante el volumen de líquido con H_2O Milli-Q.
4. Se filtró por gravedad y se recuperaron el sólido y el filtrado.
5. Se secó y pesó el sólido para obtener el rendimiento.
6. Se midió la cantidad de Sr disuelto en el filtrado por el método de EAA.

^A Ver anexo: Cálculos para preparar el amortiguador

3.3.4. Disolución por formación de complejo con sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético, método II (modificado de (Sen Gupta, 1991)).

Los métodos I y II para disolver el mineral con la sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético emplean los mismos reactivos, la diferencia radica en que el método II lleva el doble de concentración de la disolución de ácido etilén-diamino-tetraacético disódico, y el tiempo de calentamiento es 8 veces mayor:

1. Se preparó una disolución 0.1M de Na_2EDTA con un valor de $\text{pH}=10$, usando una disolución amortiguadora $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.^B
2. Se disolvieron 30 mg de la muestra en 20 mL de la disolución preparada.
3. Se calentó a 80°C en una parrilla por 4 horas, manteniendo el volumen de líquido con la disolución amortiguadora.
4. Se adicionó la disolución amortiguadora hasta llegar a un volumen de 100 mL, se continuó el calentamiento hasta llegar a un volumen de 20 mL.
5. Se filtró por gravedad y se recuperaron el sólido y el filtrado.
6. Se secó y pesó el sólido para obtener el rendimiento.
7. Se midió la cantidad de Sr disuelto en el filtrado por el método de EAA.

3.3.5. Disolución por intercambio iónico con carbonato de sodio (Na_2CO_3) (Breit, Simmons, & Goldhaber, 1985)

1. Se disolvieron en 10 mL de H_2O Milli-Q, 30 mg de la muestra más 0.3 g de Na_2CO_3 grado R.A.
2. Se calentó por un periodo de 4 horas a 95°C
3. Se filtró y redisolvió el sólido en 10 mL de HCl 2N. Se midió la cantidad de Sr en la disolución por el método de EAA.
4. Se cuantificó el sólido no disuelto para obtener el rendimiento.

3.4 Determinación del estroncio disuelto

Para cada uno de los métodos de disolución de barita se obtuvo la cantidad de mineral disuelto por diferencia de masas, es decir, el peso de barita inicial menos el peso del residuo seco que no se disolvió. Conociendo el peso de barita disuelta y el volumen de disolución para cada caso, se cuantifica la

cantidad de estroncio que se puede recuperar con cada método por EAA. Las muestras se analizaron en un equipo PERKIN-ELMER modelo 2380. Las condiciones del equipo se presentan en la tabla 3.

Tabla 2. Parámetros de trabajo del espectrómetro de absorción atómica de flama para la determinación de estroncio

Energía de lámpara	23mA
Tipo de flama	Roja
Gases	40 acetileno y 27 óxido nitroso
Slit	0.7 nm
Longitud de onda (λ)	461.1 nm
Concentraciones para la curva de calibración	1, 3 y 6 mg/L

3.5 Tratamiento químico

Los procedimientos que a continuación se describen se llevaron a cabo en el *Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS)*, del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Las muestras de las que se obtuvo la relación isotópica de estroncio se disolvieron por intercambio iónico, ya que fue este método el que presentó mayor solubilización del mineral y es el que mejor se adapta a las condiciones requeridas para el análisis isotópico, tal como estar en una matriz de pH ácido. Para evitar contaminantes se utilizó carbonato de sodio ultra puro (99.9%). El agua se desionizó, obteniendo una calidad Milli-Q, y los ácidos empleados se bidestilaron. Ambos procesos se efectuaron en el LUGIS.

La disolución de la barita WAG-E2, por intercambio iónico, se realizó por cuadruplicado: 1_{WAG-E2} ; 2_{WAG-E2} ; 3_{WAG-E2} y 4_{WAG-E2} . Es necesario un blanco para corregir, al final del procedimiento, posibles contaminantes añadidos durante el proceso ($5_{blancoWAG-E2}$).

3.5.1. Disolución por intercambio iónico

1. En un vaso de teflón, se hicieron reaccionar 5 mg del mineral purificado y molido en un mortero ágata, con 50 mg de Na_2CO_3 en 1 mL de H_2O Milli-Q.
2. Se cubrió el vaso y se calentó a una temperatura de 95°C por 4 horas, revisando periódicamente que la cantidad de agua permaneciera constante.
3. El residuo sólido y la disolución se separaron por decantación, lavando abundantemente con H_2O Milli-Q para remover el sodio y el sulfato. Se recuperó el filtrado, se etiquetó como "Fracción 3" y se analizó la cantidad de Sr por EAA.
4. Los cationes Ba^{2+} y Sr^{2+} quedan contenidos en la fase sólida como carbonatos, estos se disolvieron en 5 mL HCl 2N, gota a gota.
5. Se filtró por gravedad usando tela antiadherente, ya que el papel filtro puede contener importantes cantidades de Sr.
6. El filtrado se colectó en un vaso de teflón lavado previamente con HCl y pesado.
7. El residuo insoluble obtenido, luego del lavado, se secó y pesó para calcular el rendimiento de la disolución. Se ha demostrado con rayos X que este sólido corresponde a cuarzo y minoritariamente zirconio (Breit, Simmons, & Goldhaber, 1985).

Para hacer más sencillo el entendimiento se anexa un diagrama de flujo del procedimiento para la barita y los pasos donde se realiza la cuantificación de estroncio a lo largo del mismo (Fig. 3). Se calculó el coeficiente de variabilidad para conocer la reproducibilidad durante el procedimiento.

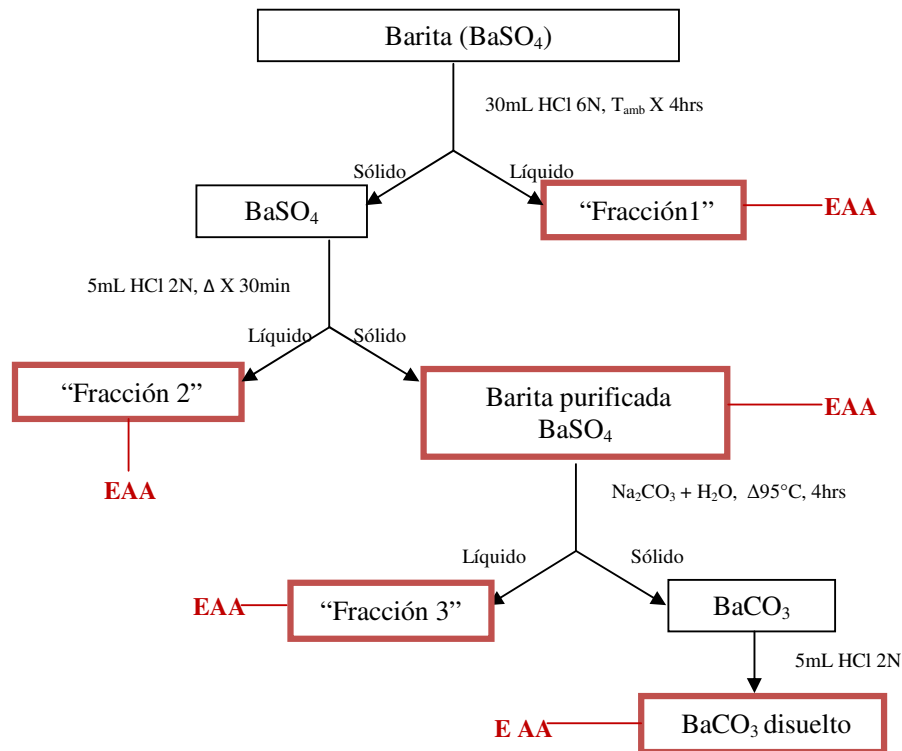


Figura 1. Seguimiento de la cantidad de estroncio recuperada en el método de intercambio iónico, utilizando espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación.

3.5.2. Pesado y trazador

El método de dilución isotópica empleado para calcular la concentración de estroncio, requiere la adición de un trazador isotópico de estroncio ^{84}Sr a la muestra. A los filtrados obtenidos del tratamiento anterior de las muestras $1_{\text{WAG-E2}}$, $2_{\text{WAG-E2}}$ y $3_{\text{WAG-E2}}$ se les agregó el trazador.

1. Se pesó tanto la muestra contenida en el vaso de teflón, como el recipiente que contiene el trazador de ^{84}Sr , el cual se encuentra en estado líquido.
2. Se añadieron 2 gotas del trazador ^{84}Sr al filtrado.
3. Se pesó nuevamente el vaso de teflón y por diferencia de peso se calculó la cantidad añadida de trazador. Se rectificó esta cantidad pesando el recipiente que contiene el trazador.
4. Se calentaron con lámparas las muestras con trazador y se llevaron a sequedad. La muestra sin trazador y el blanco también se llevaron a sequedad.

3.5.3. Separación de estroncio

Se separó el estroncio utilizando columnas de intercambio catiónico, con una resina para estroncio, cuyo tamaño de partícula es de 50-100 μm : Sr Resin SPS, marca *Eichrom Technologies Inc.*

El agua empleada es desionizada, calidad Milli-Q; el ácido nítrico (HNO_3) R.A. (pureza de 70%) se bidestiló en el LUGIS. Posteriormente el ácido se diluyó para obtener tres diferentes concentraciones: 8N, 3N y 0.3N.

Las cuatro muestras y el blanco ($1_{\text{WAG-E2}}$; $2_{\text{WAG-E2}}$; $3_{\text{WAG-E2}}$, $4_{\text{WAG-E2}}$ y $5_{\text{blancoWAG-E2}}$), fueron digeridos en 1 mL de HNO_3 8N, se calentaron a 80 °C en un horno por media hora perfectamente tapados, luego se dejaron enfriar.

1. Se mezcló la resina con H_2O Milli-Q y se introdujo en columnas de teflón de 2.3 cm de altura.
2. Se limpió la resina de forma consecutiva con los siguientes disolventes:
 - ~3 mL H_2O Milli-Q.
 - ~1.5 mL HNO_3 3N.
 - ~3 mL H_2O Milli-Q.
3. Se acondicionó la resina adicionando: ~1.5 mL HNO_3 8N.
4. Se cargó 1 mL de la muestra ya digerida.
5. Posteriormente se adicionaron los siguientes disolventes en el orden:
 - 0.6 mL HNO_3 8N
 - 2.5 mL HNO_3 3N
 - 0.3 mL HNO_3 0.3N

Esta operación se realizó para separar todos los elementos mayores, menores y traza.

6. Para coleccionar el estroncio se agregaron 3 mL H_2O Milli-Q y la fracción se colectó en un vaso de teflón de 3 mL lavado previamente con HNO_3 8N.
7. Finalmente se evaporó a sequedad y el vaso de teflón se tapó perfectamente para evitar que se contaminara.

NOTA: Cada adición debe drenar completamente antes de agregar el siguiente disolvente.

3.5.4. Medición de estroncio por espectrometría de masas.

El análisis de isotopía de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) se realizó en un espectrómetro de masas con fuente iónica térmica marca FINNIGAN MAT 262 (Fig. 4A) ubicado en el LUGIS. Es necesario limpiar previamente el material donde se colocan las muestras con óxido de aluminio (Al_2O_3), etanol (EtOH) y H_2O Milli-Q. Se secaron perfectamente en un horno y se colocaron sobre el porta-filamentos un filamento de renio (Re), previamente desgasificado. (Fig. 4B)

La concentración aproximada de estroncio contenido en el vaso de teflón corresponde al producto del peso de mineral disuelto, en gramos, multiplicado por la concentración de estroncio en gramos totales del mineral ($\mu\text{gSr g}^{-1}$, gSr kg^{-1} ó ppm), obtenidos por análisis previos de fluorescencia de rayos-X o absorción atómica. Basado en ese valor, se diluye el estroncio en HCl 2N hasta obtener una concentración de aproximadamente $150 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$. Las muestras se cargaron como cloruros y se midieron como iones metálicos.

1. Se cargaron $2 \mu\text{L}$ de la muestra sobre un filamento de Re y se evaporó todo el disolvente aplicando una intensidad de corriente de 5 amperes durante 5 segundos.

2. Los porta-filamentos se colocaron sobre un magazín (Fig. 4C) que se inserta en la cámara de la fuente del espectrómetro de masas, de tal manera que de un lado quede un filamento de ionización, sin muestra y desgasificado, y del otro lado el filamento de evaporación, el cual contiene la muestra (Fig. 4D). El magazín se introduce a una cámara de vacío.

3. Se debe producir un vacío de 10^{-8} torr, se calienta la muestra en intervalos de 5 y 10 minutos, se enfoca la señal y se mantiene estable el voltaje para comenzar la adquisición de los datos. Se requiere un programa de cómputo en lenguaje Visual Basic que recibe las señales en forma de diferencias de potencial. Se analizaron 60 relaciones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por cada muestra, 10 mediciones por masa, cada una de 16 segundos, en 6 bloques.

4. Se calculó con el programa el promedio y la desviación estándar (sd) de las 60 mediciones. Se desecharon las medidas que se salen del valor de $\pm 1\text{sd}$ y con las restantes se calcula un segundo promedio con su respectiva sd. Con

estos datos calcular la concentración de estroncio de las muestras si es que se les añadió trazador.

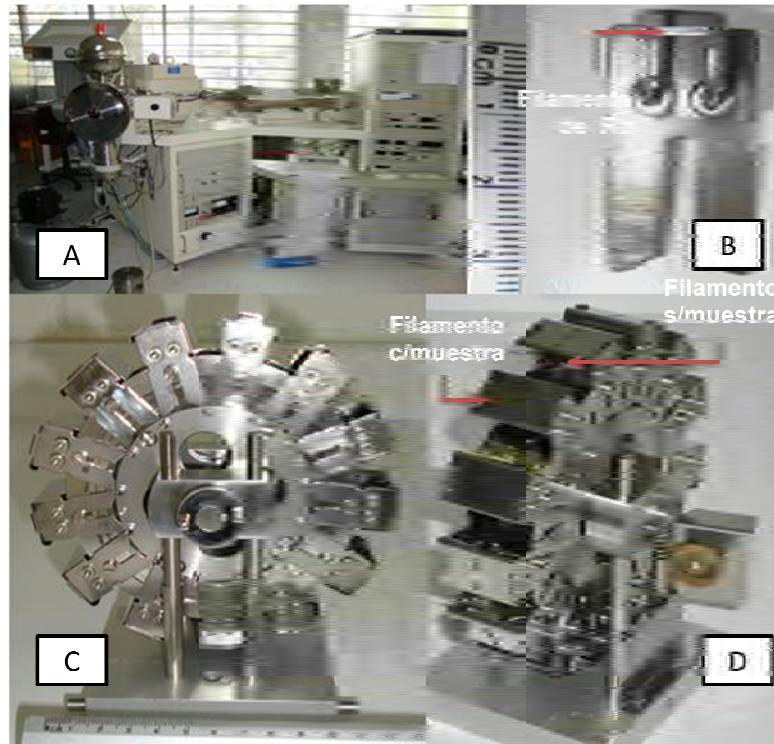


Figura 2. A) Espectrómetro de masas de ionización térmica B) Porta-filamento con filamento de renio (Re). C) Magazin. D) Los filamentos de Re de ionización que no contienen muestra se colocan del lado derecho, y los filamentos de evaporación con la muestra del lado izquierdo.

3.6 Rendimiento del procedimiento

A las cuatro muestras, 1_{WAG-E2} ; 2_{WAG-E2} ; 3_{WAG-E2} y 4_{WAG-E2} , a las que se les midió la relación isotópica de estroncio, se les calculó la desviación estándar para conocer su repetibilidad y confiabilidad. Para el caso de las tres muestras con trazador, 1_{WAG-E2} ; 2_{WAG-E2} y 3_{WAG-E2} , se calculó la concentración de estroncio utilizando el método de *dilución isotópica*.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Contaminantes de la barita

Con el fin de cuantificar las fuentes contaminantes de estroncio en la barita GAV durante su limpieza, se recuperaron las fracciones 1 y 2, correspondientes al lavado del mineral con diámetro de partícula de 2 mm y 0.2 mm respectivamente. El análisis se realizó por EAA a cada una de las fracciones y también a los blancos de reactivo.

La tabla 4 muestra los resultados obtenidos para ambas fracciones, los valores obtenidos por EAA están dados en mg L^{-1} , la concentración de elementos en rocas y minerales se maneja en mg kg^{-1} . En la ecuación 6 se describe la conversión para la muestra 1.GAV, de la fracción 2:

$$\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} = \frac{5.08\text{mgSr}}{\text{L disoln.}} \times \frac{0.025\text{L disoln.}}{0.109\text{g Barita}} \times \frac{1000\text{g Barita}}{1\text{kg Barita}} = \frac{1161\text{mgSr}}{\text{kg}_{\text{Barita}}} \quad \text{Ec. 6}$$

Tabla 1. Contaminantes de estroncio de muestras

No. De muestra	Fracción 1				Fracción 2				Blancos
	Lectura (mg L^{-1})	Barita (g)	Vol. (L)	mg L^{-1}	Lectura (mg kg^{-1})	Barita (g)	Vol. (L)	mg kg^{-1}	mg L^{-1}
1. GAV	n.d.*	0.508	0.035	<5	5.08	0.109	0.025	1161	HCl: <5
2. GAV	n.d.	0.510	0.035	<5	5.65	0.101	0.025	1402	
3. GAV	n.d.	0.517	0.035	<5	4.86	0.100	0.025	1211	H₂O: <5

*n.d.= no detectable; Límite de detección = 5 mgL^{-1} ; n=1

Las impurezas de estroncio en la fracción 1 no fueron detectables, lo que significa que son menores a 5 mg kg^{-1} . En el caso de la fracción 2 el promedio de las impurezas de estroncio es de $1258 \text{ mg kg}^{-1} \pm 127$. Los blancos no tienen cantidades significativas de estroncio que puedan interferir con el análisis.

De lo anterior se observa que los minerales secundarios, que representan una fuente contaminante de estroncio, en su mayoría se encuentran en el interior del mineral.

4.2 Rendimiento de los métodos de disolución de barita

En las tablas 5 y 6 se muestran los promedios de mg disueltos y el porcentaje disuelto que éste representa; el estroncio detectado por EAA con su respectiva desviación estándar, y por último el coeficiente de variación de los 5 métodos para el mineral de barita GAV impuro y para la barita GAV pura respectivamente.

Tabla 2. Comparación de los gramos disueltos y el estroncio detectado, por espectroscopia de absorción atómica, de los métodos de disolución para la barita GAV impura

Método	Barita GAV impura				
	mg disueltos	% g disueltos	Sr (mg kg ⁻¹)	sd*	C.V.**
(A) HNO ₃	10	33%	11,513	1,112	0.097
(B) HClO ₄	20	67%	14,504	455	0.031
(C) Na ₂ EDTA (30 min)	0.3	1%	<5	-	-
(D) Na ₂ EDTA (4hrs)	12	40%	12,381	1,564	0.126
(E) Na ₂ CO ₃	17.8	59%	12,259	1,411	0.115

*sd = desviación estándar muestral, **C.V.= coeficiente de variación; n = 3

Tabla 3. Comparación de los gramos disueltos y el estroncio detectado, por espectroscopia de absorción atómica, de los métodos de disolución para la barita GAV pura

Método	Barita GAV pura				
	mg disueltos	% g disueltos	Sr (mg kg ⁻¹)	sd*	C.V.**
(A) HNO ₃	10	33%	5,470	344	0.063
(B) HClO ₄	20	67%	8,526	417	0.049
(C) Na ₂ EDTA (30 min)	0.3	1%	<5	-	-
(D) Na ₂ EDTA (4hrs)	12	40%	5,098	165	0.032
(E) Na ₂ CO ₃	10.3	34%	5,575	137	0.025

n = 1, *sd = desviación estándar, **C.V.= coeficiente de variación; n=3

En la figura 5 se muestra el porcentaje de barita que logró disolverse con los cinco métodos distintos.

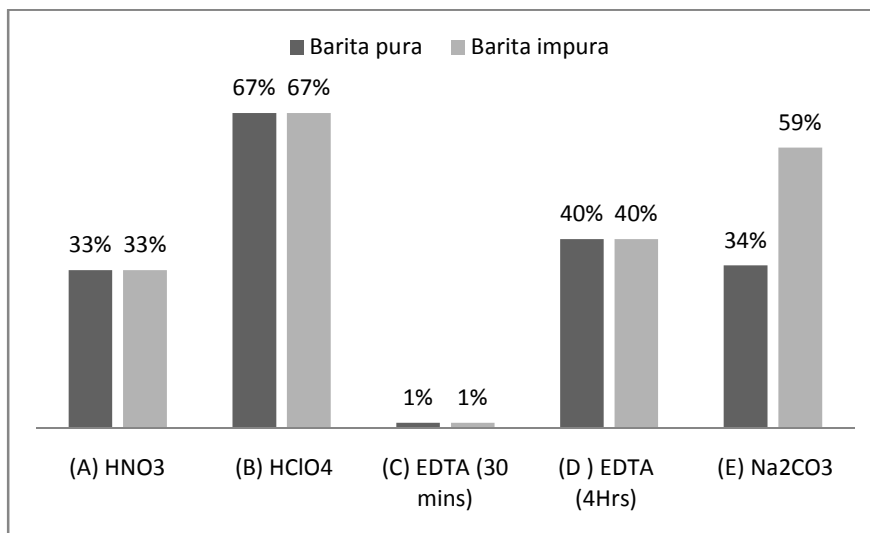


Figura 1. Porcentaje de barita disuelta por 5 métodos distintos

En la figura 5 se observa que el método A resultó efectivo sólo en una tercera parte del peso total de la barita. El método B, fue con el que se disolvió mejor el mineral de barita, obteniéndose un rendimiento del 67% tanto para el mineral puro como para el impuro. Sin embargo, el ácido perclórico es un ácido inestable a temperatura ambiente, y explosivo bajo calentamiento, lo cual dificulta su manipulación así como su obtención en el mercado (CAS No. 7601-90-3). La desventaja de utilizar este ácido con la barita es, que esta última contiene grandes cantidades de estroncio y si durante el calentamiento se llega a proyectar la disolución, incluso en pequeñas dimensiones, se pueden contaminar con este metal muestras de rocas con bajas concentraciones de estroncio.

En los métodos C y D se utiliza la sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético, la variación entre ellos fue el tiempo de reacción, 30 minutos para el primero y 4 horas para el segundo, obteniendo un porcentaje de disolución de 1% y 40% respectivamente. Esto lleva a la conclusión de que a mayor tiempo, mayor disolución. Sin embargo se repitió el experimento aumentando el tiempo, dejando la reacción por varios días y hasta una semana, y se observa que luego de 4 horas la disolución de barita no aumenta.

Por otro lado, aunque el método D tuvo relativamente buenos rendimientos de disolución, no se pudo utilizar como alternativa para la extracción de estroncio, debido a que las columnas de separación, con las que cuenta el

LUGIS, trabajan con eluyentes ácidos y la introducción de la barita disuelta en medio básico produciría nuevamente su precipitación y la de otras sales.

El método E se basa en un intercambio iónico en el que la reacción se desplaza hacia los reactivos (reacción 4, sección 2.2.3), es decir, tiende a formarse el sulfato de bario. Por ello fue necesario agregar un excedente de carbonato, sin embargo, no se logró la disolución total para la barita. Cabe destacar que hubo una mayor disolución de la barita impura (59%) que para la pura (34%), este fenómeno probablemente se deba a que los minerales contaminantes son carbonatos, y al estar en medio acuoso se ionizan, favoreciendo así el intercambio iónico con el sulfato proveniente de la barita.

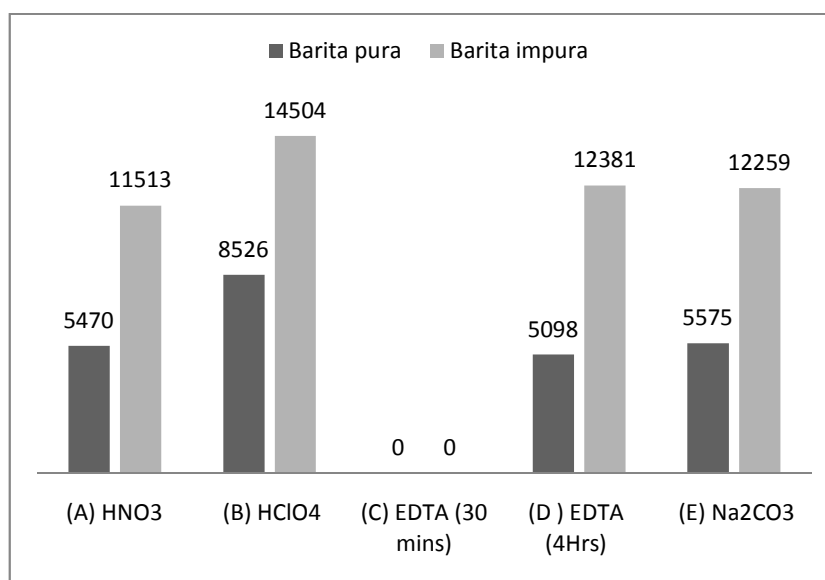


Figura 2. Concentración (mg kg⁻¹) del estroncio extraído durante las disoluciones.

La figura 6 muestra la cantidad de estroncio, en mg kg⁻¹, obtenida luego de la disolución de la barita. En el método C no se detectó estroncio debido a que prácticamente no hubo disolución. Los métodos A, D y E tuvieron valores similares. Para la barita pura de 5,000 mg kg⁻¹ aproximadamente donde la desviación estándar, para estos 3 casos, fue menor en el método A; y de 12,000 mg kg⁻¹ para la impura, con una baja desviación estándar en el método E. Se logró una mayor detección de estroncio en B, relacionado directamente con la mayor disolución de la barita con ácido perclórico. Destaca que la desviación estándar para la barita impura es 2 ó 3 veces menor que para los otros métodos, aunque no se cumple esto para la barita pura.

Teniendo los valores de concentración de estroncio tanto en la barita pura como en la impura se puede obtener la cantidad de estroncio proveniente de minerales diferentes a la barita, es decir, minerales contaminantes. En la tabla 7 se muestran los porcentajes del estroncio considerado contaminación, el cual en promedio es del 51.76%. Es un valor extremadamente alto, y nos habla de la importancia de purificar el mineral previo a su tratamiento.

Tabla 4. Porcentaje de estroncio de los minerales secundarios en la barita GAV

Método	(A) HNO ₃	(B) HClO ₄	(C) EDTA (30 min)	(D) EDTA (4Hrs)	(E) Na ₂ CO ₃	promedio
% impurezas	52.49	41.22	-	58.82	54.52	51.76

Todos los métodos, a excepción del C, son reproducibles ya que tienen un coeficiente de variación inferior a 1.

El método más efectivo para la disolución de barita, así como para la extracción de estroncio, es el B, con ácido perclórico, sin embargo por normas de seguridad en el laboratorio LUGIS no se puede utilizar este reactivo en cantidades mayores a medio mililitro. El método D queda descartado en este caso por tratarse de un medio básico. El C no disolvió la barita. Finalmente, entre los métodos A y E se observa que el segundo disolvió la barita en mayor proporción y se detectó una mayor cantidad de estroncio que el primero. Además el método con carbonato de sodio, para la barita pura, tiene una desviación estándar menor que el resto de los métodos. Por estas razones, se eligió tratar los minerales de los cuales se requiere conocer la relación isotópica de estroncio con el método de intercambio iónico con carbonato de sodio.

4.3 Rendimiento de la disolución por intercambio iónico para la barita WAG-E2.

En la tabla 8 se muestran los valores obtenidos por EAA:

Tabla 5. Concentración de estroncio (mg kg^{-1}) de WAG-E2 durante el intercambio iónico

Muestra		Lectura (mg L^{-1})	Vol (L)	Masa Total (g)	mg kg^{-1}	Promedio (mg kg^{-1})
Fracción	1	0.42	0.02	0.256	32.81	37 830 \pm 5 058
	2	1.53	0.018	0.099	278.18	
Blancos	Na_2CO_3	n.d.	0.025	1	< 5	
	HCl	n.d.	0.02	-	< 5	
Barita "WAG-E2"	A	29.8	0.0675	0.0553	36374	
	B	42.58	0.04	0.0506	33660	
	C	45.37	0.05	0.0522	43457	

A diferencia de la muestra GAV, la cantidad de estroncio en la fracción 1 es más significativa, pero en la fracción 2, el estroncio proveniente de minerales contaminantes es mucho menor que en la GAV, por lo que igualmente se decide tratar el mineral a partir de la fracción 2. Los blancos tienen bajas cantidades de estroncio que no alteran los resultados obtenidos.

Las tres disoluciones luego del tratamiento con el carbonato de sodio, presentaron concentraciones de estroncio similares, con un promedio de $37,830 \text{ mgSr kg}^{-1}$. Se observa claramente que la barita tiene grandes cantidades de este metal, lo que tiene como ventaja que pequeñas cantidades de estroncio que llegaran a contaminar la muestra no alterarían la lectura de manera significativa, por otro lado, se debe de tener mucha precaución de no contaminar otras muestras.

Con el fin de corroborar los datos se comparan las concentraciones obtenidas por EAA con los de fluorescencia de rayos X (FRX) para la muestra WAG-E2. La concentración obtenida por FRX fue de $32,560 \text{ mgSr kg}^{-1}$. Los valores son muy similares para ambos métodos.

4.4 Relación isotópica de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de la muestra WAG-E2

Las concentraciones de estroncio para los blancos analíticos se muestran en la tabla 9. Estos corresponden a: 1) el reactivo de carbonato de sodio; 2) el

blanco del procedimiento total, desde la purificación del mineral hasta la digestión de la muestra luego del intercambio iónico y 3) el blanco del procedimiento de la separación en columnas de intercambio.

Tabla 6. Concentración de estroncio para los blancos

Na ₂ CO ₃ (ngSr g ⁻¹)	Blanco Total (ngSr)	Blanco S.C. I. I.* (ngSr)
91.70	36.78	0.47

* Separación en columnas de intercambio iónico

Las concentraciones de estroncio en los blancos son muy bajas respecto a las cantidades de estroncio que contiene la barita.

En la tabla 10 se muestran las relaciones isotópicas, de las cuatro muestras de barita WAG-E2 con sus respectivos análisis estadísticos; la concentración de estroncio, para las tres muestras a las que se le añadió el trazador, y finalmente la relación isotópica de un estándar, que corresponde a una muestra de mineral, creada por el LUGIS, el cual se utiliza para verificar el buen funcionamiento del trazador así como la reproducibilidad de los resultados tanto de las concentraciones como de las proporciones isotópicas de elementos. La medición de estos estándares isotópicos permite la normalización de datos, si es que los valores medidos de los estándares se desvían mucho de los valores de referencia.

Los valores ($1sd = \pm 1\sigma_{abs}$) se refieren a los errores durante la medición, en los últimos dos dígitos.

$$2 SE(M) = 2\sigma_{abs} / \sqrt{n}. \quad \text{Ec. 7}$$

Todas las relaciones isotópicas de estroncio se corrigieron por fraccionamiento de masas vía normalización a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. Valores del LUGIS para el estándar NBS987 (Sr):

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710237 \pm 24 (\pm 1\sigma_{abs}, n = 401). \quad \text{Ec. 8}$$

Los pesos de barita WAG-E2 disuelta son aproximados, ya que los gramos disueltos, no pueden ser pesados debido a la fase en la que se encuentran. Los gramos finales se obtuvieron por diferencia de peso; sin embargo, durante

el procedimiento existen pérdidas de la muestra que no pueden ser cuantificadas, es decir, que en realidad la cantidad de barita disuelta es menor que la calculada.

Tabla 7. Relación isotópica y concentración de estroncio (mg kg^{-1}) para la barita WAG-E2

No.	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	WAG-E2 disuelta aprox. (mg)	1 sd	2 SE(M)	n	Concentración (Sr mg kg^{-1})
E y A	0.708046	-	39	17	56	-
1	0.709477	1.08	37	10	54	38 326
2	0.709504	1.09	39	12	43	50 707
3	0.709538	1.25	39	10	58	45 269
4	0.709566	1.31	37	10	58	n.d.

E y A = estándar Eimer y Abend n=número de relaciones medidas por corrida; 1sd= 1^{a} desviación estándar; 2SE(M)=2sd/raíz n; n.d. = no determinado.

Las relaciones isotópicas de las 4 muestras de WAG-E2 varían únicamente en los últimos 2 dígitos y la desviación estándar es muy baja, lo que significa que los valores son reproducibles. Hay que recordar que se pesaron 5 mg de barita en cada tratamiento y se disolvió aproximadamente el 20% en las cuatro muestras. Como se observa, el valor de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es independiente de la cantidad de estroncio disuelto, y no se requiere conocer la cantidad de mineral disuelto.

El promedio de la relación isotópica $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ para la barita WAG-E2 de la cuenca de Wagner, es de 0.70952, este valor es muy parecido al del agua marina contemporánea, el cual corresponde a 0.70915. Lo anterior indica que posiblemente esta barita ha precipitado directamente del mar, barita marina.

4.5 Concentración de estroncio de WAG-E2

Para calcular la concentración de estroncio en la muestra se utilizó el método de “dilución isotópica”, para ello, se proporcionan en la tabla 11 el peso de la muestra, el peso del trazador añadido y la relación isotópica de la mezcla R_m (trazador + muestra) medida en el espectrómetro de masas, los parámetros de las abundancias AbS_A , AbN_A , AbS_B , y AbN_B , dados como constantes, así

como la concentración del trazador añadido. Además, la cantidad de trazador añadido en las muestras 1, 2 y 3 de la barita WAG-E2.

La concentración de estroncio en el trazador es de $1.45882 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabla 8. Abundancias isotópicas de estroncio del trazador y barita WAG-E2; pesos del trazador y WAG-E2 y valor de Rm

Sr	Peso at.	Abundancia trazador %	Abundancia muestra %	Muestra WAGE2	Trazador (g)	WAG-E2 (mg)	Rm
84	83.913	99.89282	0.55795	1	0.01615	1.08	0.062550
86	85.909	0.05884	9.86070	2	0.01895	1.09	0.061820
87	86.908	0.00979	6.99594	3	0.0135	1.25	0.060211
88	87.905	0.03856	82.58542	4	-	1.31	0.056493

Para calcular la concentración de estroncio en la barita, empleando el método de dilución isotópica, se debe resolver la ecuación 5 (sección 2.3.1). A continuación se muestra el ejemplo del cálculo de dilución isotópica para la muestra 1 de la barita WAG-E2:

$$\text{Calculamos } S = 0.01615 \text{ g} \times 1.45882 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} = 2.36 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g Sr} \quad \text{Ec. 9}$$

y sustituimos los valores en la ecuación:

$$N = 0.0236 \text{ } \mu\text{gSr} \left[\frac{0.9989282 - 0.062331 \times 0.0005884}{0.062331 \times 0.09861 - 0.00558} \right] = 40.0878 \text{ } \mu\text{gSr} \quad \text{Ec. 10}$$

$$N = \frac{40.09 \text{ } \mu\text{gSr}}{1.08 \text{ mg}} \times \frac{10^6 \text{ mg}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mgSr}}{10^3 \text{ } \mu\text{gSr}} = 37 \text{ 118 mg kg}^{-1} \quad \text{Ec. 11}$$

Al efectuar las correcciones según la calibración del equipo durante esa corrida, obtenemos la siguiente concentración:

$$N = 38 \text{ 326 mg kg}^{-1} \quad \text{Ec. 12}$$

Las concentraciones de estroncio obtenidas aplicando el método se muestran en la tabla 12.

Tabla 9. Concentración de estroncio (mg kg^{-1}) en la muestra WAG-E2 por dilución isotópica y difracción de rayos X

Muestra WAG-E2	Concentración Sr por D.I.* (mg kg^{-1})	Concentración Sr por FRX** (mg kg^{-1})
1	38 326	32,560
2	50 707	
3	45 269	

*D.I: dilución isotópica, **FRX: fluorescencia de rayos X

Los valores de las concentraciones por dilución isotópica varían mucho entre ellos, únicamente el primero se aproxima al valor obtenido por FRX, lo que significa que estos valores no son confiables, y tampoco son reproducibles. El motivo de lo anterior, es que este método requiere conocer el peso exacto del mineral disuelto.

5. CONCLUSIONES

- El 51.76% de estroncio en la barita impura proviene de minerales accesorios, los cuales son considerados contaminantes. Para evitar valores de concentraciones y relaciones isotópicas falsas, se debe purificar el mineral.
- Los contaminantes de estroncio en la barita, en su mayoría, se encuentran al interior y pueden ser removidos moliendo el mineral hasta un diámetro de partícula 0.2 mm usando un mortero de ágata y lavando posteriormente con ácido clorhídrico.
- Los métodos A, B, D y E para disolver la barita son reproducibles.
- El método C, disolución por formación de complejo con sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético por 30 minutos, obtuvo valores muy bajos de disolución como consecuencia no hubo detección de estroncio por espectroscopía de absorción atómica.
- El método óptimo para este trabajo es el de intercambio iónico con carbonato de sodio, con el cual se obtuvo un 34% de disolución, una concentración de estroncio, por el método de espectroscopía de absorción atómica, igual a $5575 \pm 137 \text{ mg kg}^{-1}$, y las condiciones de la técnica son compatibles con la medición de isotopía.
- El ácido perclórico es el método que disolvió una mayor cantidad de barita, con un rendimiento del 67%, obteniendo una mayor detección de estroncio. Sin embargo se trata de un reactivo explosivo que puede ser difícil de conseguir, además puede provocar contaminación en otras muestras, y es tóxico (CAS No. 7601-90-3) por tal motivo se evitó su uso.
- El ácido nítrico es menos eficaz que el ácido nítrico, sólo disuelven una tercera parte del peso total de la barita.
- El método con sal disódica de ácido etilén-diamino-tetraacético requiere que la disolución se deje calentando al menos por 4 horas, da rendimientos del 40% de disolución de barita. Este método requiere un pH básico, lo que puede acarrear problemas para separar el estroncio en columnas de intercambio que utilicen como eluyente ácido.

- El método de intercambio iónico con carbonato de sodio disolvió más la barita impura que la pura (59% y 34% respectivamente) debido a los minerales contaminantes carbonatados. Este método no es invasivo con la barita, permite el análisis posterior de relaciones isotópicas de estroncio, azufre y oxígeno, y la obtención de concentraciones de calcio, estroncio y plomo.
- La relación isotópica $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ de la barita WAG-E2 se pudo obtener porque la isotopía es independiente a la concentración.
- El valor de la concentración de estroncio obtenido por espectroscopia de absorción atómica y fluorescencia de rayos X para la barita WAG-E2 fue de $37,830 \text{ mgKg}^{-1} \text{ Sr}$. No se puede aplicar el método de dilución isotópica para calcular la concentración de estroncio, puesto que se requiere conocer el valor exacto del peso disuelto de la muestra.
- La barita WAG-E2 tiene una relación isotópica $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ de un promedio de 0.70952, lo cual indica que posiblemente ha precipitado directamente del mar.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Araneo, A. *Química Analítica Cualitativa*. Colombia: McGraw-Hill, 1981. 542pp
2. Barbieri, M, U Masi, y L Tolomeo. «Strontium geochemistry in the epithermal barite deposits from the Apuan Alps (Northern Tuscany, Italy).» *Chemical Geology*. Vol. 35 (1982): 351-356.
3. Bermejo, Francisco. *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*. 7ª edición. Vol. I. Madrid: Paraninfo, 1991.
4. Birosta Massoni, Elisabeth. «Mostreig i anàlisi mineralògica de llots pelàgics a les conques de Wagner i de Consag (Golg de Califòrnia Nord, Mèxic).» Departamento de cristalografía, mineralogía y depósitos hidrotermales, 2008.
5. Birosta Massoni, Elisabeth. «Análisis mineralógico de los sedimentos asociados a ventilas submarinas en las cuencas de Wagner y de Consag, Norte del Golfo de California, México.» Máster en Ciencias del Mar, Universidad de Barcelona, 2008.
6. Breit, G, E.C. Simmons, y M.B. Goldhaber. «Dissolution of barite for the analysis of strontium isotopes and other chemical isotopic variations using aqueous carbonate.» *Chemical Geology*, Vol. 52 (1985): 333-336.
7. Burriel, F., S. Arribas, F. Lucena, y J. Hernández. *Química Analítica Cualitativa*. 15ª edición. Madrid: Paraninfo, 1994.
8. Chang, L.L.Y., R.A. Howie, y J. Zussman. *Rock forming minerals. Non-silicates: sulphates, carbonates, phosphates, halides*. 2º edición. Vol. 5B. Longman Group Limited, England, 1996. 383 pp.
9. de Wolf, C.A., I.C.M. Huybens, C.G van Ginkel, y R. Geerts. «Biodegradable chelates for barium sulphates dissolution in offshore oilfields.» *AKZO Nobel Chemicals Reserch*, octubre, 2007. 1-13.
10. Dove, P.M., y C.A. Czank. «Crystal chemical controls on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates: celestite, anglesite, and barite.» *Geochimica et cosmochimica acta* 59, Vol. 10 (1995): 1907-1915.

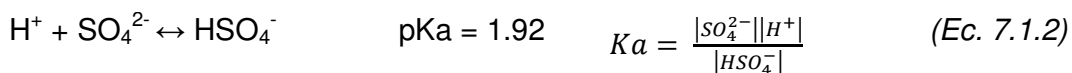
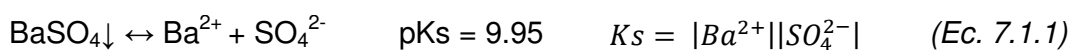
11. Faure, Gunter. *Principles of Isotope Geology*. 2^a edición. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
12. Harris, Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2^o edición. Reverté, 2001.
13. Hofmann, R., y A. Baumann. «Preliminary report on the Sr isotopic composition of hydrothermal vein barites in the Federal Republic of Germany.» *Mineralium Deposita*. Vol.19 (1984): 166-169.
14. Hurlbut. *Manual de mineralogía*. 4^o edición. Editado por Reverté. 1997.
15. Kesler, S.E, Jones L.M, y J. Ruiz. «Strontium and sulfur isotope geochemistry of the Galeana Barite District, Nuevo Leon, Mexico.» *Economic Geology*. Vol. 83 (1988): 1907-1917.
16. Lange, S., S. Chaudhuri, y Clauer N. «Strontium isotopic evidence for the origin of barites and sulfides from the Mississippi Valley-Type ore deposits in the Southeast Missouri.» *Economic Geology*. Vol. 78 (1983): 1255-1261.
17. Martin, E. E, J.D Macdougall, T. D. Herbert, Paytan A., y M.I Kastner. «Strontium and neodymium isotopic analyses of marine barite separates.» *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, Vol. 7 (1995): 1353-1361.
18. Mendham, J., R.C. Denney, J. D. Barnes, y M.J.K. Thomas. *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*. 6^o edición. Pearson Education, 2000.
19. Palache, C., Berman H., y Frondel C. *Dana's System of Mineralogy*. 7^o edición. Nueva York: John Wiley and Sons, 1944.
20. Paytan, A, Mearon S., Cobb K., y Kastner M. «Origin of marine barite depositis: Sr and S isotope characterization.» (Geological Society of America) 30, Vol. 8 (2002): 747-750.
21. Playà, E., y L. Rosell. «The celestite problem in gypsum Sr geochemistry: An evaluation of purifying methods of gypsiferous samples.» *Chemical Geology* 221 (2005): 102-116.
22. Sen Gupta, J.G. «Determination of barium, strontium and nine minor and trace elements in impure barite and strontianite by inductively-coupled plasma atomic-emission Spectrometry after dissolution in disodium ethylenediaminetetraacetate.» *Talanta* 38, vol.10 (1991): 1083-1087.

23. Sen Gupta, J.G. «Determination of rubidium, strontium and barium in barites by atomic-absorption spectrometry after dissolution in disodium Ethylenediaminetetra-Acetate.» *Talanta* Vol. 34 (1987): 427-431.
24. Sharp, R.A, y A. M. Knevel. «Analysis of barium in barium sulfate and diagnostic meals containing barium sulfate using atomic absorption spectroscopy.» *Journal of Pharmaceutical Sciences* 60, Vol. 3 (1971): 458-460.
25. Skoog, D., D. West, Holler J., y Crouch S. *Química Analítica*. 7ª edición. McGraw-Hill, 2000.
26. Strunz, H. *Mineralogische Tabellen*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1970.

7. APÉNDICE

7.1 Cálculos de diagrama para solubilidad en función del pH

A continuación se muestra, como ejemplo, el cálculo para el diagrama de solubilidad en función del pH para el BaSO_4 (Fig. 1). Primero se plantean las expresiones de las constantes de solubilidad para el sulfato de bario (Ec. 7.1.1) y de acidez para el sulfato (Ec. 7.1.2):



Al equilibrio, la solubilidad (s) del bario es igual que la solubilidad del sulfato.

$$|\text{Ba}^{2+}| = |\text{SO}_4^{2-}| = s \quad (\text{Ec. 7.1.3})$$

De la ecuación 7.1.2, se despeja la concentración del sulfato y se sustituye en la ecuación 7.1.3:

$$s = |\text{Ba}^{2+}| = |\text{SO}_4^{2-}| + \frac{|\text{H}^+|}{K_{a1}} |\text{SO}_4^{2-}| \quad (\text{Ec. 7.1.4a})$$

Se factoriza y obtenemos:

$$|\text{Ba}^{2+}| = |\text{SO}_4^{2-}| \left[1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_{a1}} \right] \quad (\text{Ec. 7.1.4b})$$

Se despeja, de la ecuación 7.1.1, la concentración del sulfato y se sustituye en la ecuación 7.1.4b. Todo queda en términos de Ba^{2+} , y se sustituye empleando la ecuación 7.1.3:

$$|\text{Ba}^{2+}| = \frac{K_s}{|\text{Ba}^{2+}|} \left[1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_{a1}} \right]$$

$$|\text{Ba}^{2+}|^2 = K_s \left[1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_{a1}} \right]$$

$$s^2 = K_s \left[1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_{a1}} \right] \quad (\text{Ec. 7.1.5})$$

La solubilidad del BaSO_4 , depende de la disociación del ácido. El HSO_4^- tiene una constante de acidez igual a 1.92, por lo que hay que analizar el sistema a valores inferiores y superiores a este número.

pH < 1.92

A valores de pH menores a 1.92, predomina la especie HSO_4^- . La ecuación 7.1.5 se pone en términos logarítmicos y se sustituyen los valores de pKa y pKs:

$$s^2 = ks \left[1 + \frac{[H^+]}{Ka_1} \right]$$

$$\log s = \frac{1}{2} (-pKs) - \frac{1}{2} pH - \frac{-pKa}{2}$$

$$\log s = \frac{-9.95}{2} - \frac{1}{2} pH - \left(\frac{-1.92}{2} \right)$$

$$\log s = -4.975 - \frac{1}{2} pH + 0.96$$

$$\log s = -4.015 - \frac{1}{2} pH$$

pH > 1.92

A valores de pH por arriba de 1.92, predomina la especie SO_4^{2-} . Por lo tanto, el término $\frac{[H^+]}{Ka_1}$, de la ecuación 7.1.5 es igual a cero. Se pone en términos logarítmicos y se sustituyen el valor de pKs:

$$s^2 = ks$$

$$\log s = -\frac{1}{2} pKs$$

$$\log s = -\frac{1}{2} (9.95)$$

$$\log s = -4.975$$

El mismo procedimiento se siguió para realizar los diagramas de la figura 2. La tabla 11 contiene los valores de pks y pka para los sistemas empleados.

Tabla 1. Constantes de solubilidad y acidez para sulfatos y carbonatos de bario, estroncio y calcio

	pKs		pKs
$\text{BaSO}_4 \downarrow \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	9.95	$\text{BaCO}_3 \downarrow \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.8
$\text{SrSO}_4 \downarrow \leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	6.5	$\text{SrCO}_3 \downarrow \leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.2
	pKa		pKa
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	1.92	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	10.32
		$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	6.36

7.2 Cálculos para preparar la disolución amortiguadora de amonio/amoniaco

Con el fin de mantener un valor de pH igual a 10 durante todo el procedimiento de la disolución de la barita (ver secciones 3.3.3 y 3.3.4), se preparó 1 litro de una disolución amortiguadora del par conjugado $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, con una concentración de 0.1M. El valor del pKa del ion amonio es 9.244.

A continuación se muestran los cálculos para la preparación de dicho amortiguador:

La relación del ácido y la base conjugadas corresponde a:

$$C_0 = 0.1M = |\text{NH}_3| + |\text{NH}_4^+| \quad \text{Ec. 7.2.1a}$$

Si despejamos la concentración de amoniaco, obtenemos:

$$|\text{NH}_3| = C_0 - |\text{NH}_4^+| = 0.1M - |\text{NH}_4^+| = 10^{-1} - |\text{NH}_4^+| \quad \text{Ec. 7.2.1b}$$

La ecuación 7.2.2 corresponde a la *Ecuación de Henderson-Hasselbalch*:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{|\text{NH}_3|}{|\text{NH}_4^+|} \quad \text{Ec. 7.2.2}$$

Al sacar el antilogaritmo a la ecuación 7.2.2 y despejar la concentración de amoniaco, obtenemos la ecuación 7.2.3:

$$10^{\text{pH}} = 10^{\text{pKa}} + \frac{|\text{NH}_3|}{|\text{NH}_4^+|}$$

$$10^{\text{pH}-\text{pKa}} = \frac{|\text{NH}_3|}{|\text{NH}_4^+|}$$

$$10^{\text{pH}-\text{pKa}} |\text{NH}_4^+| = |\text{NH}_3| \quad \text{Ec. 7.2.3}$$

Se sustituye la ecuación 7.2.1b en la ecuación 7.2.3; posteriormente se sustituyen los valores de $\text{pH} = 10$ y $\text{pKa} = 9.244$, se factoriza y se resuelve la ecuación:

$$10^{\text{pH}-\text{pKa}} |\text{NH}_4^+| = 10^{-1} - |\text{NH}_4^+|$$

$$10^{10-9.244} |\text{NH}_4^+| = 10^{-1} - |\text{NH}_4^+|$$

$$5.702 |\text{NH}_4^+| + |\text{NH}_4^+| = 10^{-1}$$

$$|\text{NH}_4^+| = \frac{10^{-1}}{[5.702 + 1]} = \frac{10^{-1}}{6.702} = \frac{10^{-1}}{10^{0.83}}$$

$$|\text{NH}_4^+| = 10^{-1.83} M = 1.5 \times 10^{-2} M = 0.015 \frac{\text{mol}}{L}$$

Conociendo la concentración requerida de amonio, se calculan los gramos que se deben pesar del reactivo "cloruro de amonio" ($\text{PM} = 53.5 \text{ g/mol}$):

$$\text{Masa}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.015 \frac{\text{mol}}{L} \times 1L \times 53.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.9095 \text{ g de } \text{NH}_4\text{Cl}$$

Se sustituye la concentración de amonio en la ecuación 7.2.1.b para conocer la concentración de amoniaco que se requiere para preparar la solución amortiguadora. Paso seguido, se calcula el volumen de amonio, donde $PM = 17 \text{ g/mol}$ y densidad = 0.89 g/mL .

$$|NH_3| = 0.1M - 0.015M = 0.085 \frac{\text{mol}}{L}$$
$$|NH_3| = 0.085 \frac{\text{mol}}{L} \times 1L \times 17 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1\text{ml}}{0.89\text{g}} = 1.6\text{mL de } NH_3$$

7.3 Espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) se emplea para determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza, basándose en la observación de átomos de un elemento que puede absorber radiación electromagnética. La muestra se disuelve y se descompone en sus átomos, primero se aspira a través de un nebulizador y posteriormente se atomiza con una flama de acetileno o una mezcla de óxido nitroso y acetileno.

El principio de la EAA es medir la radiación absorbida por los átomos libres en su estado fundamental. En este proceso el átomo pasa desde un estado energético inferior a otro superior, para que esto ocurra es necesario suministrar energía de una longitud de onda específica del elemento al cual se quiere excitar. La fuente de radiación consiste en una lámpara que contiene un cátodo del elemento que se pretende analizar. Este cátodo emite las radiaciones típicas de ese elemento. Al hacer incidir esta radiación a través de la muestra, los átomos absorberán parte de la energía emitida. La diferencia entre la energía incidente y la transmitida se recoge en un detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento (figura 7).

Existen dos limitaciones para la EAA. En primer lugar, la muestra debe estar en solución, y en segundo lugar, sólo un elemento puede ser analizado a la vez; aunque se trata de un método relativamente barato, frecuentemente encuentra su uso en una de las tres aplicaciones específicas:

- 1) La determinación de elementos ligeros, con números atómicos demasiado bajos para ser medidos por fluorescencia de rayos X (XRF).

2) Análisis de rutina de metales de transición fácilmente lixiviado de suelo o el sedimento.

3) Análisis de elementos traza en aplicaciones especializadas, por ejemplo si la muestra se encuentra atomizada. (Faure, 1986) (Skoog, West, J., & S., 2000).

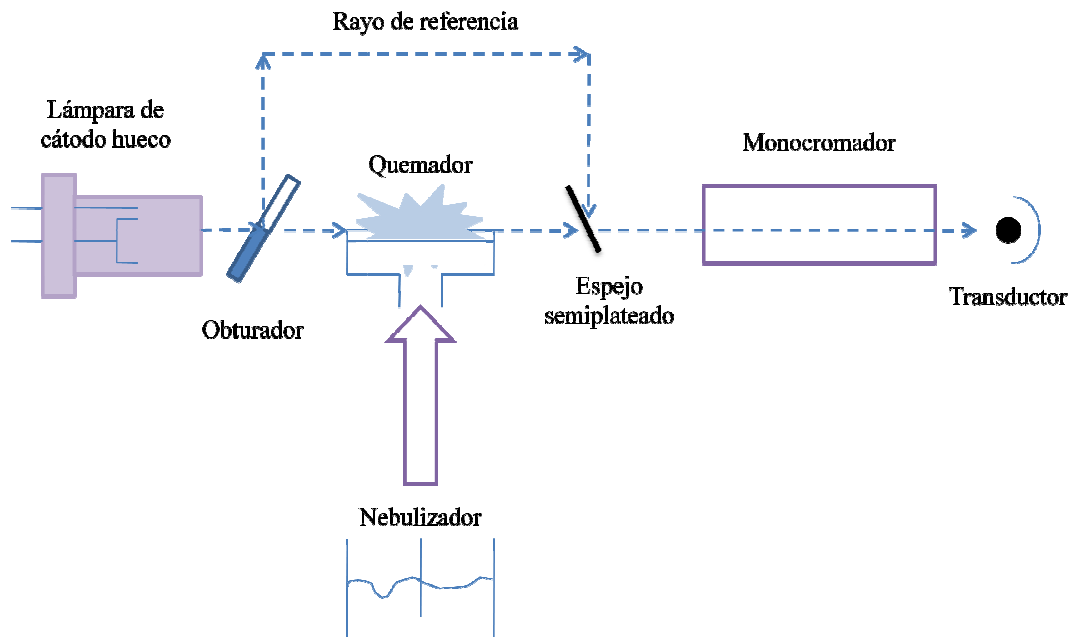


Figura 1. Diagrama de espectrofotómetro de absorción atómica. La radiación sale de una lámpara de cátodo hueco y se separa en dos rayos, uno va a través de la flama y el otro se desvía para servir de referencia. La solución de la muestra se nebuliza en finas gotas en la flama; ahí se forma la nube de átomos del elemento que interesa medir. Los átomos pueden absorber la radiación y atenuar el haz de radiación. El monocromador aísla la radiación deseada de la de fondo, mientras que el tubo fotomultiplicador es el transductor de la radiación. (Skoog, West, J., & S., 2000).

7.4 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica que se basa en ionizar moléculas gaseosas, acelerarlas en un campo eléctrico, y luego separarlas de acuerdo con sus masas. El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos. Como se muestra en la figura 8, la muestra se coloca sobre un filamento incandescente de un metal con alto punto de fusión, para evaporarla. Cuando las moléculas gaseosas entran en la fuente de ionización por impacto electrónico son bombardeadas por electrones con una

energía cinética suficiente para ionizar las moléculas ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$) y para romperlas en fragmentos más pequeños (para el estroncio lo descompone en sus cuatro masas). Al aplicar un potencial positivo a la placa de repulsión los iones entran al tubo analizador, y para enfocar el haz de iones se aplica un potencial sobre las placas de enfoque. Al aplicar un alto voltaje entre las placas del acelerador de iones, los cationes adquieren una gran velocidad y son expulsados.

Estos cationes atraviesan por un campo magnético perpendicular a su trayectoria, el cual los desvía hacia el detector, ahí, la rendija del detector selecciona los iones y se realizan cuentas por segundo. Al llegar se produce una diferencia de potencial, se tiene un sistema de amplificación, y se miden las diferencias de potencial. La detección cuantitativa de la señal de dos o más números de masa permite calcular la relación isotópica.

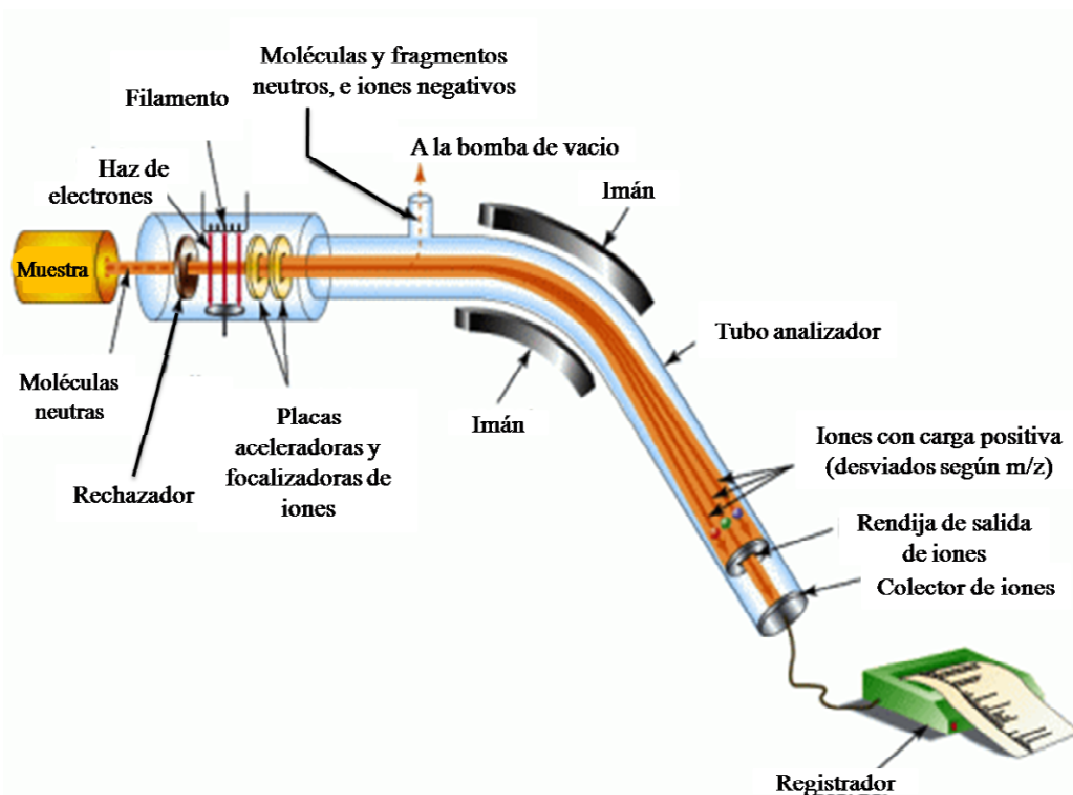


Figura 2. Diagrama de espectrómetro de masas de sector magnético. La muestra es inyectada y vaporizada en una cámara a baja presión. Las moléculas son bombardeadas con electrones, ionizándolas y rompiéndolas en fragmentos. Los iones pasan por el tubo analizador, en la que un campo magnético desvía los cationes hacia el detector.