

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) EN LA INDUSTRIA MINERA

Erika Gabriel Tuesta

Yezeña Huaypar Vásquez

Buenaventura Ingenieros S.A.

egabriel@bisa.com.pe

yhuaypar@bisa.com.pe

Resumen

Entre las diversas técnicas aplicadas en el campo de la caracterización mineralógica, la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) ocupa un lugar importante debido a la información que proporciona en las investigaciones geológicas, mineras y metalúrgicas.

En el análisis por DRX de muestras en polvo se logra identificar y cuantificar especies minerales como fases cristalinas mixtas (policristalinas) y fases amorfas, asimismo proporciona información sobre el estado estructural de las mismas. Cada fase está caracterizada por diferentes posiciones angulares e intensidades relativas, siendo posible su diferenciación; dichas fases se cuantifican aplicando el método de refinamiento Rietveld.

Además es factible aplicar esta técnica para la caracterización de minerales arcillosos (como las esmectitas) y laminares (como micas, cloritas, etc.) desarrollando un procedimiento definido en las etapas de separación granulométrica, orientación preferencial, saturación con vapores de etilenglicol y/o tratamiento térmico; con el fin de evaluar los cambios estructurales que son característicos para ciertas arcillas.

Finalmente, otra de las aplicaciones es la investigación de las materias primas, evaluando los cambios estructurales de las fases cristalinas, bajo diferentes condiciones de temperatura, presión, molienda, entre otros.

Esta técnica de DRX puede ser reconocida como convencional pero su aplicación es fundamental para la caracterización mineralógica de un yacimiento; así como para definir los distintos minerales que predominan dentro de un proceso metalúrgico.

Abstract

Among different techniques applied to mineralogy, X-ray diffraction (XRD) is the most important technique because the information provided is applied to the geological, mining and metallurgy research.

With XRD analysis of powder samples we can identify and quantify crystalline (polycrystalline) and amorphous mineralogical phases and providing information on structural state. Each phase is characterized by different angular positions and relative intensities. For quantification we used the Rietveld refinement method.

Also we can apply this technique for the characterization of clay (as smectites) and laminar minerals (as micas, chlorites, etc.). The granulometric separation, preferential orientation, saturation vapor of ethylene glycol and/or heat treatment is the procedure for check structural changes of clays.

Finally, another application is the research of new materials by evaluating the structural changes of the crystalline phases for different conditions of temperature, pressure, grinding, among others.

The XRD technique can be recognized as standard but is critical to define the mineralogy of a deposit, and the different minerals in a metallurgical process.

Introducción

Entre las diversas técnicas de investigación en el campo de la caracterización mineralógica, la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) ocupa un lugar muy importante debido al tipo de información que proporciona en las investigaciones geológicas, mineras y metalúrgicas.

Desde el descubrimiento de los rayos X, en 1895 por el físico alemán Roentgen, hasta hoy en día se han logrado importantes avances en el desarrollo tecnológico de la DRX que ha permitido incrementar el área de aplicación en la industria en general.

En el sentido teórico, la difracción es un fenómeno de dispersión de rayos X en el cual participan todos los átomos que constituyen el material irradiado. Debido al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados en distintos átomos llevan entre sí un cierto desfase, interfiriendo en su trayectoria posterior, solo algunos de estos presentarán interferencia constructiva. Tal como se muestra en la figura 1, las condiciones para la interferencia constructiva, entre ondas diferentes se cumple solo cuando:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta$$

donde:

λ es la longitud de onda del haz incidente de rayos X

d es la distancia interplanar

θ es el ángulo de incidencia medido entre los planos en consideración y el haz incidente.

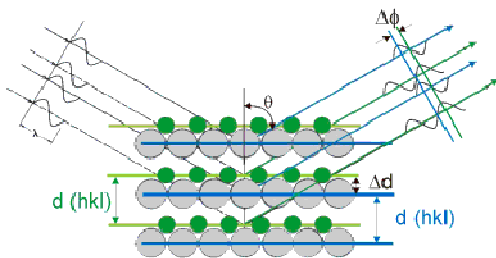


Figura1. Esquema del modelo de Bragg.

Esta fórmula corresponde a la llamada Ley de Bragg y es la ecuación fundamental de DRX [1].

En DRX, la λ de los rayos X es fija, y cada plano de átomos produce un pico de difracción en un ángulo θ específico. En un difractograma cada pico de difracción es producido por una familia de planos atómicos, la posición de cada pico indica la distancia interplanar d_{hkl} entre los planos atómicos del cristalito. La intensidad del pico de difracción está asociado a los átomos que están presentes y la ubicación de éstos en los planos atómicos (Figura 2).

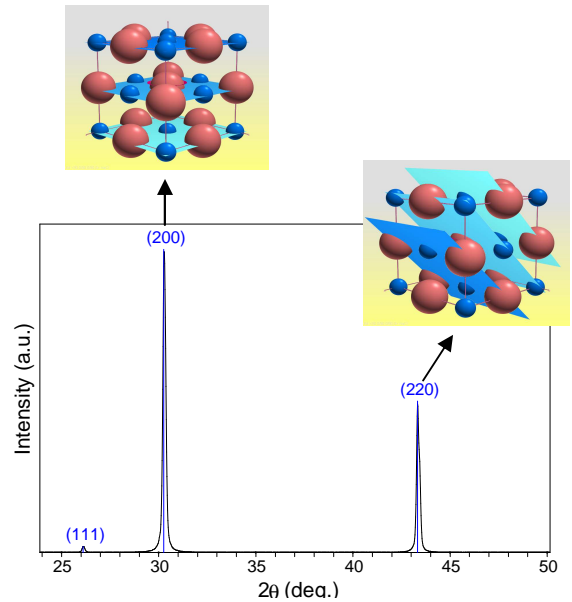


Figura 2. Difractograma que muestra la posición de cada pico asociado al plano de átomos que corresponden a la especie mineral identificada.

Aplicaciones en DRX

A continuación se mencionarán las aplicaciones más importantes en DRX, como la identificación de una especie mineral y su diferenciación entre polimorfos, además de la presencia de amorfos. En la figura 3 se muestra el caso del óxido de silicio (cuarzo) en sus tres fases cristalinas y fase amorfa. En este ejemplo, cada fase está caracterizada por diferentes posiciones angulares e intensidades relativas, de manera tal que si estos estuvieran en una misma muestra se podrían diferenciar.

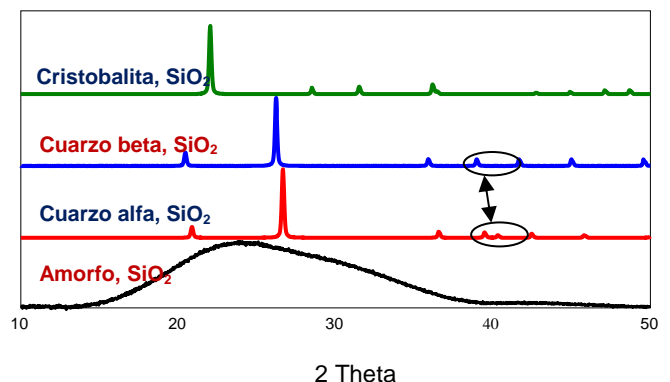


Figura 3. Difractogramas de cuatro diferentes fases que corresponden al SiO_2 .

La cuantificación de fases cristalinas y amorfas, etapa que precede a la identificación, para lo cual se pueden aplicar diferentes métodos como el Refinamiento Rietveld. Este método consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales [2,3]. Este método además de proporcionar información sobre la concentración de los minerales en la muestra, genera información sobre las características estructurales de cada fase mineral como, los parámetros de celda unitaria, tamaño de grano, posiciones atómicas, entre otros datos. En las figuras 4 y 5 muestra la cuantificación de fases cristalinas y amorfas.

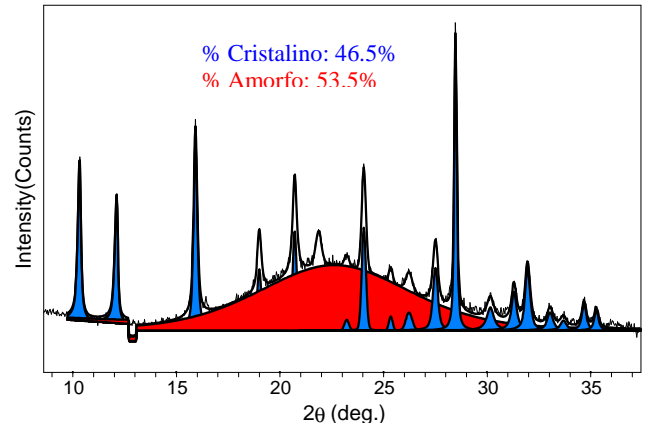


Figura 5. Difractograma de Rayos X que distingue una fase cristalina y otra amorfa, con los respectivos cálculos de sus concentraciones.

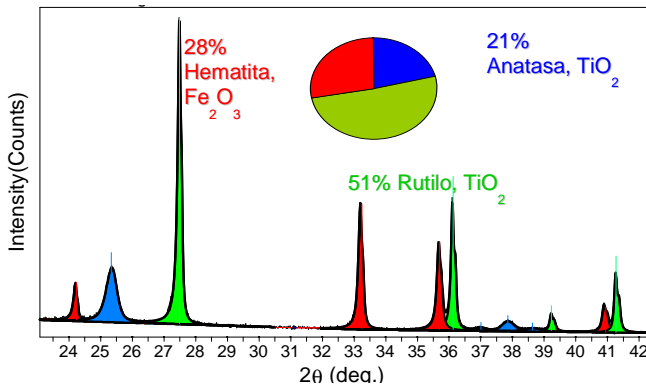


Figura 4. Difractograma de Rayos X que muestra tres fases minerales con sus respectivas cuantificaciones.

La investigación de las materias primas, es el estudio de los cambios de fases que se puede realizar mediante el seguimiento de los cambios estructurales de las fases cristalinas que contienen una muestra, obtenidos bajo las diferentes condiciones de temperatura, presión, molienda, entre otros. La figura 6 muestra los cambios de fases para una misma muestra con contenido de silicatos y arcillas que fue sometida a tratamiento térmico. Podemos apreciar en este ejemplo, como la fase caolinita colapsa estructuralmente a 600°C, la fase cuarzo está presente hasta los 900°C, algunos picos de las fases cristobalita y anatasa a 600°C aproximadamente empiezan a desaparecer.

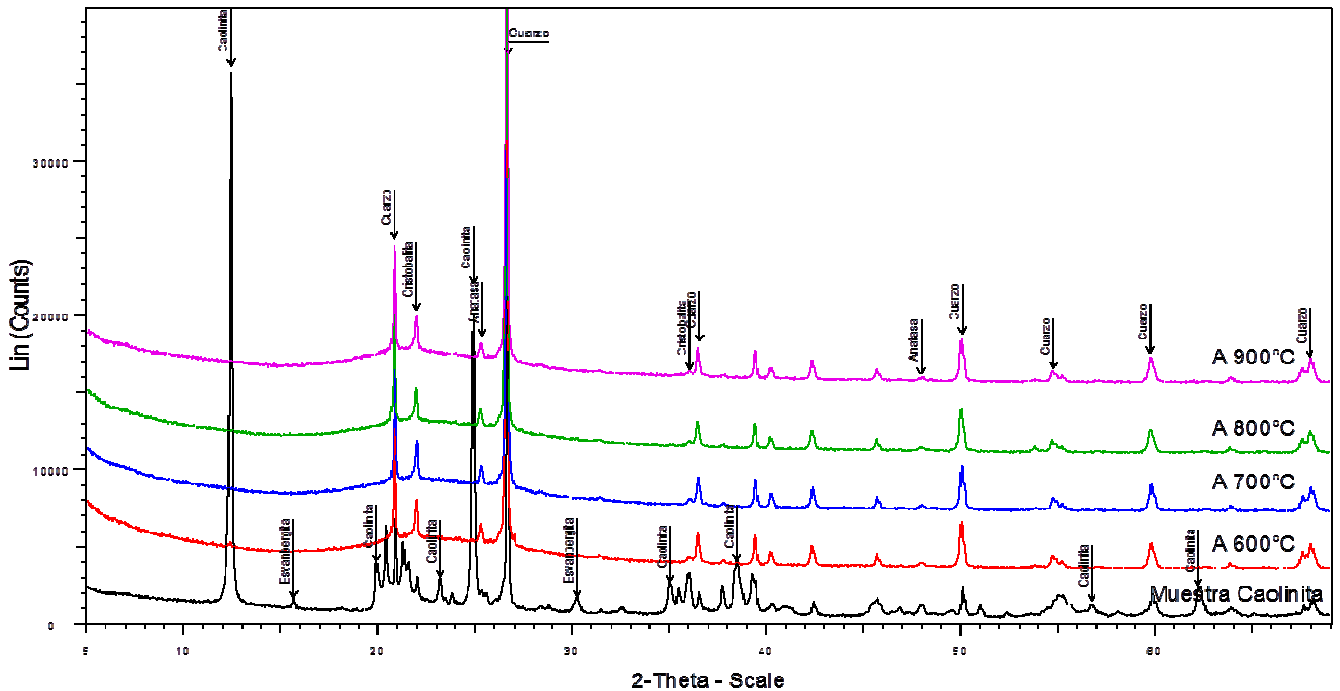


Figura 6. Difractogramas de Rayos X de una misma muestra que fue sometida a tratamiento térmico.

Y por último la caracterización de minerales arcillosos que se realiza tomando en cuenta las características de estos minerales como tamaño de grano, grado de cristalización, entre otras. En nuestro laboratorio se ha implementado el procedimiento estándar para la identificación de minerales arcillosos [4]. Este procedimiento está compuesto por tres etapas (Ver Figura 7) que se describen a continuación:

Separación granulométrica. La muestra se somete a una suspensión en agua destilada y posteriormente se extrae el sobrenadante (solución conteniendo las partículas pequeñas con un tamaño aproximado a 2 micras) a una altura determinada de la probeta y en un tiempo definido según la Ley de Stokes.

Preparación de la muestra con orientación preferencial. La suspensión extraída es filtrada en un equipo de filtración al vacío para conseguir que los granos se ubiquen de una forma ordenada y orientada.

Saturación de la muestra orientada con etilenglicol y/o tratamiento térmico. La muestra orientada es saturada con vapor de etilenglicol durante varias horas, para producir un desplazamiento del pico principal de los minerales arcillosos (esmectitas). Si la muestra lo requiere se realiza un tratamiento térmico en una mufla a temperatura controlada, de esta manera inducimos cambios estructurales que son característicos a ciertos minerales de arcillas.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. (a) Dispersión de la muestra posterior a la separación granulométrica. (b) Filtración al vacío de la muestra dispersada para la preparación con orientación preferencial. (c) Saturación de la muestra orientada con etilenglicol.

Después de realizar las etapas descritas, se procede a realizar los análisis mineralógicos por difracción, considerando los minerales que fueron identificados en el procedimiento estándar para la identificación mineralógica.

Resultados de una aplicación en DRX

En el análisis de la muestra, sin ningún tratamiento, se lograron identificar los siguientes minerales:

- ✓ Cuarzo
- ✓ Muscovita
- ✓ Ortoclasa
- ✓ Kaolinita
- ✓ Pirita
- ✓ Hematita

En la Figura 8 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra sin tratamiento, en la que se puede observar que entre 5° y 7° hay un incremento del background que no es muy usual.

Luego de la separación granulométrica y la preparación de la muestra con orientación preferencial se pudo apreciar un pico característico a una arcilla en la posición aproximada $d = 15 \text{ \AA}$. En esta etapa aún no se puede precisar el tipo de mineral de arcilla, pues minerales como la montmorillonita, vermiculita y el clinocloro tienen casi la misma posición de su pico característico.

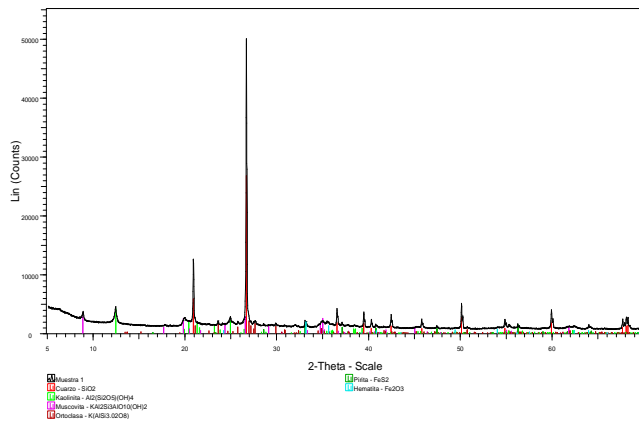


Figura 8. Difractograma de la muestra 1 sin ningún tratamiento.

Después de la saturación con etilenglicol se pudo observar que parte de este pico se desplazó hacia la posición $d = 17.10 \text{ \AA}$ y la otra parte en $d = 14.20 \text{ \AA}$. El desplazamiento del pico es un comportamiento característico de la montmorillonita, por su capacidad de expansión estructural al interactuar con otro material. Para lo cual se utilizó el etilenglicol que es un orgánico que se incorpora en la capa interlamina de la arcilla produciendo una expansión estructural en la dirección 001. El pico que no se desplazó podemos asociarlo al clinocloro pues además de este pico característico presenta otro en la posición $d = 7.08 \text{ \AA}$ que está muy cercano al pico principal de la kaolinita. Las Figuras 9 y 10 muestran lo descrito anteriormente.

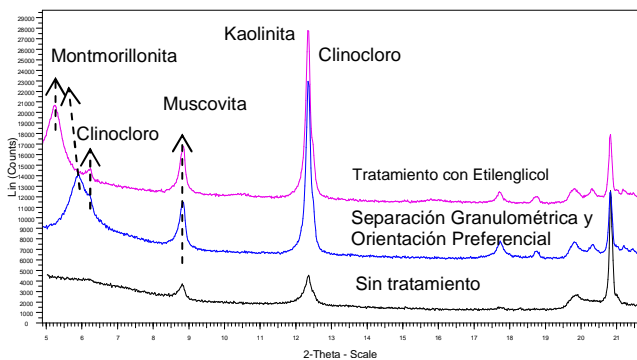


Figura 9. Superposición de difractogramas de la muestra 1 con los diferentes tratamientos.

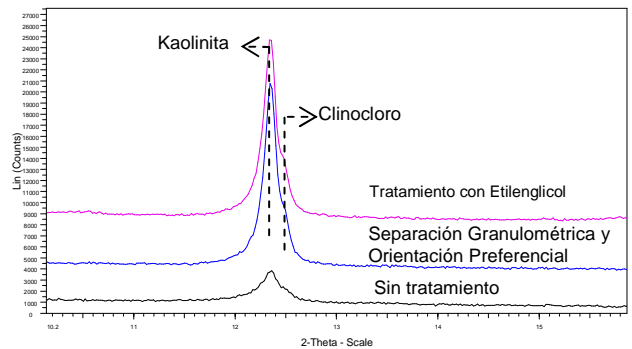


Figura 10. Superposición de difractogramas de la muestra 1 con los diferentes tratamientos. En estos gráficos se evidencia la diferencia del pico de la kaolinita y el clinocloro.

Finalmente la muestra completamente identificada, se procede a la cuantificación que es realizada al total de la muestra. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1. Resultado de la cuantificación de los minerales en la muestra 1.

Nombre del mineral	Fórmula general	Resultado Aproximado (%)
Cuarzo	SiO_2	54
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	13
Kaolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	10
Montmorillonita	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-n}(\text{H}_2\text{O})$	7
Clinocloro	$(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	5
Ortoclasa	KAlSi_3O_8	4
Hematita	Fe_2O_3	4
Pirita	FeS_2	3

Actualmente BISA cuenta con un difractómetro marca Bruker modelo D4 Endeavor con un tubo de Cu, Filtro de Ni y detector LynxEye. La Identificación de fases minerales se realiza con la Base de datos del Centro Internacional de Datos para Difracción (ICDD) PDF 4+2008. Y para el proceso de cuantificación utilizamos el método Rietveld (TOPAS Structure Database y Fiz Karlsruhe ICSD) [5].

Conclusiones

La técnica de Difracción de Rayos X es un método práctico y útil para los análisis mineralógicos de las fases metálicas y no metálicas.

La información en la que se basa la identificación de los minerales es de carácter estructural, con lo cual esta sería aplicada en diferentes temas de investigación.

Si los resultados por DRX se complementan con otros ensayos se puede incrementar la información que proporcionada esta técnica.

Referencias

[1] B. D. Cullity, et al, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, (2001).

[2] S. Petrick Casagrande, R. Castillo Blanco. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.*(2004)

[3] R. A.Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, (1996).

[4] D. M. Moore y R. C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and the Identification and Análisis of Clay Minerals*, Oxford University Press, 1997.

[5] Diffrac plus TOPAS/TOPAS R/TOPAS P, Version 3. Manual del usuario (2005)