

ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN LA EXPLORACION GEOQUIMICA; I. GENERALIDADES

Liberto de Pablo-Galán *

RESUMEN

El análisis geoquímico de rocas y minerales por fluorescencia de rayos X en muestras disueltas en tetraborato de litio es presentado. Siendo que la fluorescencia sobre rocas es de exactitud y precisión solamente aceptable en ciertos casos de exploración geológica, se demuestra que, por fusión y disolución en el borato, se destruyen los efectos de matriz y obtienen análisis dentro de la especificación de dos veces la desviación estandar, muy aceptables en exploración geológica y minera. Para los componentes SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , Cu , Pb , Zn , Ag , Mo y Mn se presentan los algoritmos intensidad-concentración. Se especifica el procedimiento de análisis, que implica determinación independiente de los volátiles de la roca y corrección de las concentraciones calculadas. fusión en borato de litio pulverización y prensado. La técnica es aceptada como rápida, con tiempo de análisis por elemento del orden de segundos. Las concentraciones cubiertas son las propias de las rocas comunes, con mineralizaciones metálicas de hasta 18%.

ABSTRACT

The geochemical analysis by X-ray fluorescence of rocks and minerals dissolved in lithium tetraborate is presented. XRF, when applied to mineral samples fused in the borate, thus limiting matrix effects, produces results within twice the standard deviation, quite satisfactory for geological exploration and mineral deposits evaluation. Algorithms intensity, concentration for SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , Cu , Pb , Zn , Ag , Mo , and Mn are computed. The analytical procedure is specified, including correction for volatil components and sample preparation. The technique is qualified as rapid, requiring analytical times in the order of seconds. The concentration covered are those normally accepted for rocks with metallic mineralizations up to 18%.

INTRODUCCION

El análisis químico por fluorescencia de rayos X está bien establecido dentro de la Geoquímica moderna, por sus ventajas notables de rapidez, capacidad, costo, automatización y no destrucción de la muestra. Sin embargo, en materiales geológicos, que involucran una asociación compleja de elementos, se ve parcialmente limitado por los llamados efectos interelementales que reducen su aplicación y precisión. Numerosos esfuerzos se dedican a encontrar una solución que, manteniendo las características de la técnica, produzca resultados precisos y exactos.

Rocas y minerales representan una aplicación compleja de la fluorescencia de rayos X porque en ellos están prácticamente todos los elementos en las más variadas asociaciones químicas y mineralógicas. Si además se implican las extensas posibilidades de rocas, paragénesis y propósitos que pueden concurrir en una exploración geológica, no es tarea simple el diseñar un sistema analítico que produzca resultados precisos para las posibles situaciones que pueden preverse en la exploración. A continuación, se propone un sistema para analizar los componentes de rocas y los elementos metálicos en concentraciones altas y a nivel de trazas, manteniendo los efectos interelementales en un mínimo.

REVISION DE LA LITERATURA

En fluorescencia de rayos X, la intensidad $I(\lambda_i)$ de la radiación de una longitud de onda emi-

tida por un elemento contenido en una matriz de elementos J, es proporcional a su concentración. Tres tipos de excitación (Jenkins, 1974) afectan $I(\lambda_i)$:

- (1)—directa, de λ_i , por la radiación primaria incidente.
- (2)—secundaria, incrementándose $I(\lambda_i)$ por efecto de un elemento A de la matriz.
- (3)—secundaria, aumentando $I(\lambda_i)$ por efecto de tercer elemento, esto es, de un elemento B de la matriz sobre otro A que, a su vez, influye sobre i,

y de dos de absorción:

- (4)—primaria, modificando la radiación λ_i por otros elementos de la matriz.
- (5)—secundaria, en la que λ_i es absorbida por todos los elementos de la matriz, incluyendo.

Los efectos 1 y 4 son normalmente los más importantes. Todos ellos están asociados a la naturaleza de la matriz e incluyen fenómenos de mineralogía, cristalinidad, coordinación química, tamaño de partícula, etc.

Como primer objetivo para obtener análisis exactos y precisos, se plantea el control adecuado de la intensidad de la radiación excitada, característica del elemento analizado, su excitación y absorción.

Los efectos de la matriz de la roca sobre el elemento analizado, tradicionalmente se han minimizado por los procedimientos de estandar interno y de dilución. En el primero se admite que, siendo la excitación secundaria y la absorción más acen-

* Consejo de Recursos Minerales. Niños Héroes 176, México 7.
D. F. e Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México 20, D. F.

tuadas entre los elementos próximos en la Clasificación Periódica, por su estructura atómica y cercanía de las líneas características y aristas de absorción, los efectos pueden reducirse agregando un elemento o estandar interno cuya línea característica se afecte paralelamente a la del elemento analizado. En el de dilución, efectos de matriz se limitan por dilución de la muestra a manera de aumentar o reducir su absorción.

Ambos son recomendables, pero se vuelven tediosos y problemáticos cuando son varios los elementos a analizar y estandares a agregar, pudiéndose incurrir en efectos adicionales entre éstos. Materiales geológicos, con la diversidad de elementos que contienen, no simplifican la situación mientras que otros, como los metales, no se prestan a un mezclado simple.

Una modificación de lo anterior es el uso del espectro característico del tubo como estandar interno. Andermann y Kemp (1958) sugirieron originalmente el empleo como referencia de la radiación primaria difundida por la muestra. Kalman y Heller (1962) lo aplicaron a trazas de metales pesados y suelos de matrices ligeras. Reynolds (1963, 1967) a elementos de bajo peso atómico. Dunton (1968) a bromo en salmueras, Levinson y de Pablo (1975) para elementos más pesados que el hierro en matrices poco absorbentes, concluyendo que pueden obtenerse resultados aceptables, aún a niveles de partes por millón, en matrices ideales de baja absorción. Permanece, sin embargo, la situación de las amplias variaciones de composición en rocas, que no siempre pueden manejarse por estos procedimientos.

En años recientes se han desarrollado los modelos empíricos de corrección de la intensidad $I(\lambda_i)$, simplificando la preparación y control de muestras. Inicialmente lo propuso Sherman (1956) con el algoritmo de la ec. (1), deducida de datos experimentales obtenidos de muestras conocidas. Fue seguido por

$$W_A = R_A (W_A + K_A^b W_B + K_A^c + W_C + \dots) \quad (1)$$

- W_A concentración del elemento analizado.
- W_B, W_C concentración de otros elementos en la matriz.
- R_A relación de intensidad.
- K constante de proporcionalidad.

similares de Lucas-Tooth y Price (1961), ec. (2), Lucas-Tooth y Payne (1963), ec. (3), Lachance y Traill (1966), ec. (4), para mezclas binarias. Claisse y Quintin (1967), ec. (5), Rasberry y Henrich (1970) ec. (6).

$$W_{min} = \alpha_n + J_{min} (K_0 + \sum_k K_{nn} I_{xm}) \quad (2)$$

$$W_{min} = \alpha_n W_{min}^{ap} (K_0 + \sum_k K_{nx} W_{kn}^{ap}) \quad (3)$$

$$W_A = R_A (W_A + K_A^b W_B) \quad (4)$$

$$\frac{W_i}{R} = K_i + \sum \alpha_{ij} W_j + \sum \alpha_{ij} W_j^2 \quad (5)$$

$$\frac{W_i}{R_i} = K_i + \sum \alpha_{ij} W_j + \frac{\sum \alpha_{ik} W_k}{1 + W_i} \quad (6)$$

La evaluación matemática más completa de la intensidad $I(\lambda_i)$ fluorescencia primaria y secundaria, fue propuesta por Shiraiwa y Fujimo (1967) Sus algoritmos, ecuaciones (7) y (8) son complejas y demandan facilidades substanciales de computación con frecuencia no accesibles. Incluyen el factor $J(\lambda)$ característico del espectro del tubo, que no es fácil de establecer y les da cierto carácter de aproximación.

Intensidad de la fluorescencia primaria:

$$I_p(\lambda_i) = \frac{1}{\text{sen } \Psi_2} \int_{\lambda_{minimo}}^{\lambda_{borde}} j(\lambda) \frac{Q_i(\lambda)}{(\lambda) \text{sen } \Psi_1 + \mu_n(\lambda_i) \text{sen } \Psi_2} d(\lambda) \quad (7)$$

Intensidad de la fluorescencia secundaria

$$I_s(\lambda_i) = \frac{1}{2 \text{sen } \Psi_2} \sum_{j=1}^n \int_{\lambda_{minimo}}^{\lambda_{borde}} j(\lambda) \frac{Q_i(\lambda) Q_j(\lambda_i)}{\mu_n(\lambda) \text{sen } \Psi_1 + \mu_n(\lambda_i) \text{sen } \Psi_2} \left\{ \frac{\text{sen } \Psi_2}{\mu_n(\lambda_i)} I_n \left[\frac{1 + \mu_n(\lambda_i) \text{cosec } \Psi_2}{\mu_n(\lambda_j)} \right] + \frac{\text{sen } \Psi_1}{\mu_n(\lambda)} I \left[\frac{1 + \mu_n(\lambda_i) \text{cosec } \Psi_1}{\mu_n(\lambda_j)} \right] \right\} d\lambda \quad (8)$$

$$Q_i(\lambda) = \mu_i(\lambda) W_i \left[\frac{r_i - 1}{r_i} \right] W_i g_i$$

$$Q_i(\lambda) = \mu_j(\lambda) W_j \left[\frac{r_i - 1}{r_i} \right] W_j g_j$$

$$Q_i(\lambda_i) = \mu_i(\lambda_i) W_i \left[\frac{r_j - 1}{r_j} \right] W_i g_i$$

La complejidad del modelo de Shiraiwa y Fujimo, propició la búsqueda de sistemas más simples. Jenkins y de Vries (1969) y Jenkins (1974) propusieron la simplificación de la ec. (9). La evaluación del espectro característico del tubo, factor

$$I(\lambda_i) = P_i W_i \int_{\lambda_{minimo}}^{\lambda_{arista}} J(\lambda) \frac{\mu_i(\lambda)}{\sum_j \alpha_j W_j} \quad (9)$$

- $I(\lambda_i)$ Intensidad de la radiación característica
- P_i constante
- W_i concentración del elemento analizado i
- λ longitud de onda
- $J(\lambda)$ factor del espectro del tubo
- μ coeficiente de absorción de masa
- α_j factor proporcional al efecto del elemento j sobre el i
- W_j concentración de elementos que interfieren

$J(\lambda)$, es resuelta por Criss y Birks (1968) según su método de parámetros fundamentales, midiéndolos independientemente en muestras separadas y requiriendo apreciable computación. Stephenson (1971) desarrolló un programa utilizando el concepto de longitud de onda efectiva-aproximadamente 2/3 del

valor de la arista de absorción del elemento excitado fundamentando en que la parte más efectiva del espectro continuo ocurre hacia longitudes de onda menores que dicha arista de absorción.

Jenkins (1974) modifica las ecuaciones (7) y (8) de Shiraiwa y Fujimo suponiendo que:

1 solamente hay fluorescencia primaria

$$J_p(\lambda_i) = I(\lambda_i)$$

2 la longitud de onda efectiva es

$$I_e = \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} J(\lambda) \cdot d\lambda$$

3 la constante geométrica es

$$K_i = \frac{Q_i(\lambda)}{\sin \Psi_2} \mu_a(\lambda) \sin \Psi + \mu_n(\lambda_i) \sin \Psi_2$$

$$= \sum_j W_j [\mu_j(\lambda) + A \mu_j(\lambda_i)]$$

y reduciendo a la ec. (10). Aplicada simultáneamente a rocas problemas y de referencia, y expresada en términos de relación de

$$I(\lambda_i) = \frac{K_i W_i}{\sum_j \alpha_j W_j} \quad (10)$$

intensidades puede simplificarse a la ec. (11), en la que los efectos de la matriz o de sus componentes sobre el elemento analizado i es calculada en términos de factores α_j de influencia.

$$W_i = R(\lambda_i) \sum W_j \alpha_j \quad (11)$$

La absorción secundaria, debida a la matriz, ha sido evaluada por otros autores — Salmon y Blackledge (1956), Salmón (1958), Norrish y Taylor (1962) — en experimentos independientes basados en la ley Lambert-Beer. No ha sido muy aceptada por requerir mediciones individuales para cada muestra y de no ser suficientemente precisa a largas longitudes de onda, donde los coeficientes de absorción son mayores. Ambos casos comunes en rocas y minerales.

Jenkins (1974) comenta sobre los procedimientos empíricos para el cálculo de concentraciones basados en algoritmos concentración — intensidad, refinados por regresión múltiple de datos experimentales de muestras de referencia, o en algoritmos expresados como funciones de los coeficientes de absorción. La ec. (10) anterior, aplicada a una mezcla binaria y referida a un estandar puro, se reduce a la ec. (12).

$$W_A = R_A [1 + \alpha_{AB} W_B] \quad (12)$$

$$R_A = \frac{(1_A)^X}{(1_A)^R} \quad (13)$$

$$\alpha_{AB} = \frac{\mu_B(\lambda) + A \mu_B(\lambda_A)}{\mu_A(\lambda) + A \mu_B(\lambda_A)} - 1 \quad (14)$$

W_A	concentración del elemento analizado A, fracción peso
W_B	concentración del elemento interferente B
I	intensidad medida
R_A	relación de intensidades
α_{AB}	factor de influencia del elemento B sobre el A
μ	coeficiente de absorción de masa
λ	longitud de onda efectiva (2/3 de la longitud de onda de la arista de absorción)
λ_A	longitud de onda excitada
A	factor geométrico del espectrómetro (1.5-2.0)

El factor α_{AB} o de influencia del elemento B sobre el A puede calcularse: gráficamente, de la ec. (12), siendo la pendiente por regresión de datos experimentales aplicados a la ec. (12) de la ec. (14) usando los valores publicados para los coeficientes de absorción de masa.

Para mezclas de varios componentes, que es el caso de rocas y minerales, el mismo autor sugiere la ec. (15), referida a un estandar puro, y la ec. (16), referida a cualquier estandar. Los valores de α_{ij} son negativos cuando j aumenta la intensidad de $I(\lambda_i)$, como, por ejemplo, cuando λ_j

$$W_i = R_i (1 + \sum \alpha_{ij} W_j) \quad (15)$$

W_i	fracción peso del elemento analizado
W_j	fracción peso del elemento interferente
R_i	relación de intensidad del elemento analizado referida a un estandar puro
α_{ij}	factor de influencia del elemento j interferente sobre el i analizado

$$W_i = R_i (K_i + \sum_j \alpha'_{ij} W_j) + B_i \quad (16)$$

R_i relación de intensidades referida a cualquier estandar

$$R_i = R_i K_i$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha'_{ij}}{K_i}$$

es cercana a la λ de la arista de absorción del elemento analizado. Jenkins sugiere substraer 0.5 del valor de α cuando el efecto es apreciable o, 0.3, cuando el incremento es menor. Si los factores de corrección se refieren a intensidades en vez de a concentraciones, la ecuación aplicable es la (17).

$$W_i = K_i (K_i + \sum_j K_{ij} 1_j) + B_i \quad (17)$$

Jenkins y de Vries (1969) y Jenkins (1974) comentan sobre las características físicas de la muestra y sus efectos sobre la radiación excitada. Dado que ésta se genera a cierta profundidad, resulta afectada por uniformidad de la muestra, tamaño de partícula, mineralogía, asociación química y diferencias entre los coeficientes de absorción de los varios componentes, tanto en cuanto a la penetración de la radiación incidente como en la absorción de la radiación excitada. Molienda fina debe reducir los efec-

tos pero diferencias en dureza, etc., entre los varios minerales de una roca puede incrementar y después reducir la intensidad de la radiación excitada de los componentes de los minerales blandos (Gunn, 1960).

Desviaciones de la longitud de onda de la radiación excitada pueden ser consecuencia de la estructura y coordinación de los átomos, siendo que aquella se origina por el cambio de electrones de unos orbitales a otros y la densidad electrónica varía según la valencia y coordinación de los orbitales externos. El efecto es notable en elementos de bajo número atómico, entre los que se cuentan algunos componentes mayores de las rocas.

Errores o variaciones instrumentales también tienen aporte a la confiabilidad del análisis. Considerando que la intensidad de la línea excitada y el espectro del tubo son función de la muestra y de la energía aplicada, es claro que este tipo de error puede reducirse operando en términos de relación de intensidades de la línea característica al fondo difuso del espectro o a otro patrón de referencia.

Las ventajas de la técnica de dilución, antes mencionada, conviene tenerlas presentes, particularmente, en rocas que, por su composición compleja, no se prestan fácilmente al uso de estándares internos. Rose y otros (1962), Welday y otros (1964) la recomiendan, incluyendo la fusión como una forma de dilución.

Si la intensidad medida es directa a la absorción del elemento analizado e inversa a la de otros componentes de la roca, ésta puede reducirse, aumentarse o uniformizarse por dilución.

La fluorescencia de rayos X es tradicionalmente aplicada a los metales contenidos en una roca, frecuentemente ignorando los efectos de halógenos, oxígeno o de componentes volátiles como oxhidrilos, agua, óxidos de carbono o azufre, etc. La preparación de la muestra y la aplicación de los modelos matemáticos establecidos para el cálculo de la concentración deben incluir las correcciones pertinentes por los componentes volátiles de la roca (de Jongh, 1976).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Andermann, G., y Kemp, J. W., 1958, *Anal. Chem.*, v. 30, p. 1306-1309.

- Claisse, F., y Quintin, M., 1967, *Can. Spectr.*, v. 12, p. 129.
- Criss, J. W., y Birks, L. S., 1968, *Anal. Chem.*, v. 40, p. 1080.
- De Jongh, W. K., 1976, *Norelco Rept.*, v. 23, p. 32.
- Dunton, F. J., 1968, *Appel. Spectr.*, v. 22, p. 99-100.
- Gunn, W., 1960, *Advances in x-ray analysis*: New York, Plenum Press, 382 p.
- Jenkins, R., 1974, *An introduction to x-ray spectrometry*: London, Heyden and Son, 210 p.
- Jenkins, R., y de Vries, J. L., 1969, *Practical x-ray spectrometry*: London, MacMillan, 2a. ed., p. 22.
- Kalman, Z. H., y Heller, L., 1962, *Anal. Chem.*, v. 34, p. 946-951.
- Lachance, C. R., y Traill, R. J., 1966, *Can Spectr.*, v. 11, p. 63.
- Levinson, A. A., y de Pablo, L., 1975, *Jour. Geochem. Explor.*, v. 4, p. 399-408.
- Lucas-Tooth, M. J., y Price, R. J., 1961, *Metallurgia*, v. 54, p. 149.
- Lucas-Tooth, M. J., y Pyne, C., 1963, *Adv. X-ray Anal.*, v. 7, p. 523.
- Norrish, K., y Taylor, R. M., 1962, *Clay Minerals Bull.*, v. 5, p. 98.
- Rasberry, S. D., y Heinrich, K. F. J., 1970, *Heidelberg-Colloquium Spectroscopium Internationale*, 26.
- Reynolds, R. C., 1963, *Am. Mineral.*, v. 48, p. 1133-1143.
- 1967, *Am. Mineral.*, v. 52, p. 1193-1502.
- Rose, H. J., Adler, I., y Flanagan, F. J., 1962, *U. S. Geol. Survey. Prof. Paper 450-B*, p. 80.
- Salmon, M. L., 1958, *Adv. X-ray Anal.*, v. 2, p. 305.
- Salmon, M. L., y Blackledge, J. P., 1956, *Norelco Rept.*, v. 3, p. 68.
- Sherman, J., 1956, *A. S. T. M., Spec. Tech. Publ.* 157, 27 p.
- Shiraiwa, T., y Fujimo, N., 1967, *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 40, p. 2289.
- Stephenson, D. A., 1971, *Anal. Chem.* v. 43, p. 1761.
- Welday, E. E., Baird, A. K., McIntyre, D. B., y Madlem, K. W., 1964, *Am. Mineral.*, v. 49, p. 889.