

**DETERMINACION DE RUBIDIO Y ESTRONCIO
CON FINES GEOCRONOLOGICOS
EN ROCAS SILICATADAS MEDIANTE ESPEC-
TROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA**

F. BEA BARREDO*

L. POLO DIEZ**

C. GIL GALINDO**

RESUMEN.- Se propone un método para la determinación de Rubidio y Estroncio con fines geocronológicos en rocas silicatadas mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica. Las disoluciones analíticas son estables, lo que permite la construcción de calibrados fácilmente a partir de rocas standards, con lo que se evitan las interferencias interelementales. Estroncio y Rubidio se pueden determinar satisfactoriamente a partir de estos calibrados. Las interferencias interelementales sobre el estroncio se pueden eliminar también usando un mechero de titanio.

SUMMARY.- A method for determination of Rubidium and Strontium with in Silicate rocks Geochronological purposes by Flame Atomic Absorption Spectroscopy is proposed. The solutions prepared are stable allowing to construct calibration graphs easily by using standard rocks which avoids interelement interferences. Reliable determinations of Rb and Sr are posible from these graphs. Interelement interferences on Sr can be also avoided by using a Titanium burner.

I N T R O D U C C I O N

El Método Estroncio-Rubidio para la datación geocronológica de minerales y rocas es uno de los más seguros y más frecuentemente usados en investigaciones petrológicas. La aplicación de este método requiere la determinación exacta de las cantidades totales de estos elementos. Con respecto a la sensibilidad, la Espectrofotometría de Absorción Atómica (E.A.A.) podría ser usada para determinar Sr y Rb en la mayoría de las rocas silicatadas (las cantidades medias están

* Laboratorio de Geoquímica. Departamento de Petrología. Universidad de Salamanca.

** Departamento de Química Analítica. Universidad de Salamanca.

incluidas en los márgenes 25-500 ppm y 30-1000 ppm para Sr y Rb respectivamente) pero esta técnica no parece suficientemente exacta debido a problemas de interferencias (RAMIREZ MUÑOZ, 1969; ANGINO y BILLINGS, 1972). Recientemente se ha descrito un método basado en la utilización de la espectrofotometría de absorción atómica sin llama con objeto de determinar exactamente Sr y Rb en rocas silicatadas (KATZ, 1975). Sin embargo, sería conveniente resolver este problema analítico usando la instrumentación menos sofisticada posible. La mayoría de los Laboratorios Petrológicos disponen de la técnica de A.A. con llama y por esta razón nosotros hemos intentado emplear esta técnica para determinar exactamente Sr y Rb en minerales y rocas con fines geocronológicos.

Las interferencias de ionización sobre Sr y Rb son bien conocidas y pueden ser evitadas mediante adición de un exceso de sales de cesio a las disoluciones analíticas (GAMOT, PHILIBERT y VIALETTE, 1970). Las interferencias químicas sobre el Sr son debidas a la formación de óxidos simples, estas interferencias pueden ser evitadas mediante el empleo de llamas reductoras (RAMIREZ MUÑOZ, 1969) y a la formación de óxidos complejos, la eliminación de estas interferencias se consigue mediante la adición de grandes cantidades de agentes liberadores tales como sales de lantano (GAMOT, PHILIBERT y VIALETTE, 1970 y ABBEY, 1972) y bario (BEA y POLO DIEZ, 1977). Sin embargo, las ventajas que proporciona el empleo de las sales de bario no pueden ser aprovechadas en este caso debido a la contaminación de las sales comerciales de bario en estroncio (SANCHEZ MORETA, 1976). El empleo de las sales de lantano presenta algunos inconvenientes. Así por ejemplo, los tampones de lantano aportan a la disolución analítica una cantidad total de sólidos superior al 1 % provocando el funcionamiento deficiente del sistema de nebulización. Por otra parte, la carga ácida necesaria para evitar la hidrólisis del lantano afecta seriamente la reproductibilidad (PINTA y RIANDEY, 1970) y no siempre evita la aparición de precipitados (GAMOT, PHILIBERT y VIALETTE, 1970).

El método empleado para disolver la muestra debe de ser suficientemente eficaz para descomponer, al menos, las fases minerales capaces de coordinar Rb y Sr y además no debe de introducir interferencias en la disolución analítica. Los métodos por vía húmeda que emplean ácido fluorhídrico, nítrico y perclórico (sin ácido sulfúrico que produce interferencias aniónicas, en particular sobre los elementos alcalinotérreos) podrían ser adecuados por lo que se refiere a las características de la matriz, aunque aparentemente no lo parecen a causa de su escasa capacidad para disolver minerales.

En el presente trabajo se recogen los resultados obtenidos en el estudio de la capacidad de la mezcla FH, NO₃H y ClO₄H para disolver las fases minerales capaces de coordinar Rb y Sr en sus redes. Por otra parte, se realiza un estudio con objeto de eliminar las interferencias que afectan al Sr y Rb en las disoluciones analíticas obtenidas con objeto de determinar exactamente estos elementos.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos

Espectrofotómetro de Absorción Atómica PYE UNICAM SP-1900 equipado con una lámpara Activon para el Rb y EEL para el Sr. Mechero de titanio PYE UNICAM con rendija elevada. El flujo de gases se ajustó para obtener una llama estequiométrica acetileno/aire.

Reactivos

Disolución tampón espectroscópico de cesio, preparada disolviendo 12,7 g de ClCs en un litro de ClH 5 M (10.000 ppm de Cs). Disolución standard de rubidio, preparada disolviendo 1.415 g de ClRb en un litro de agua desionizada (1000 ppm de Rb). Disolución patrón de estroncio preparada disolviendo 6.085 g de Cl₂Sr.6H₂O en un litro de agua desionizada (1000 ppm de Sr). Acidos nítrico y perclórico concentrados. Acido fluorhídrico al 40 %. Todos los reactivos empleados fueron calidad Reactivo Análisis. Rocas Standard U.S.G.S. (FLANAGAN, 1973) y C.R.P.N. (DE LA ROCHE, y GOVINDARAJU, 1970).

Procedimiento:

Pesar exactamente 0,5 g de roca finamente pulverizada —granulometría inferior a 70 μ — en una cápsula de teflón de 100 ml Humedecer el polvo con agua desionizada y añadir los siguientes reactivos: 5 ml. de NO₃H, 2 ml de ClO₄H y 5 ml de FH. Colocar la cápsula sobre una placa calefactora y evaporar a sequedad. Añadir una pequeña cantidad de agua desionizada sobre el residuo frío y evaporar a sequedad. Añadir 2 ml de ClH y evaporar a sequedad. Añadir 5 ml. del tampón de cesio calentando y agitando suavemente para disolver el residuo en su mayor parte. Transferir la disolución obtenida (filtrar y lavar con agua desionizada si fuera necesario) a un matraz de 50 ml y enrasar con agua desionizada. Construir la recta de calibrado aplicando este procedimiento a diferentes rocas standard.

RESULTADOS Y DISCUSION

Eficacia de la mezcla ácida NO_3H - ClO_4H - FH para disolver las fases minerales que contienen Sr y Rb

En principio, el inconveniente de esta mezcla es su baja capacidad para disolver los minerales conocidos como «minerales resistentes» tales como circón, casiterita, etc. La eficacia de esta mezcla para disolver las fases minerales que coordinan Sr y Rb se evaluó haciendo un estudio estadístico de los residuos obtenidos en el ataque de 500 rocas silicatadas con propiedades químicas y petrológicas muy diferentes, incluyendo desde rocas aplitoides con turmalina y granate hasta rocas basálticas con altos contenidos de ilmenita. Se comprobó que cuarzos, feldespatos, plagioclasas, moscovitas, biotitas y anfíboles no dejan ningún residuo. Las turmalinas, ilmenitas, circones y cromitas dejan residuo en un 100 % de los casos. En el caso de los piroxenos y rutilos se observó la presencia de residuo en un 6 y 90 % de los casos respectivamente.

Por otra parte, los residuos obtenidos en este ataque se disolvieron mediante el procedimiento previamente descrito (BEA y POLO DIEZ, 1977) (conduce a la solubilización completa de todas las rocas silicatadas estudiadas) y se trató de determinar Sr y Rb en las disoluciones resultantes. Estos elementos no fueron detectados por E.A.A. en ninguno de los residuos, aunque por este procedimiento se obtienen unas disoluciones analíticas en las que se pueden detectar cantidades de Sr y Rb tan bajas como 0,01 ppm. Estos resultados nos llevan a concluir que la mezcla ácida descrita presenta una eficacia del 100 % para disolver las fases minerales capaces de coordinar Sr y Rb en sus redes cristalinas.

Características analíticas de las disoluciones obtenidas

Aparte de las interferencias de ionización, mencionadas anteriormente, las características de las disoluciones analíticas con vistas a la realización de la medida instrumental por E.A.A. se refieren a: interferencias físicas, químicas, interelementales, y estabilidad.

Las interferencias físicas no son importantes debido a que los flujos capilares son aproximadamente un 98 % comparados con los propios del agua desionizada y por otra parte, la carga sólida es inferior al 1% (aproximadamente 0,8%).

Las interferencias químicas son las más importantes. Así, las concentraciones aparentes de Rb en disoluciones obtenidas a partir de rocas standard son claramente no concordantes con las concentraciones aparentes de Rb en disoluciones preparadas a partir de sales puras con una concentración igual a las de las rocas standards.

Como puede apreciarse en la Fig. 1 las diferencias observadas son del orden del 30 %. Estas interferencias exigen el empleo de rocas standard para la obtención de las rectas de calibrado cuando se requiere la determinación exacta de Rb.

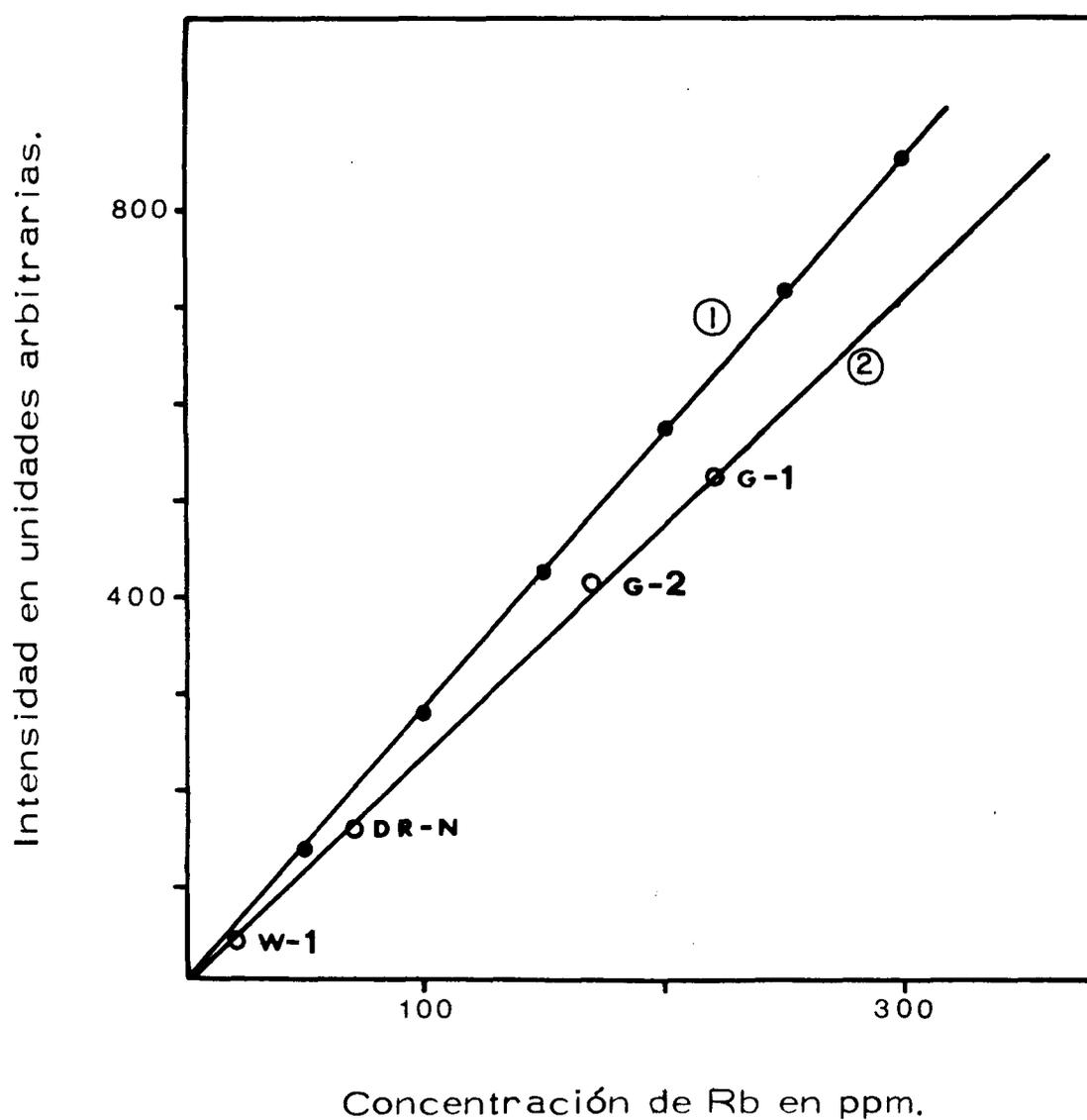


FIG. 1. Rectas de calibrado para el Rb (1). Disoluciones de ClRb (2). Disoluciones obtenidas a partir de rocas standard.

Las interferencias interelementales que afectan al Sr fueron observadas comparando la concentración aparente de Sr en disoluciones preparadas a partir de sales puras y de rocas standard. Las concentraciones aparentes de Sr son aproximadamente un 40 % más bajas para las rocas standard que para las muestras de sales puras, Fig. 2. La determinación exacta de Sr exige por tanto el uso de rocas standard para la obtención de rectas de calibrado. Por otra parte, se ha tratado de resolver este problema usando una llama con un poder energético adecuado. La temperatura de la llama N_2O /acetileno es aproximadamente $2900-3000^{\circ}C$ y no parece suficiente para romper los compuestos refractarios del Sr. Sin embargo, hemos encontrado que un mechero de titanio con rendija elevada incrementa la temperatura de la llama en unos $100^{\circ}C$ en comparación con el mechero convencional, probablemente debido a que el coeficiente de temperatura del Ti es más bajo que el coeficiente de temperatura de los aceros con los que se construyen los mecheros convencionales. La utilidad de este mechero para eliminar las interferencias interelementales que afectan al Sr se estudió determinando las concentraciones aparentes de Sr en disoluciones obtenidas a partir de rocas standard y de sales puras, usando un mechero convencional, Fig. 2, y el mechero de titanio, Fig. 3. Como se puede comprobar, las interferencias interelementales son eficazmente eliminadas mediante el empleo del mechero de titanio.

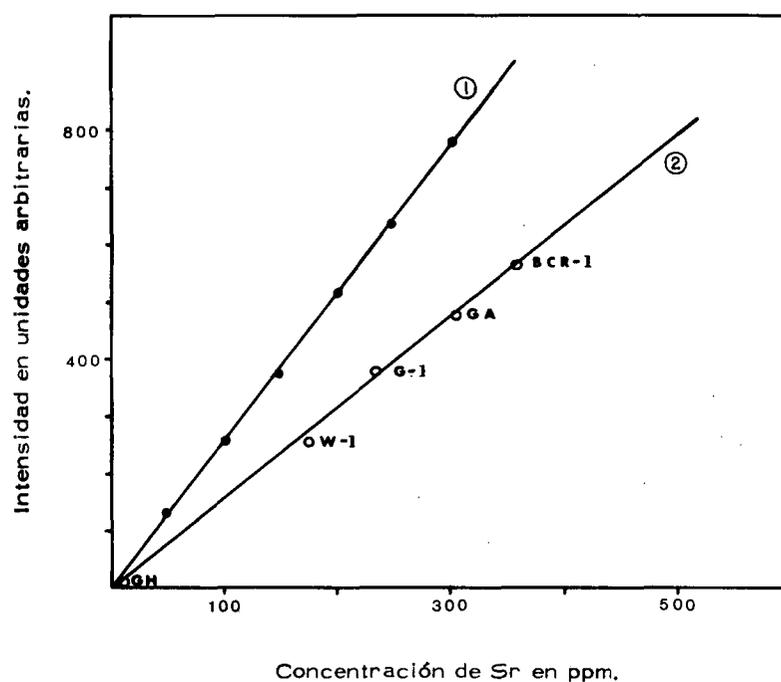


FIG.2. Rectas de calibrado para el Sr usando un mechero de acero convencional (1). Disoluciones de Cl_2Sr (2). Disoluciones preparadas a partir de rocas standard.

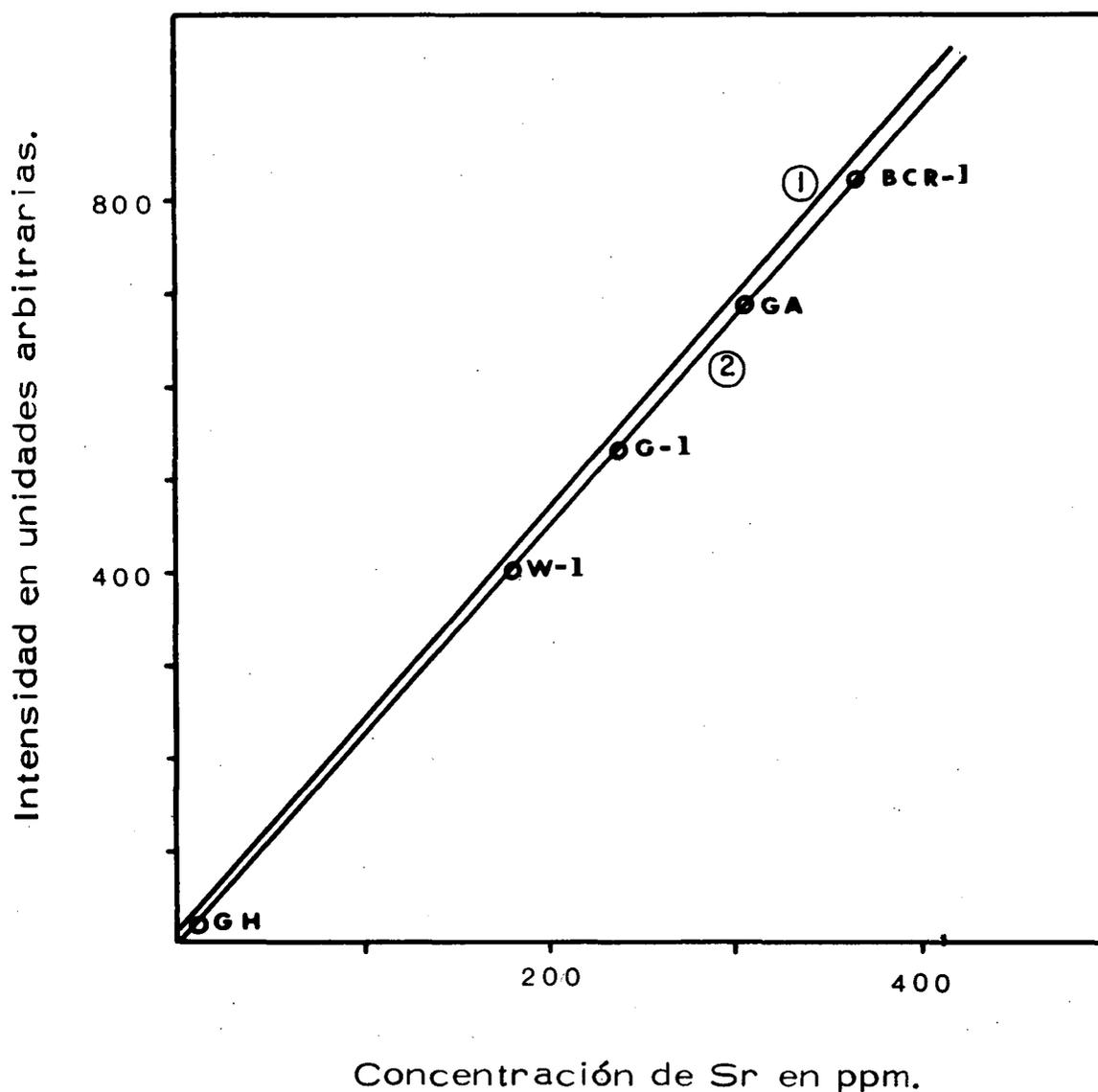


FIG. 3. Rectas de calibrado para el Sr usando un mechero de titanio con ranura elevada (1). Disoluciones de Cl_2Sr (2). Disoluciones preparadas a partir de rocas standard.

La estabilidad de las disoluciones obtenidas en el ataque con la mezcla ácida es importante cuando se emplean rocas standard para la obtención de los calibrados. Con objeto de estudiar la estabilidad de estas disoluciones se determinó, periódicamente durante diez meses, la concentración aparente de Sr y Rb en una disolución preparada a partir de una roca granodiorita, previo ajuste del aparato con una disolución recientemente preparada de la misma roca. Las medidas instrumentales están incluidas en el margen $\pm 3\%$ para ambos elementos. Estos resultados ponen de manifiesto que las disoluciones obtenidas en el ataque ácido presentan una estabilidad adecuada.

La reproductibilidad en la determinación de Rb y Sr se evaluó aplicando el método propuesto diez veces a tres muestras diferentes. Los contenidos de Rb y Sr se determinaron a partir de las rectas de calibrado (Figs. 1 y 2). Los resultados obtenidos se resumen a continuación:

Muestra	Tonalita		Granodiorita		Leucogranito	
Referencia del laboratorio	M-054		M-310		M-574	
Contenido experimental	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr
(ppm)	108	567.8	152.1	99.2	300.4	133.5
Desviación standard (ppm)	0.89	1.6	1.1	0.87	1.5	1.6
Desviación standard relativa (%)	0.83	0.2	0.7	0.88	0.5	1.2

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la existencia de interferencias interelementales acusadas sobre Sr y Rb debido a la formación de compuestos refractarios en la llama que obligan a la utilización de rocas standard para la obtención de las rectas de calibrado. La estabilidad de las disoluciones analíticas obtenidas permite el empleo de estas rocas standard sin un consumo excesivo de patrones. Los contenidos de Rb y Sr en las rocas silicatadas se pueden determinar por este procedimiento con exactitud y precisión adecuadas.

BIBLIOGRAFIA

- ABBEY, S. (1972): *Analysis of Rocks and minerals by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy. Part. 4. A composite scheme for the less common alkali and alkaline earth elements.* Geol. Surv. Canada. Paper 71-50.
- ANGINO, E. & BILLINGS, G.K. (1972): *Atomic Absorption Spectrometry in Geology.* Elsevier, Amsterdam.
- BEA, F. & POLO DIEZ, L. (1977). *Talanta*, 23, 859.
- DE LA ROCHE, H. & GOVINDARAJU, K. (1970): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 314.
- FLANAGAN, S. (1973): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1189.
- GAMOT, E., PHILIBERT, J. & VIALETTE, Y. (1970): Dosage par Absorption Atomique du Potassium, du Rubidium et du Strontium un vue de mesures Geochronologiques. In *Dosage des elements a l'etat de traces dans les roches et autres substances minerales naturelles.* CNRS. Paris, p. 287.
- KATZ, A. (1975): *The determination of strontium in silicates by flameless atomic absorption spectroscopy.* Chem. Geol., 16: 12.
- PINTA, M. & RIANDEY, C. (1970): *Dosage des elements a l'etat de traces dans les roches et les autres substances minerales naturelles.* CNRS. Paris, p. 237.
- RAMIREZ MUÑOZ, J. (1969): *Atomic Absorption Spectroscopy.* Elsevier, Amsterdam.
- SANCHEZ MORETA, M.O. (1976). *Tesina*, Univ. Salamanca.

(Recibido el 13 - V - 77)