

# Interpretación de los contenidos en elementos minoritarios en la sal de mesa mediante FRX

Elisabet Playà (1\*), Enric Juanmartí (1), Cristina Gaya (1), Irene Cantarero (1), Anna Travé (1), Vinyet Baqués (1), Maite Romero (2), Rubén Martínez (2)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (España)

(2) Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona. Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (España)

\* corresponding author: [eplaya@ub.edu](mailto:eplaya@ub.edu)

**Palabras Clave:** Sal de Mesa, Fluorescencia de rayos X (FRX), Inclusiones Fluidas, Elementos Minoritarios. **Key Words:** Table Salt, X-Ray Fluorescence (XRF), Fluid Inclusions, Minor Elements.

## INTRODUCCIÓN

La sal de mesa es el único mineral comestible que se consume diariamente. El interés por este producto ha crecido en las últimas décadas en la cultura gastronómica, presentándose como un producto gourmet, muy apreciado en la alta cocina. Existe numerosa bibliografía sobre la composición química de la sal de mesa, siendo la fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) las técnicas analíticas más habitualmente usadas para su análisis químico (Drake & Drake, 2011, Sainz-López et al., 2019; entre otros). Sin embargo, se ha prestado poca atención a la distribución de estos elementos dentro de la sal comercial. En este trabajo se presenta una valoración de la adecuación del método analítico de FRX para el análisis de los elementos minoritarios de diferentes sales de mesa y se analiza la distribución de estos elementos dentro de los cristales de sal.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se han procesado 15 sales comerciales envasadas. Las sales se han seleccionado buscando el mínimo procesado industrial de las mismas y evitando, por ejemplo, procesos de refinado, aromatización, limpieza, etc. Las muestras se han analizado por duplicado, siguiendo dos protocolos de preparación: molienda convencional y molienda en una matriz de etanol. Este segundo protocolo permite eliminar las inclusiones fluidas en el alcohol, y recuperar la halita sólida libre de inclusiones fluidas (Moretto, 1988). Los productos en polvo han sido analizados mediante FRX (espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitud de onda en condiciones estándar) después de realizar dos pastillas de polvo prensado para cada muestra (en seco y en alcohol). Las rectas de calibrado se han construido a partir de patrones específicos realizados con una matriz de NaCl suprapuro y adición de KCl-CaCO<sub>3</sub> (patrones combinados K-Ca), SrCl-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (patrones combinados Sr-Fe), MgO (patrón Mg) y BrK (patrón Br).

## INTEGRACIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### Validación del método analítico: FRX

Las concentraciones obtenidas para los diferentes elementos minoritarios analizados se presentan en la Tabla 1. Las desviaciones estándar promedio para cada elemento (calculadas entre las dos pastillas representativas de cada muestra) son diversas según el elemento, siendo adecuadas para el Sr-Br e inadecuadas para Mg, K, Ca y Fe, con una amplia dispersión de resultados para la misma muestra. Esta diversidad de resultados puede interpretarse debido a: a) heterogeneidad de la muestra; o, b) importante efecto de la matriz (absorción de la radiación emitida por parte de la propia muestra). Las muestras se han homogeneizado durante la molienda, partiendo de unos 25g de halita inicial. Además, la heterogeneidad de la muestra, de ser éste el factor, se reflejaría en una dispersión de valores para todos los elementos analizados y para todos los duplicados, incluyendo Br y Sr. El efecto de presencia o no de inclusiones fluidas (comparación de resultados entre molienda en seco y en etanol) se correlaciona en algunos elementos con una mayor dispersión de los valores. Por el contrario, se muestra una relación inversa entre el número atómico (Z) y la desviación estándar, sin considerar el Fe, lo cual pone de manifiesto el importante efecto de absorción por parte de la propia matriz en esta tipología de muestras y se valora que éste es el factor principal de la

dispersión de resultados. Los patrones no presentan tal variabilidad, con desviaciones estándar aceptables; los patrones son sintéticos, a partir de mezclas puras de reactivos que no contienen elementos que se interfieren, por lo que la matriz es mucho más sencilla, conteniendo NaCl ultrapuro y el reactivo correspondiente al elemento (o elementos) a analizar. Con los resultados presentados se pone de manifiesto que la FRX es solo viable para Sr y Br, pero no para los elementos más ligeros (Mg, K, Ca), lo cual no permite prescindir de otras técnicas complementarias para realizar análisis completos de los elementos minoritarios (ICP-OES).

### Presencia de inclusiones fluidas en las sales de mesa y composición química

Los valores de Br y Mg obtenidos en las sales molidas en seco revelan una tendencia a ser mayores que en las sales molidas en etanol, mientras que Sr y Ca se presentan similares. Si bien queda claro que la técnica de FRX no es la mejor opción para analizar Mg (o Ca), la tendencia paralela entre Br y Mg sugiere que los datos sí que pueden ser considerados aptos para análisis semicuantitativos. Br y Mg son dos elementos con comportamiento similar durante la evaporación y precipitación de evaporitas, con tendencia a acumularse en la salmuera hasta estadios de alta salinidad. El Br puede sustituir parcialmente al Cl en la red cristalina de la halita, pero mayoritariamente se mantiene en solución y, por lo tanto, abundante en las inclusiones fluidas atrapadas en la halita. El Mg puede precipitar en sulfatos, pero también se mantiene en solución hasta la precipitación de las sales K-Mg, en los últimos estadios evaporíticos (no correspondientes a la precipitación de la halita en las salinas antrópicas). Por consiguiente, el descenso de Mg-Br (junto con el descenso de las desviaciones estándar promedio) en la sal molida en alcohol respecto a la molienda en seco revela la abundancia de inclusiones fluidas en las sales de mesa.

Por el contrario, Ca y Sr no varían sustancialmente en los dos tipos de molienda, sugiriendo que estos elementos se encuentran principalmente en fase sólida, en forma de minerales acompañantes a la halita (carbonatos y/o sulfatos, que incluyen Ca como elemento mayoritario y que parcialmente es sustituido por Sr).

El Fe muestra valores anómalos y dispersos, sin tendencia clara, sugiriendo que se encuentra en minerales de pequeñas dimensiones dispersos entre la matriz de halita, siendo casi imposible su completa homogeneización.

El K muestra grandes oscilaciones de las desviaciones estándar y ninguna tendencia clara.

	Molienda en seco			Molienda en etanol		
	ppm promedio	SD	CV (%)	ppm promedio	SD	CV (%)
Mg	832,2	139,9	16,8	314,6	49,2	15,7
K	1982,9	154,0	7,8	1985,4	164,2	8,3
Ca	1368,7	60,5	4,4	1405,3	35,3	2,5
Fe	64,5	58,5	90,8	146,1	134,0	91,7
Br	87,7	1,8	2,0	38,0	0,8	2,0
Sr	65,2	0,5	0,8	61,2	0,9	1,5

**Tabla 1.** Concentraciones promedio en ppm (mg/kg) de Mg, Ca, Fe, Br y Sr de 15 muestras de sal de mesa y desviaciones estándar, según si se ha realizado una molienda en seco (incluyen las inclusiones fluidas) o en etanol (sal libre de inclusiones fluidas). SD: Desviación estándar. CV: Coeficiente de variación.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los proyectos del MCIN/AEI, DGICYT PID2021-122467NB-C22, PID2020-118999GB-I00 y Grupo Consolidado de Investigación de “Geología Sedimentaria” (2021 SGR 00349) por el soporte económico.

### REFERENCIAS

- Drake, S.L. & Drake, M.A. (2011): Comparison of salty taste and time intensity of sea and land salts from around the world. *J. Sens. Stud.*, **26**, 25–34.
- Moretto R. (1988): Observations on the incorporation of trace elements in halite of Oligocene salt beds, Bourg-en-Bresse Basin, France. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **52**, 2809-2814.
- Sainz-López, N., Boski, T., Sampath, D. M. R. (2019): Fleur de Sel Composition and Production: Analysis and Numerical Simulation in an Artisanal Saltern. *J. Coas. Res.*, **35**, 1200–1214.