

Comparación metodológica de la determinación del contenido en agua en rocas salinas mediante titulación de Karl Fischer y termogravimetría

C. DE LAS CUEVAS

Laboratori d' Investigació en Formacions Salines. Dept. de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica
Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona

RESUMEN

El agua puede estar presente en las formaciones geológicas, rellenando el espacio poroso, en forma de inclusiones fluidas o como agua de composición de minerales hidratados. En este trabajo se plantea la comparación de métodos analíticos de determinación del contenido en agua, utilizando la titulación de Karl Fischer y la termogravimetría en muestras alicuotas de rocas salinas, a fin de poder establecer un método de análisis rápido y fiable para la determinación del agua presente. El estudio ha mostrado que pueden existir importantes discrepancias en los resultados experimentales según se utilicen diferentes metodologías de trabajo y/o diferentes granulometrías.

Palabras clave: Roca salina. Contenido en agua. Termogravimetría. Titulación de Karl Fischer

ABSTRACT

Water may be present in geological formations, filling pores, as fluid inclusions or as hydrated minerals. This study shows a comparison different methodologies in the determination of the water content in rock salt subsamples, using Karl Fischer titration and thermogravimetry, in order to establish an efficient and routinary analytical methodology for water content determination. The study has shown significant discrepancies in the water content results for the same samples, depending on the methodology and the granulometry selected.

Keywords: Rock salt. Water content. Thermogravimetry. Karl Fischer titration

INTRODUCCIÓN

El estudio de los fluidos (agua o soluciones acuosas) constituye un tema de creciente interés en la literatura geológica. En la superficie de la Tierra el agua es el principal agente de meteorización, erosión, transporte de los materiales erosionados (bien sea de forma mecánica o química), y deposición de los mismos. Los fluidos en la corteza terrestre también juegan un papel importante tanto en la diagénesis, en el metamorfismo y en la deformación de las rocas, como en la formación de minerales y en la alteración de las rocas debido a la movilización de fluidos acuosos hidrotermales. La circulación de fluidos que puedan estar en desequilibrio con las asociaciones minerales de las rocas, puede dar lugar a transformaciones mineralógicas (con precipitación de minerales secundarios) y texturales (cambios en la porosidad primaria) en la propia roca (Gill, 1989).

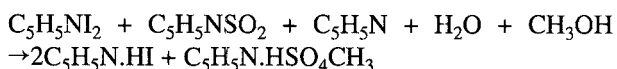
La procedencia del agua en la Geosfera es muy variable. Esta puede ser de origen meteórico (derivada de las precipitaciones atmosféricas e infiltradas a lo largo del ciclo hidrológico), connatas (atrapadas durante la sedimentación) o bien proceder de las fracciones volátiles de los magmas. El agua se encuentra presente en las formaciones geológicas, en tres formas diferentes: como agua intergranular rellenando el espacio poroso (ligada por adsorción a los bordes de grano), como inclusiones

fluidas intragranulares y como agua de composición de minerales hidratados.

Las rocas salinas, debido a su formación a partir de la evaporación de salmueras, contienen siempre pequeñas cantidades de agua. En los sedimentos salinos actuales, la sal puede llegar a presentar contenidos superiores al 2 % en peso (de las Cuevas y Pueyo, 1991), mientras que en rocas salinas antiguas, la mayor parte de los fluidos originales han sido expulsados, debido a la compactación y diagénesis. La cantidad de agua presente en las rocas salinas es muy variable pudiendo llegar a ser de decenas de partes por millón en sales diapíricas y superiores al 1 % en formaciones estratiformes (Roedder, 1984).

Existen básicamente dos métodos analíticos para la determinación del contenido de agua en las rocas salinas (Jockwer, 1981): la titulación de Karl Fischer y la termogravimetría.

La titulación de Karl Fischer está basada en la siguiente reacción de oxidación-reducción entre el I₂ y el SO₂ en presencia de agua,



En dicha reacción se utiliza metanol como disolvente y piridina (C₅H₅N) como estabilizante (Welcher, 1975). Debido a problemas de elevada toxicidad y de volatilidad de la piridina, actualmente se tiende a sustituir ésta por otras aminas inodoras y no tóxicas.

La termogravimetría se basa en determinar la pérdida de peso de una muestra al ser sometida a calentamiento progresivo. El calentamiento tiene lugar en un horno mientras es purgado por una corriente de gas inerte.

Debido a que en el resultado de los análisis pueden influir el flujo de gas empleado y la velocidad de calentamiento, es recomendable trabajar en condiciones standard (Vallet, 1972) que permitan la comparación de resultados.

En este trabajo se plantea la comparación de resultados analíticos de muestras alicuotas de rocas salinas, utilizando ambas metodologías en muestras de diferentes granulometrías a fin de poder establecer un método de análisis rápido y fiable para la determinación del agua presente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras objeto de estudio proceden de dos sondeos de 76 mm de diámetro realizados en la sal de muro de las Fm. Cardona y Guendulain, respectivamente. La caracterización petrográfica, mineralógica y de contenido de agua de ambos sondeos ha sido ya descrita (de las Cuevas, 1992; de las Cuevas y Pueyo, 1995). Para la comparación metodológica entre determinación del contenido en agua mediante la titulación de Karl Fischer y la termogravimetría, se seleccionaron 4 muestras que presentaban diferentes contenido en salmuera intergranular, inclusiones fluidas y minerales hidratados (concretamente polihalita). La composición mineralógica de las muestras estudiadas se presenta en la tabla 1. El tamaño de grano de las muestras estudiadas es del orden de 1 cm mientras que el tamaño de las inclusiones fluidas visibles por microscopía óptica oscila entre 10 y 100 µm.

La metodología seguida en el estudio comparativo de métodos analíticos de determinación de agua ha sido la siguiente: Aproximadamente 100 g de muestra fueron trituradas en una trituradora de mandíbulas hasta obtener

Tabla 1.- Composición mineralógica (expresada en % en peso) de las muestras estudiadas. n.d indica no detectado.

Table 1.- Mineralogical composition (expressed as wt %) of the studied samples. n.d stands for non detected.

| MUESTRA | HALITA | ANHIDRITA | POLIHALITA | ARCILLA |
|---------|--------|-----------|------------|---------|
| S-11 | 96.43 | 3.15 | n.d. | 0.42 |
| S-42 | 95.01 | 4.47 | n.d. | 0.52 |
| S-91 | 93.81 | 5.46 | n.d. | 0.73 |
| N-18 | 95.16 | n.d. | 4.66 | 0.18 |

una granulometría de 1 cm. Posteriormente fueron cuarteadas en dos partes alícuotas (o submuestras). De la primera de ellas se tomaron 10 g que fueron trituradas manualmente en un mortero hasta obtener una granulometría entre 2 y 3 mm, mientras que la segunda fue molturada en un molino de anillas a una granulometría inferior a 355 μm . Las muestras fueron guardadas en un almacén con humedad controlada (<35 %) a fin de evitar su hidratación. Los análisis termogravimétricos y las titulaciones de Karl Fischer fueron realizados tanto en las submuestras granuladas (2-3 mm) como en las molturadas.

En los análisis termogravimétricos, se cargó la termobalanza con, aproximadamente, 1 g de roca salina en un crisol de sílice. Con objeto de evitar proyecciones de la muestra durante el calentamiento, hecho frecuente debido a la decrepitación de las inclusiones, se instaló encima del crisol una doble tapadera de platino, la primera sobre la muestra y la segunda cerrando el crisol. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: intervalo de temperatura entre 20 y 450 $^{\circ}\text{C}$, velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y atmósfera de argón (flujo de gas 2 l/h). La temperatura máxima fue establecida en

450 $^{\circ}\text{C}$ debido a que las inclusiones fluidas terminan su decrepitación sobre unos 420 $^{\circ}\text{C}$ (Liptay, 1971; Jockwer, 1981). Los termogramas experimentales fueron restados de un blanco (determinado con una muestra inerte en las mismas condiciones experimentales) a fin de corregir la influencia del empuje de Arquímedes (que da lugar a una aparente ganancia de peso), corrección que es importante para pérdidas de peso inferiores al 0.1%. El tiempo empleado para cada análisis fué de unos 100 minutos.

La titulación de Karl Fischer fué realizada en un titulador Metrohm 702 SM Titrino. Dicho titulador consta de un vaso de valoración, dos electrodos (uno de referencia y el otro específico) y una bureta de 10 ml que está conectada a una botella que contiene el reactivo. Previamente al análisis de cada muestra, se realiza una titulación del agua presente en el metanol (calidad AI), siendo utilizada dicha determinación como blanco. Posteriormente se introdujeron unos 3 g de muestra en el vaso de valoración, que se cerró herméticamente a fin de evitar la absorción de humedad atmosférica por parte del metanol. Seguidamente se fué añadiendo el reactivo de Karl Fischer (exento de piridina; calidad AI) a

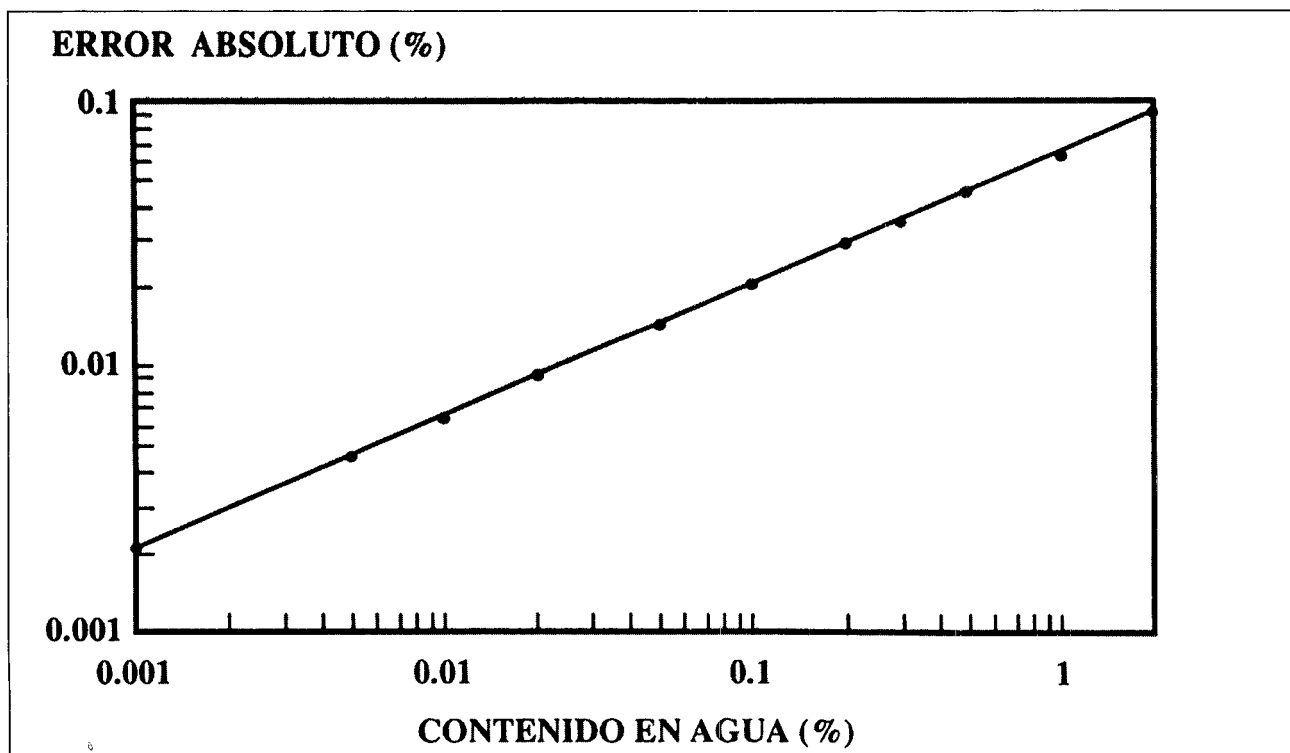


Figura 1.- Relación entre el error absoluto de muestreo (nivel de confianza del 95%) y el contenido en agua de la roca

Figure 1.- Relationship between absolute sampling error (95% level of confidence) and water content of the rock

través de la punta de bureta mediante impulsos de 100 μ l. El punto final de la titulación tiene lugar cuando todo el yodo se ha reducido a yoduro. Dicho punto puede detectarse mediante potenciometría (disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos) o bien visualmente (viraje del color de la solución de amarillo a pardo-rojizo), siendo el método potenciométrico más preciso. El tiempo empleado para cada análisis fué de unos 10 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reproducibilidad en la determinación del contenido en agua, entendida como la diferencia tolerable entre diferentes alicuotas obtenidas de una misma muestra tras sus varias fases de cuarteo en el laboratorio, ha sido calculada a partir de la ecuación de Gy (1979). El error de muestreo expresado en unidades de desviación standard S corresponde a

$$S^2 = \frac{C * d^3}{M}$$

donde

M es la cantidad de muestra expresada en g

d es el tamaño de grano máximo de la muestra expresado en cm

C es la constante del muestreo que depende de varios factores

$$C = f * g * l * (1-a)[1.2(1-a)+2.2a]/a$$

donde

f es el factor de forma de los granos (=0.5)

g es el factor de distribución de tamaño de grano (=0.5)

a , es el contenido en agua (en tanto por uno)

l , el factor de liberación del agua (0.05 para $d=1$, =0.13 para $d=0.2$, y =0.41 para $d=0.03$)

En este caso con dos fases de submuestreo (tras dos trituraciones), el error total S_t es igual a:

$$S_t^2 = S_1^2 + S_2^2$$

La figura 1 muestra en forma de gráfico bilogarítmico la relación entre el contenido de agua y el margen de error con un intervalo de confianza del 95%, en muestras granuladas. De esta figura puede deducirse que para muestras con un contenido del 1 % en peso de agua el error es de $\pm 0.07\%$, para muestras con contenidos del 0.3 % es de $\pm 0.04\%$ y para muestras con contenidos del 0.01 % el error es de $\pm 0.008\%$. Los errores en el caso de muestras molturadas son inferiores.

La precisión de los resultados analíticos para los dos métodos, entendida como la reproducibilidad de los resultados (Skoog y West, 1993), ha sido determinada sobre muestra molturada utilizando 4 alicuotas de la muestra S-91. Esta se ha expresado mediante el coeficiente de variación (desviación standard * 100/media). En el caso de la termogravimetría para un contenido promedio de 0.29 % el coeficiente de variación es de 2.82%, mientras que en el caso de la titulación de Karl Fischer, la misma serie presenta un contenido promedio de 0.19 % y un coeficiente de variación es del 5.91%. Si bien para ambos casos la precisión absoluta es similar, la precisión relativa varía. En cualquier caso el error analítico es inferior al de muestreo. El límite de detección para ambos métodos es de 0.01 %.

Los análisis termogravimétricos de las muestras seleccionadas pueden presentar 2 o 3 pérdidas de peso (figuras 2 y 3). La figura 2 muestra el comportamiento termogravimétrico de las alicuotas granulada y molturada de la muestra S-42. En el termograma aparecen dos curvas: la de la temperatura que asciende de izquierda a derecha, y la de pérdida de masa que desciende de izquierda a derecha. Hasta 120 °C se libera la salmuera intergranular mientras que a partir de los 300 °C y hasta los 420 °C decrepitan las inclusiones fluidas. La figura 3, que muestra el comportamiento termogravimétrico de las alicuotas granulada y molturada de la muestra N-18, presenta además una tercera pérdida de peso a partir de 250 °C atribuible a la deshidratación del agua de composición de la polihalita $[\text{Ca}_2\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. En esta muestra, que presenta inclusiones fluidas de menor tamaño que las de la S-42, la decrepitación de éstas tiene lugar a temperaturas de 370 °C.

En ambas figuras puede inferirse como el contenido en agua (tanto intergranular como presente en forma de inclusiones fluidas) disminuye drásticamente en las muestras de granulometría inferior a 355 μ m, lo que sugiere que durante la molturación pueden haberse destruido las inclusiones fluidas de mayor tamaño (entre 50 y 100 μ m) incorporándose su agua a la salmuera intergra-

Tabla 2.- Contenidos en agua (expresados en % en peso) de las alícuotas granuladas de las muestras estudiadas. TG indica el contenido total de agua medido por termogravimetría, IG indica el contenido de agua intergranular, IF indica el contenido de agua en forma de inclusiones fluidas, MH indica el contenido de agua presente en forma de minerales hidratados y KF indica el contenido total de agua determinado por el método de Karl Fischer.

Table 2.- Water content data (expressed as wt %) of the crushed subsamples. TG stands for total water content determined by thermogravimetry, IG stands for intergranular water content, IF stands for water present in fluid inclusions, MH stands for water in hydrated mineral form and KF stands for total water content determined by Karl Fischer titration.

| MUESTRA | TG | IG | IF | MH | KF |
|---------|------|------|------|------|------|
| S-11 | 0.69 | 0.39 | 0.30 | 0.00 | 0.07 |
| S-42 | 0.75 | 0.43 | 0.32 | 0.00 | 0.07 |
| S-91 | 0.35 | 0.15 | 0.20 | 0.00 | 0.13 |
| N-18 | 0.47 | 0.09 | 0.10 | 0.28 | 0.03 |

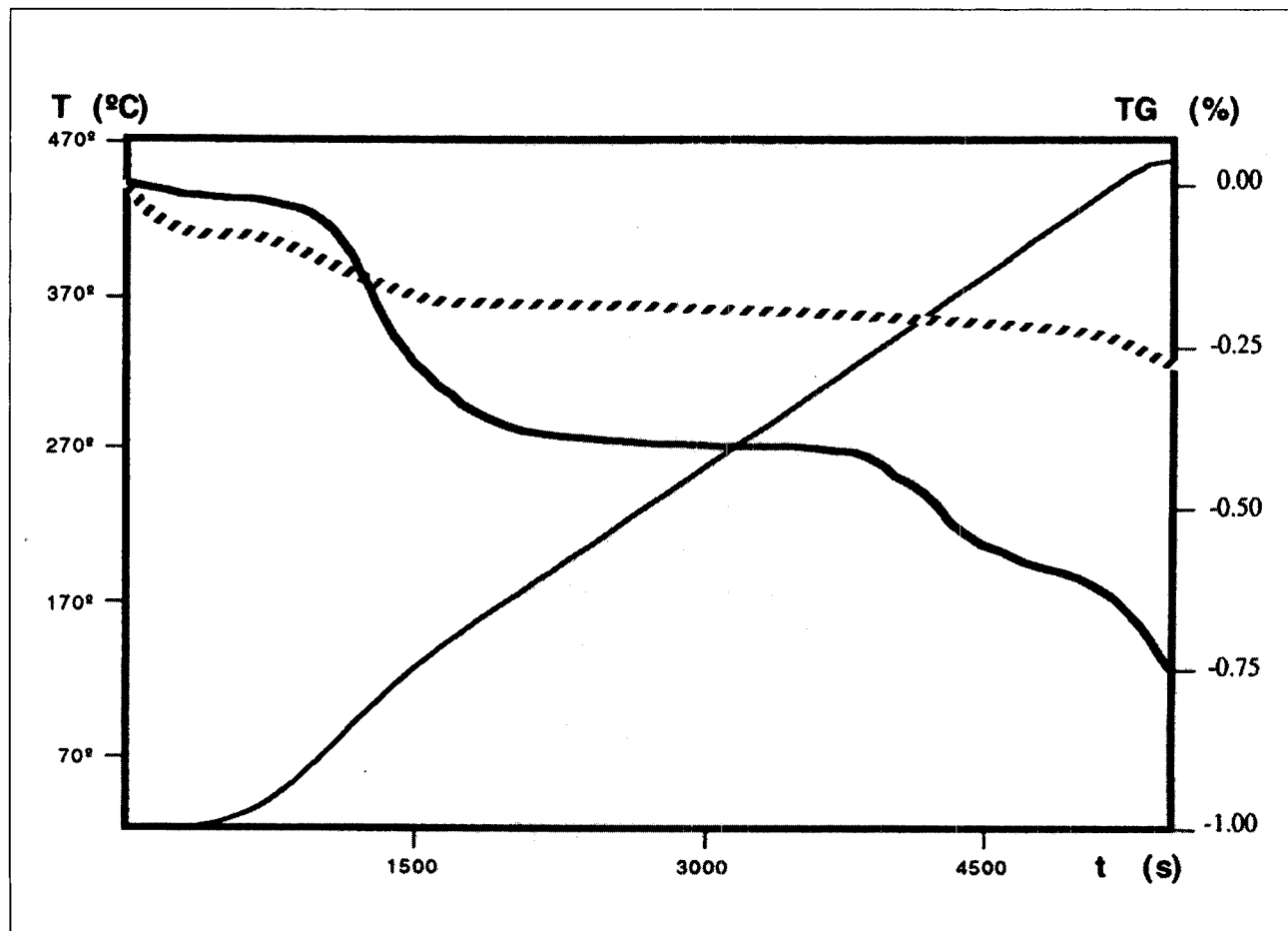


Figura 2.- Termogramas de la muestra S-42. En trazo continuo se muestra el termograma de la alícuota granulada, mientras que en trazo discontinuo se representa el termograma de la alícuota molturada.

Figure 2.- Thermograms of sample S-42. The figure shows both thermograms, that of the crushed subsample (continuous line) and that of the milled subsample (dashed line)

Tabla 3.- Contenidos en agua (expresados en % en peso) de las alícuotas molturadas de las muestras estudiadas. TG indica el contenido total de agua medido por termogravimetría, IG indica el contenido de agua intergranular, IF indica el contenido de agua en forma de inclusiones fluidas, MH indica el contenido de agua presente en forma de minerales hidratados y KF indica el contenido total de agua determinado por el método de Karl Fischer.

Table 3.- Water content data (expressed as wt %) of the milled subsamples. TG stands for total water content determined by thermogravimetry, IG stands for intergranular water content, IF stands for water present in fluid inclusions, MH stands for water in hydrated mineral form and KF stands for total water content determined by Karl Fischer titration.

| MUESTRA | TG | IG | IF | MH | KF |
|---------|------|------|------|------|------|
| S-11 | 0.22 | 0.15 | 0.07 | 0.00 | 0.17 |
| S-42 | 0.26 | 0.20 | 0.06 | 0.00 | 0.17 |
| S-91 | 0.26 | 0.21 | 0.05 | 0.00 | 0.22 |
| N-18 | 0.24 | 0.05 | 0.04 | 0.15 | 0.04 |

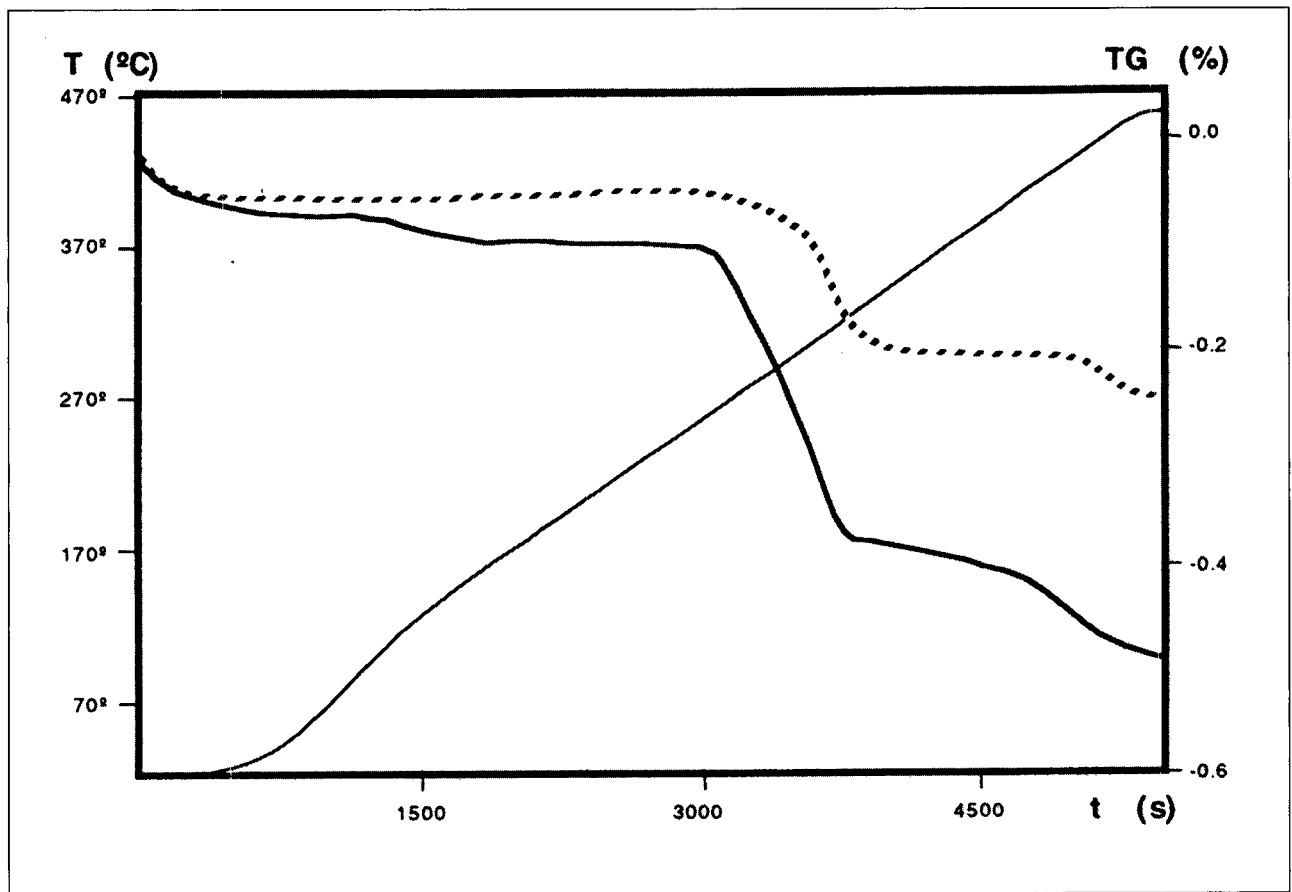


Figura 3.- Termogramas de la muestra N-18. En trazo continuo se muestra el termograma de la alícuota granulada, mientras que en trazo discontinuo se representa el termograma de la alícuota molturada.

Figure 3.- Thermograms of sample N-18. The figure shows both thermograms, that of the crushed subsample (continuous line) and that of the milled subsample (dashed line)

nular y haber quedado gran parte de esta última adsorbida a las paredes del molino. La tabla 2 presenta los contenidos en agua de las alicuotas granuladas obtenidos a partir de la termogravimetría (tanto totales como desglosados en los diferentes tipos), así como los obtenidos a partir de la titulación de Karl Fischer (agua total). Los resultados obtenidos para las alicuotas molturadas son presentadas en la tabla 3. Puede observarse que para los análisis termogravimétricos, las alicuotas molturadas presentan menores contenidos en agua que sus homólogas granuladas, mientras que el contenido en agua determinado mediante la titulación de Karl Fischer es mayor en las alicuotas molturadas que en las granuladas.

La comparación de los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico y titulación de Karl Fischer, en el caso de las alicuotas granuladas presenta importantes discrepancias que no pueden ser atribuibles de ningún modo a la variabilidad inherente al muestreo. El contenido en agua determinado mediante termogravimetría es sensiblemente superior al detectado mediante la titulación de Karl Fischer.

En las alícuotas molturadas, donde el agua se encuentra fundamentalmente adsorbida a los bordes de grano, los resultados obtenidos en ambos métodos presentan mayor similitud, excepto en el caso de la muestra N-18 donde el agua se encuentra básicamente en forma de polihalita. El contenido en agua intergranular detectado mediante termogravimetría y el contenido en agua total detectado mediante titulación de Karl Fischer son muy próximos pudiendo ser las pequeñas variaciones atribuibles a la variabilidad entre alícuotas y precisión del método. Dicho hecho sugiere pensar que la titulación tiene lugar sólo con el agua intergranular, no pudiendo reaccionar con la presente en forma de inclusiones ocluidas en el interior de los cristales de halita, ni con la de composición de los minerales hidratados. Este problema podría ser solventado mediante la descomposición térmica de los minerales hidratados y/o decrepitación de las inclusiones fluidas en un horno que permitiera la salida del vapor de agua al vaso de valoración del titulador.

Otro efecto observado en las determinaciones de agua mediante la titulación de Karl Fischer es la menor cantidad que se detecta en las muestras granuladas en comparación con las molturadas. Este efecto puede ser atribuible a que en las muestras granuladas la relación superficie volumen es muy baja, por lo que el reactivo de Karl Fischer sólo penetra en los poros más superficiales (reaccionando obviamente con una proporción de agua intergranular inferior a la real).

CONCLUSIONES

La comparación entre ambos procedimientos analíticos en la determinación del contenido en agua de rocas salinas ha mostrado que pueden existir importantes discrepancias según la metodología de trabajo utilizada.

En el caso de las muestras molturadas existe una buena concordancia entre la determinación de agua mediante titulación de Karl Fischer y el contenido en agua intergranular detectado mediante termogravimetría. No obstante, mediante la titulación (sin realización previa de una desorción térmica de las muestras) no puede cuantificarse el agua presente en forma de inclusiones fluidas o de composición de minerales hidratados. Además, la molturación de las muestras es responsable de pérdidas de agua que puede quedar adsorbida a las paredes del molino.

En el caso de la determinación de agua en material granulado existen grandes discrepancias entre los resultados obtenidos mediante termogravimetría y titulación de Karl Fischer, ya que el reactivo de Karl Fischer sólo reacciona con el agua presente en los poros más superficiales (y por eso más accesibles al reactivo) de las muestras.

Por lo anteriormente expuesto, la termogravimetría de muestras granuladas (2-3mm) es el método analítico más adecuado para la determinación del contenido total en agua presente en las rocas salinas. Con dicha granulometría se preservan, en su gran mayoría, las inclusiones fluidas presentes, así como se minimizan los fenómenos de adsorción/desorción de agua de humedad durante el tratamiento de las muestras previo a su análisis. Dicho método tiene el interés añadido de permitir diferenciar y cuantificar los distintos tipos de agua presentes en la roca salina. Cabe destacar que el análisis termogravimétrico es unas diez veces más lento que la titulación de Karl Fischer.

Los resultados anteriormente expuestos, sugieren que los comportamientos observados en las rocas salinas puedan ser extrapolables a otros tipos de formaciones geológicas. En rocas porosas, el agua intergranular podría ser detectada fácilmente mediante la titulación de Karl Fischer, siendo más difícil en aquellas que presentaran un tamaño de poro pequeño (el caso de las rocas salinas). En cambio el agua presente en forma de inclusiones fluidas o de composición de minerales hidratados necesita tratamientos térmicos que faciliten su liberación por lo que el método termogravimétrico parece más aconsejable.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con una Ayuda a la investigación (GRQ94-109) del Comissionat per Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya. Asimismo deseo expresar mi gratitud a Rosa María Marimon y Eva Aracil de los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona por las facilidades prestadas para la realización de los análisis de titulación de Karl Fischer. Finalmente deseo agradecer a Juan José Pueyo y Javier García Veigas la lectura crítica del manuscrito así como sus sugerencias y comentarios.

BIBLIOGRAFÍA

DE LAS CUEVAS, C.; (1992): *Análisis del contenido en agua en formaciones salinas. Su aplicación al almacenamiento de residuos radiactivos*. Tesis Doctoral, Univ. Barcelona (no publicada), 175 p

DE LAS CUEVAS, C. y PUEYO, J.J.; (1991): Caracterización y cuantificación termogravimétrica de los diferentes tipos de agua presentes en formaciones salinas. *Bol. Soc. Esp. Min.* 14, 15-21

DE LAS CUEVAS, C. y PUEYO, J.J.; (1995): The influence of mineralogy and texture in the water content of rock salt formations. Its implications in radioactive disposal. *Appl. Geochemistry*, 10, 317-327

GILL, R.; (1989): *Chemical Fundamentals of Geology*. London, Chapman & Hall, 292 p.

GY, P.; (1979): *Sampling of Particulate Materials: Theory and Practice*. Amsterdam, Elsevier, 431 p.

JOCKWER, N.; (1981): *Untersuchungen zu Art und Menge des im Steinsalz des Zechsteins enthaltenen Wassers sowie dessen Freisetzung und Migration im Temperaturfeld endgelagerter radioaktiver Abfälle*. GSF-Bericht T 119, 134 p.

LIPTAY, G.; (1971): *Atlas of Thermoanalytical Curves*. Vol 1, London, Heyden & Son Ltd., 116 p.

ROEDDER, E.; (1984): The fluids in salt. *Am. Mineral.*, 69, 413-439

SKOOG, D.A. y WEST, P.M.; (1993): *Química Analítica*. Madrid, McGraw-Hill, 725 p.

VALLET, P.; (1972): *Thermogravimétrie. Monographies de Chimie Minerale*. Paris, Ed. Gauthier-Villars, 385 p.

WELCHER, F.J.; (1975) *Standard Methods of Chemical Analysis*. Vol. 2A, New York, Robert E. Krieger Publ. Co. Huntington, 1282 p.