

ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN LA EXPLORACION GEOQUIMICA: II. DATOS EXPERIMENTALES

Liberto de Pablo-Galán *

RESUMEN

En una publicación previa (de Pablo, 1977), el autor planteó las generalidades del análisis por fluorescencia de rayos-x aplicado a la exploración geoquímica. Continúa ahora con el desarrollo experimental. La roca es disuelta en borato de litio, pulverizada y prensada a manera de reducir los efectos de mineralogía y matriz. Se especifican condiciones de medición y establecen los algoritmos intensidad-concentración para los componentes SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , Ag , Cu , Mn , Mo , Pb y Zn a los niveles comunes en sistemas minerales con mineralizaciones metálicas de hasta 18%. El procedimiento es rápido y permite precisiones inferiores a dos veces la desviación estandar, muy aceptables en la exploración geológica y minera, pero conviene limitarlo a rocas comparables a las de referencia.

ABSTRACT

In a previous publication (de Pablo, 1977), the author commented on the application of x-ray fluorescence analysis to geochemical exploration. The experimental data is now presented. The rock sample is dissolved in lithium borate flux, pulverized, and pressed to reduce mineralogical and matrix effects. Conditions of measurement are specified and the algorithms intensity-concentration are derived for the components SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , Ag , Cu , Mn , Mo , Pb , and Zn at levels common to mineral systems with metallic mineralizations up to 18%. The technique is rapid and allows precision of less than twice the standard deviation, quite satisfactory for geological exploration and mineral evaluation, but should preferably be limited to rock samples comparable to the reference standard.

DATOS EXPERIMENTALES

Preparación de la muestra.—Es generalmente aceptado que la precisión del análisis espectrométrico mejora en la manera que las rocas a analizar se asemejan a los estándares usados. Ante la impracticabilidad de disponer de muestras de referencia que cubran las posibilidades de un programa amplio de exploración geológica, de Pablo (1976) propuso doce composiciones químicas (A a L, Tabla 1) que cubren las rocas más abundantes. En el caso actual, se prepararon con minerales previamente analizados o con reactivos químicos, junto con las matrices M y N (Tabla 1), arbitrarias, de metales de interés geoquímico común.

Mezclas M y N se agregaron, respectivamente, a cada una de las matrices A y L a manera de tener variación continua en la concentración desde prácticamente cero hasta los máximos dados por las matrices puras. Siendo M y N alta y nula en hierro se tuvieron dos series de referencias que con un total de 192 mezclas cada una, cubren los límites de composición buscados.

Las composiciones así preparadas se mezclaron con tetraborato de litio, en la proporción 20:80 y fundieron en crisol de grafito a 1200°C , 4 minutos, en horno eléctrico. Tiempos o temperaturas mayores no se encontraron recomendables por ocurrir volatilización de componentes. El fundido es vaciado sobre una placa de acero para formar un botón vítreo transparente, sin devitrificación, que es posteriormente pulverizado en condiciones constantes durante 5 segundos en molino centrífugo a un im-palpable que es prensado con adición de resina acrí-

lica a presión de 20000 lb/in^2 a una pastilla de fácil manejo y larga duración.

La preparación de estándares en esta forma reduce a un mínimo el número de ellos y varía los componentes en forma simultánea y metódica. Tiene, sin embargo, los inconvenientes de no permitir la evaluación individual de los efectos interelementales y de aumentar progresivamente la absorción de la matriz. Las ventajas que se buscan al seguir esta preparación de muestras son claras. Por disolución en el borato se diluye y se destruyen los efectos de mineralogía, cristalinidad, tamaño de partícula, dureza, etc. dando lugar a un material homogéneo que debiera producir resultados analíticos más exactos y precisos. La desventaja es que con la dilución se reduce la concentración pudiéndose llegar a no detectar componentes o requerirse largos tiempos de conteo.

Condiciones de medición.—Los elementos a analizar y concentraciones que se cubren en un sistema analítico como el propuesto y particularmente, en análisis geoquímico, son lo suficientemente amplios como para que sea recomendable considerar las condiciones y estadísticas de la medición.

Los datos experimentales de intensidad de las radiaciones características se obtuvieron en un espectrómetro automático secuencial de fluorescencia de rayos X, Philips PW1450. Las condiciones de operación se indican en la Tabla 2.

Para el cálculo de las concentraciones se empleó la relación de intensidades entre el máximo característico y el fondo, operando éste como estándar interno, a tiempo fijo. Es decir, para el fondo se fijó un número de cuentas y midió el tiempo para acumularlas y, con el mismo tiempo, se determinaron las cuentas acumuladas a la longitud de onda característica excitada. El procedimiento compensa por variaciones instrumentales.

* 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.

Tabla 1.—Composición química de matrices.

Compo- nentes	Matrices - composición química (%)													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
SiO ₂	84.16	70.79	70.30	63.86	56.43	56.43	56.43	48.51	41.58	40.10	40.10	13.64	—	—
Al ₂ O ₃	3.96	13.37	8.91	16.83	17.82	20.30	25.25	16.34	15.84	10.89	3.96	2.74	—	—
Fe ₂ O ₃	2.97	2.97	5.44	4.45	7.92	4.45	1.98	10.40	11.39	14.35	10.37	3.00	19.22	—
CaO	2.97	3.46	4.95	3.96	4.95	1.48	9.41	9.40	9.41	14.85	6.93	67.98	—	—
MgO	1.98	2.47	3.46	1.48	3.96	2.47	0.99	7.42	10.40	14.85	33.66	6.19	—	—
Na ₂ O	0.99	2.97	2.47	4.45	2.97	8.91	3.96	3.46	6.93	2.47	0.49	2.74	—	—
K ₂ O	1.98	2.97	3.46	4.95	4.95	4.95	0.99	3.46	3.46	1.48	0.49	2.33	—	—
TiO ₂	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.36	—	—
Ag													0.49	0.61
Cu													19.72	24.41
Mo													9.86	12.20
Mn													9.86	12.20
Pb													21.13	26.16
Zn													9.86	24.41

Tabla 2.—Condiciones de operación del espectrómetro.

Elemento	2θ Cr	λ (Å)	Cristal	Detector	KV	mA	Cuentas	Tiempo promedio medición (seg.)
fondo	35.45		KAP	flujo	60	20	40000	30
K	16.40	3.743	KAP	flujo	60	20		30
Si	31.08	7.126	KAP	flujo	60	20		30
Al	36.50	8.339	KAP	flujo	60	20		30
fondo	55.00		KAP	flujo	60	20	100000	80
Mg	43.68	9.889	KAP	flujo	60	20		80
fondo	50.75		LIF	flujo	60	20	40000	30
Fe	57.57	1.940	LIF	centelleo	60	20		30
Ti	86.24	2.753	LIF	centelleo	60	20		30
Ca	113.18	3.362	LIF	centelleo				30
fondo	17.30		LIF	centelleo	70	30	100000	10
Ag	16.03	0.561	LIF	centelleo	70	30		10
Mo	20.32	0.713	LIF	centelleo	70	30		10
fondo	29.70		LIF	centelleo	70	30	100000	15
Pb	28.23	0.982	LIF	centelleo	70	30		15
fondo	39.72		LIF	centelleo	70	30	100000	25
Zn	37.54	1.296	LIF	centelleo	70	30		25
fondo	46.70		LIF	centelleo	70	30	100000	35
Cu	45.05	1.542	LIF	centelleo	70	30		35
Mn	63.01	2.105	LIF	centelleo	70	30		35

La precisión del análisis puede estimarse en función de desviación estandar, índice de mérito y límite inferior de detectabilidad. Para mediciones a tiempo fijo, Hertroys y de Vries (1966) y Jenkins y de Vries (1970) definen la desviación según la ecuación 18.

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{T}} \sqrt{R_M + R_F} \quad (18)$$

$$(T = 2T_M = 2T_F)$$

T = tiempo total de medición

R = cuentas por segundo

M = máximo característico

F = fondo

Si a las cuentas acumuladas en el máximo se le substraen las correspondientes al fondo, el error de conteo se calcula por la ec. 19, mientras que, en caso contrario, se usa la ec. 20. El valor $(\sqrt{R_M} - \sqrt{R_F})$ es valuado como "índice de mérito" de la medición, proporcional a su precisión:

$$E(\%) = \frac{100}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R_M} - \sqrt{R_F}} \quad (19)$$

$$E(\%) = \frac{100}{\sqrt{N}} \quad (20)$$

Por otra parte, el límite inferior de detectabilidad (LID), a un nivel de dos veces la desviación estandar del fondo, se deduce de la ec. 21.

$$LID = \frac{2\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{R_F}{T}} \quad (21)$$

E = error de conteo

m = cuentas por segundo por ciento

En la Tabla 3, para los extremos de una serie de muestras de referencia, y bajo las condiciones de operación indicadas en la Tabla 2, se presentan los valores experimentales de concentración de cada elemento, intensidad del máximo característico (R_M) y del fondo (R_F) y tiempo de medición (T_F). Se calcula el error de conteo cuando se ignora (ec. 20) e incluye el fondo (ec. 19).

Es claro que análisis óptimos implican altos conteos o mínimos errores, límites de detección y desviación. En los componentes mayores K y Si, el error ($\Delta\epsilon$) al no deducir R_F de R_M es apreciable aún a altas concentraciones; en Fe es menor y en Ca y Ti bastante bajo. Para los metales, puede omitirse el fondo a altas concentraciones pero no a bajas, a niveles de partes por millón. En la plata, cuyas concentraciones comunes suelen ser inferiores a las 500 ppm, es indispensable la corrección de fondo.

El límite inferior de detectabilidad (LID) es bueno para los elementos Fe, Ca y Ti y bastante satisfactorio para K y Si. En los metales, Cu y Mn tienen límites de 22 ppm, aceptables para fines geoquímicos pero que podrían mejorarse; Mo, con 35 ppm, es alto, lo mismo que Pb (82 ppm) y Zn (121 ppm). Plata, con 44 ppm, está fuera de los niveles geoquímicos comunes y debe corregirse.

En el análisis geoquímico por trazas, puede aceptarse como límite inferior de concentración, a priori, 10 ppm, con excepción de la plata que conviene dejarlo en 5 ppm. La aplicación de la ecuación 22 da los tiempos de medición apropiados presentados en la Tabla 4. Es obvio que algunos son apreciablemente largos para un sistema rápido de análisis.

Los algoritmos intensidad-concentración que se presentan más adelante, se obtuvieron en las condiciones de operación indicadas en la Tabla 2, ope-

Tabla 3.—Error de conteo y límite inferior de detección para los elementos analizados.

Ele- mento	Concen- tracion	R_M (cps)	R_F (cps)	T_F (seg)	E (%)		$\Delta \epsilon$ (%)	m (cps/%)	LID (%)
					ec. 20	ec. 19			
K	0.198	571.09	1738.22	23.012					
K	1.919	1660.56	1240.54	32.244	0.3056	2.2524	1.9467	212.238	0.051845
Si	8.416	986.88	1738.22	23.012					
Si	84.133	2737.25	1240.54	32.244	0.2380	0.7283	0.4903	17.789	0.6973
Fe	0.297	1962.61	1212.01	33.000	0.2779	1.2974	1.0195		
Fe	2.969	8241.90	1419.85	28.172	0.1467	0.2509	0.1042	2297.760	0.006179
Ca	0.297	2983.73	1212.01	33.000	0.2253	0.6214	0.3961		
Ca	2.969	25206.52	1419.85	28.172	0.0839	0.1100	0.0261	8011.677	0.001772
Ti	0.099	890.82	1212.01	33.000					
Ti	0.989	10637.02	1419.85	28.172	0.1292	0.2035	0.0743	9319.686	0.001523
Cu	21.969	209799.1	3312.90	30.185	0.0281	0.0321	0.0040	9398.980	0.002229
Cu	0.007	6517.01	3205.54	31.196	0.1568	0.5251	0.3683		
Pb	23.543	107603.52	5664.76	17.653	0.0513	0.0666	0.0153	4329.896	0.008274
Pb	0.008	10093.91	7780.28	12.853	0.1963	1.6084	1.4091		
Zn	21.969	58764.41	4708.76	21.237	0.0633	0.0883	0.0250	2460.542	0.012103
Zn	0.007	24120.15	4489.94	22.272	0.0965	0.1697	0.0732		
Ag	0.549	10184.05	5715.92	17.495	0.1675	0.6679	0.5004	8138.670	0.004442
Ag	0.000	15041.59	14192.45	7.046	0.2172	7.5849	7.3677		
Mo	10.984	116610.27	5715.92	17.496	0.0495	0.0636	0.0141	10095.989	0.003581
Mo	0.004	15231.20	14192.45	7.046	0.2158	6.2201	6.0043		
Mn	10.984	107870.23	3312.90	30.185	0.0392	0.0475	0.0083	9519.058	0.002201
Mn	0.004	14989.74	3205.34	31.196	0.1036	0.1908	0.0872		

rando con relación de cuentas de máximo a fondo, en muestras disueltas. De los párrafos anteriores se deduce la conveniencia de la substracción del fondo y del control de las condiciones de conteo para análisis de trazas.

Variaciones instrumentales.—El espectrómetro de fluorescencia de rayos X está sujeto a variaciones de tipo mecánico (goniómetro), eléctrico (corriente eléctrica), y electrónico (sistema de medición) que debe controlarse para tener suficiente precisión en los resultados analíticos. Para ello, dos prácticas son de uso común. La primera es operar con relación de intensidades, en preferencia a intensidades absolutas, para tener un control sobre las variaciones inmediatas del espectrómetro. La segunda es tener un monitor o muestra de referencia, medida a intervalos regulares que permite controlar la desviación a largo plazo del instrumento.

En el sistema analítico propuesto, desviaciones inmediatas del espectrómetro se controlan operando con relación de intensidades de máximo excitado característico a fondo, esto es, las cuentas acumuladas en un tiempo cuando en el máximo se dividen entre las reunidas por el fondo en igual tiempo. Las longitudes de onda de los fondos están indicadas en la Tabla 2.

Desviaciones a largo plazo se controlan mediante una muestra de referencia, que, analizada a intervalos regulares, mantiene el espectrómetro bajo control. Valores sucesivos fueron estadísticamente reducidos a los límites de confianza indicados en la Tabla 5. Estos operan a un nivel del doble de la desviación estandar y la computadora conectada al espectrómetro se programa a manera de aceptar solamente valores entre límites.

Selección de fondos.—En la Tabla 2 anterior se indicaron los fondos usados en el sistema. Estos, que operan como estándares internos, fueron inicialmente seleccionados con el criterio limitado de evitar que coincidieran con líneas características, aún de bajo orden. Observaciones posteriores mostraron la conveniencia de ampliar tal razonamiento.

La eficiencia total de excitación ha sido definida por la ec. 9 (de Pablo, 1977). En ella, el segundo factor dentro de la integral corresponde al llamado factor de eficiencia o probabilidad de que a una longitud de onda del espectro primario se produzca un fotón secundario (ec. 22). Es normalmente aceptado que la longitud de onda del espectro primario más eficiente en excitar la radiación fluorescente λ_A característica de un elemento A es aquella más cercana a:

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

$$W(\lambda) = \frac{\mu_A(\lambda)}{\sum_i \mu_i(\lambda) W_i + A \sum_i \mu_i(\lambda_A) W_i} \quad (22)$$

$W(\lambda)$ factor de eficiencia

$\mu_A(\lambda)$ coeficiente de absorción del componente A a la longitud de onda primaria

$\mu_i(\lambda)$ coeficiente de absorción de los componentes i a la longitud de onda primaria

$\mu_i(\lambda_A)$ coeficiente de absorción de los componentes i a la longitud de onda característica

W_i fracción peso de los componentes i

A factor geométrico del espectrómetro (1.5)

su arista de absorción. En tal caso, la probabilidad de excitación debe mantener cierto paralelismo con la curva de absorción del elemento.

Para el sistema considerado, la longitud de onda de las líneas excitadas características de cada elemento y sus aristas de absorción, se grafican contra el coeficiente de absorción de masa en la Figura 1. Las longitudes de los fondos se indican sobre las abscisas. El diagrama permite discernir rápidamente los posibles efectos interelementales y la adecuada selección de fondos.

Tabla 4.—Tiempos de medición calculados para analizar trazas de metales.

Elemento	Concentración (ppm)	R _M (cps)	m (cps/%)	T (seg)	T _F (min)
Cu	10	3312.90	9398.98	300	2.5
Pb	10	5664.76	4329.89	2417	20.2
Zn	10	4798.76	2460.52	6222	51.8
Mo	10	5715.92	10095.99	449	3.7
Mn	10	3312.90	9519.06	293	2.5
Ag	5	5715.92	8138.67	2762	23.0

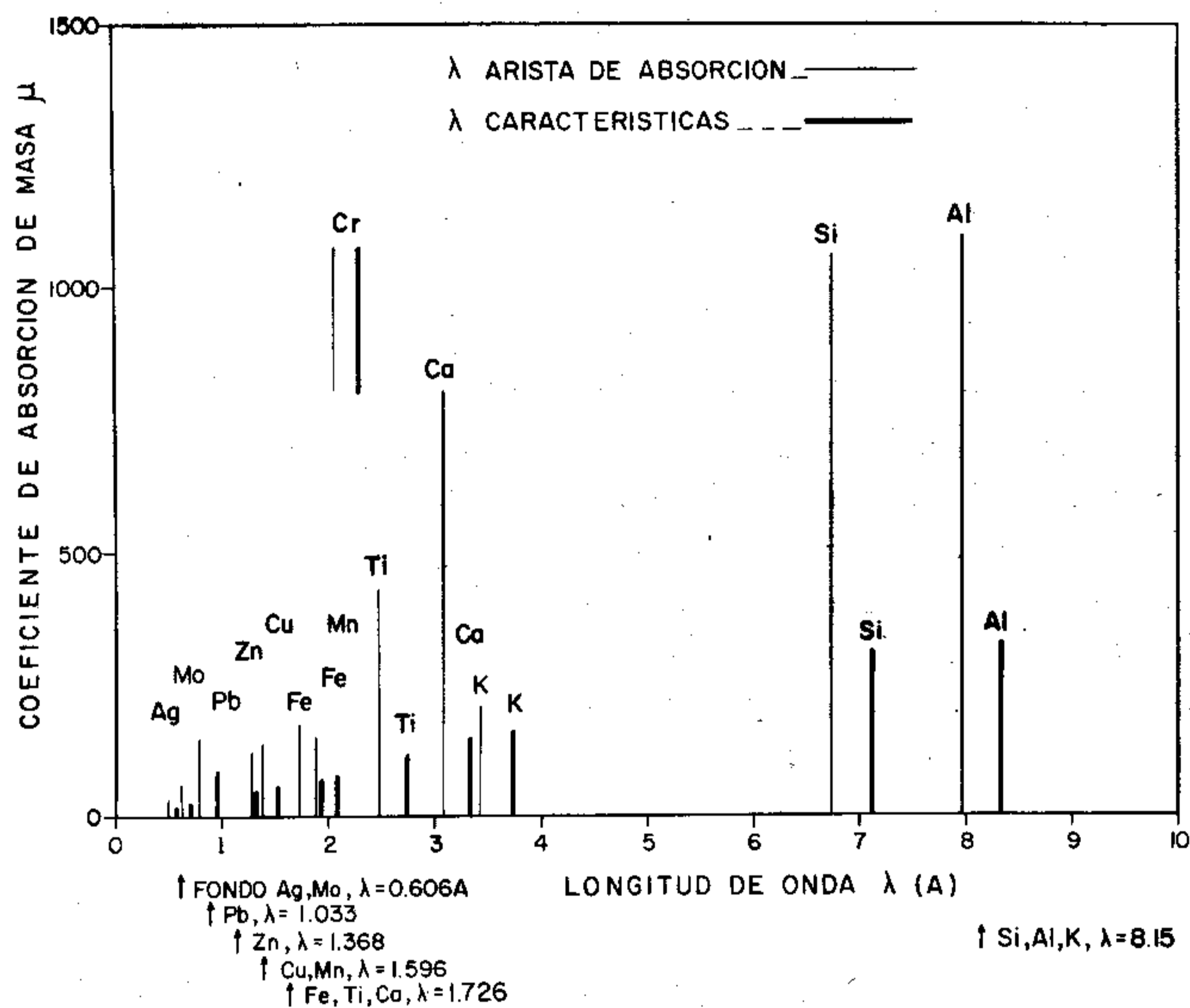


Figura 1.—Longitud de onda de las líneas características y las aristas de absorción. Valores sobre las abscisas corresponden a longitudes de fondos.

La aplicación de la ecuación 23 a plata sola y a mezclas equimoleculares con molibdeno y plomo se ilustra en la Tabla 6. En la Figura 2 se grafican el coeficiente de absorción de masa y los factores de eficiencia calculados. Se observa que la excitación de la plata no es paralela a la absorción. La adición de 0.5 (fracción peso) de Mo reduce la probabilidad de excitación de la Ag (a $\lambda_{AgK\alpha_2} = 0.564A$) de 0.41 a 0.15, esto es, en un 63%, mientras que 0.5 Pb la reduce en 66%. Es obvio que, para una optimización de los resultados analíticos deben considerarse factores de influencia o interelementales de molibdeno y plomo y que, el fondo seleccionado debe tener una longitud de onda menor que la arista de absorción de molibdeno (0.62A), mayor que la de plata (0.48A) y lo más cercano posible a la $AgK\alpha_2$ (0.564A) excitada. Cálculos similares para manganeso (Figura 3) sugieren que la adición de 0.5 Fe reduce probabilidades de excitación (a $\lambda_{MnK\alpha_2} = 2.105A$) en 7.5% mientras que 0.5 Ti la reduce en 70%.

Se deduce que una selección adecuada de fondos es importante. Para resultados óptimos, conviene que sean inmediatos a las líneas características y

que la influencia de aristas de absorción y efectos interelementales sea mínima. La práctica de usar un fondo común a varios elementos, si bien simplifica la medición, puede producir resultados poco exactos, especialmente a bajas concentraciones.

En la Tabla 7 se indican las radiaciones características excitadas, los fondos de referencia y las aristas de absorción más próximas y de mayor longitud correspondientes (Figura 1). Se concluye que los fondos seleccionados para plata, plomo, zinc, cobre y aluminio pueden operar adecuadamente y estar sujetos a una mínima influencia interelemental mientras que los correspondientes a molibdeno, hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio y siliceo, es evidente podrían mejorarse.

Tabla 5.—Probabilidad de excitación de la plata.

Longitud	Coeficiente de absorción			Probabilidad de excitación W(λ)		
	Ag	Mo	Pb	Ag	0.5Ag+0.5Mo	0.5Ag+0.5Pb
0.40	35	27	28	0.62	0.39	0.36
0.50	10.5	48	53	0.33	0.12	0.11
0.60	17.5	75	85	0.45	0.17	0.15
1.00	73	51	85	0.77	0.60	0.51
1.25	126	94	147	0.85	0.75	0.63
1.50	200	151	225	0.90	0.85	0.72
1.79	313	242	350	0.94	0.93	0.79
2.10	465	360	500	0.96	0.99	0.85

Radiación característica $\lambda_{AgK\alpha_2} = 0.564A$; $\mu_{Ag} = 14.50$, $\mu_{Mo} = 64.2$, $\mu_{Pb} = 72.04$

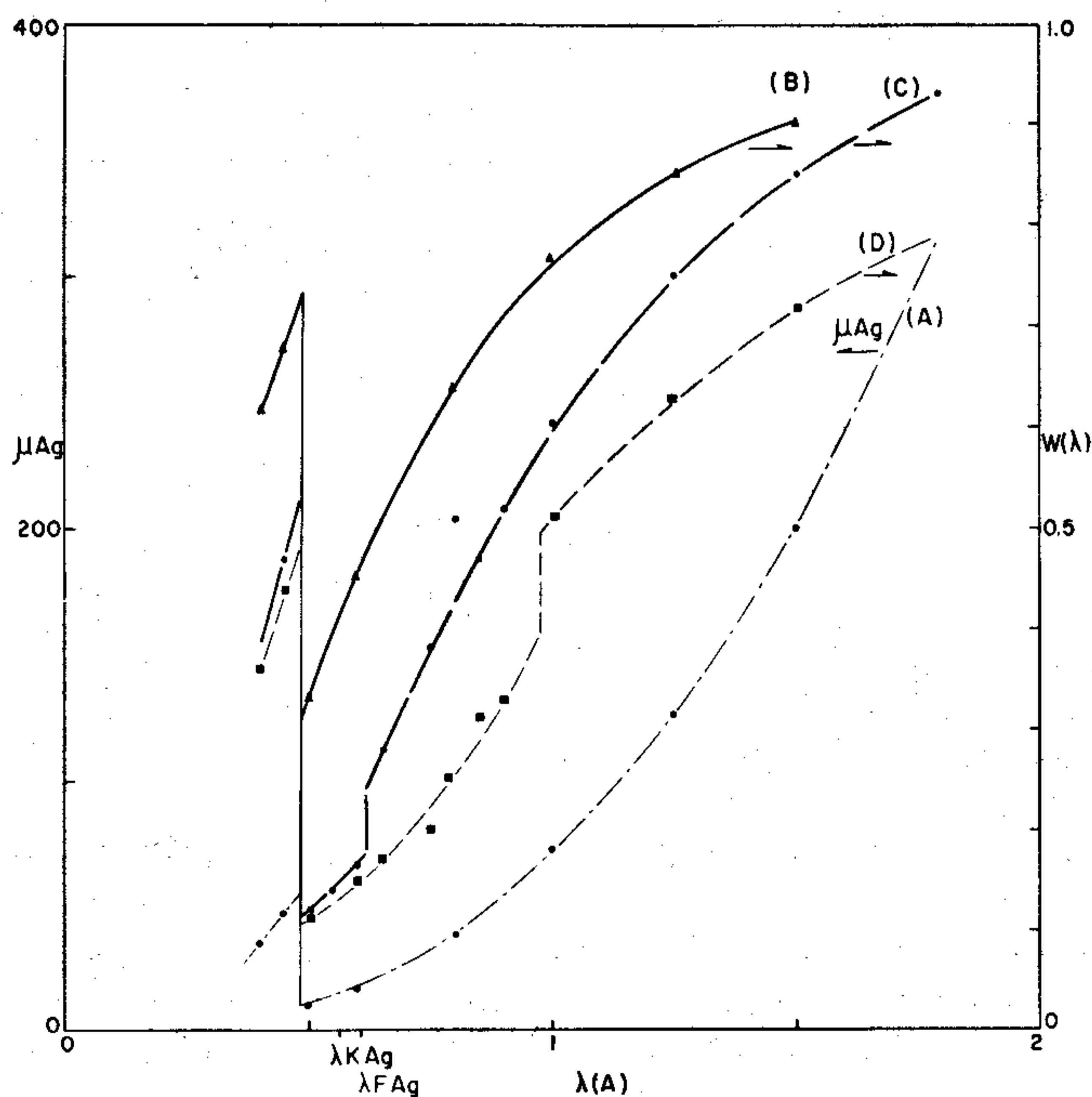


Figura 2.—Variación del coeficiente de absorción (A) y del factor de eficiencia para plata (B), 0.5Ag: 0.5Mo (C) y 0.5Ag: 0.5Pb (D).

Cálculo de concentraciones.—Las muestras de referencia se prepararon disolviendo en borato de litio, a un vidrio homogéneo, mezclas adecuadas de minerales y reactivos químicos. Las concentraciones empleadas para el cálculo de los algoritmos intensidad-concentración fueron corregidas a libres de volátiles. Al aplicar estos algoritmos a muestras

problemas, las concentraciones calculadas deben igualmente modificarse a reales según el contenido de volátiles.

Tabla 6.—Longitudes de ondas excitadas características, fondos y aristas de absorción.

Elemento	Radiación característica	Longitud de onda del fondo		Arista de absorción más cercana	
		λ (A)	(A)	elemento	λ (A)
Ag	K	0.564	0.606	Mo	0.620
Mo	K	0.713	0.606	Pb	0.782
Pb	L	0.982	1.033	Zn	1.281
Zn	K	1.296	1.368	Cu	1.381
Cu	K	1.544	1.596	Fe	1.744
Fe	K	1.940	1.726	Mn	1.897
Mn	K	2.105	1.596	Ti	2.497
Ti	K	2.753	1.726	Ca	3.070
Ca	K	3.362	1.726	K	3.437
K	K	3.437	8.150	Si	6.744
Si	K	7.125	8.150	Al	7.951
Al	K	8.338	8.150		

Tabla 7.—Algoritmos intensidad-concentración

Elemento	Límites				E1 = A + BR	
	Inferior		Superior		A	B
	R	EL	R	EL		
SiO ₂	0.40	0	0.90	0.33176	-0.267642	0.666011
	0.90	0.3516	1.80	0.6962	7.04645E-03	0.382898
	1.80	0.7029	2.15	0.8102	0.15095	0.306671
Fe ₂ O ₃	2.19	0	19.00	0.1400	-1.81848E-02	8.32725E-03
	0.63	0	34.00	0.0824	-1.54202E-03	2.46936E-03
CaO	0.22	0	1.96	0.0500	-6.33493E-03	2.8778E-02
	1	0.0020	6.75	0.0098	7.19695E-04	1.35746E-03
Cu	2.15	5.119E-05	25.00	0.0293	-2.71005E-03	1.2843E-03
	25.00	0.0295	49.40	0.0810	-2.31789E-02	2.10897E-03
	49.40	0.0835	60.40	0.1804	-0.351419	8.80527E-03
Pb	1.35	0.0000	6.70	0.0314	-7.84185E-03	5.86487E-03
	6.70	0.0320	10.50	0.0650	-2.5753E-02	8.64632E-03
	10.51	0.0659	12.60	0.0903	-5.61677E-02	1.16296E-02
Zn	12.60	0.0893	17.30	0.1912	-0.183843	2.16807E-02
	5.46	1.329E-04	8.35	0.0403	-7.08528E-02	1.33566E-02
	8.35	0.0412	10.20	0.0805	-0.136028	2.12358E-02
Ag	10.20	0.0825	12.20	0.1778	-0.403758	4.76729E-02
	1.05	0.796E-04	1.25	0.68912E-03	-3.67731E-03	3.49315E-03
	1.25	0.6844E-03	1.49	0.0021	-6.94037E-03	6.09981E-03
Mo	1.49	0.0021	1.69	0.0050	-1.95303E-02	1.45188E-02
	1.95	6.9E-05	10.00	2.9318E-02	-7.01615E-03	3.63345E-03
	10.00	2.9465E-02	12.00	3.9658E-02	-2.14975E-02	5.09634E-03
Mn	12.00	0.0393	15.00	0.0604	-4.47332E-02	7.00939E-03
	15.00	0.0612	19.00	0.09921	-8.1138E-02	9.49203E-03
	4.58	6.65E-05	17.30	0.03048E-02	-1.08848E-02	2.39112E-03
	17.30	0.0310	24.10	0.0503	-1.81641E-02	2.84393E-03
	24.10	0.0527	33.40	0.1002	-7.00568E-02	5.09769E-03

EL = concentración del elemento, fracción peso
R = relación de cuentas máximo característico/fondo

De Jongh (1976) propone una modificación matemática, por volátiles, en los factores de corrección, aplicada a un sistema metalúrgico. Las siguientes ecuaciones se explican por sí mismas. Substitución de las ecs. 25 y 26 en la 27 y simplificación resultan en la ec. 28.

$$1 = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_v \quad (23)$$

$$1 = W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_F \quad (24)$$

$$W_1 = \frac{C_1 S}{S + F - SC_v} \quad (25)$$

$$W_F = \frac{F}{S + F - SC_v} \quad (26)$$

$$R_1 = \frac{1}{E_1} \cdot \frac{W_1}{\mu_1 W_1 + \mu_2 W_2 + \mu_3 W_3 + \mu_F W_F} \quad (27)$$

$$C_1 = R_1 E_1 (1 + \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \dots) \quad (28)$$

$$\alpha_1 = \frac{\mu_1}{\mu_F} \frac{S}{F} \quad (29)$$

$$\alpha_2 = \frac{\mu_2}{\mu_F} \frac{S}{F}$$

S peso de muestra seca, no calcinada
F peso fundente
C concentración de componente en la muestra seca
W concentración de componente en la pastilla de fusión
 μ coeficiente de absorción de masa
E constante instrumental
R intensidad neta de la radiación característica excitada.

El procedimiento ofrece algunas ventajas, la primera siendo que no se requiere conocer el contenido de volátiles. Para sistemas minerales complejos, en que el análisis puede no ser exhaustivo y la naturaleza de los volátiles variable, se prefiere la cuantificación de la pérdida por ignición a 900°C y la corrección pertinente de las concentraciones derivadas de los algoritmos.

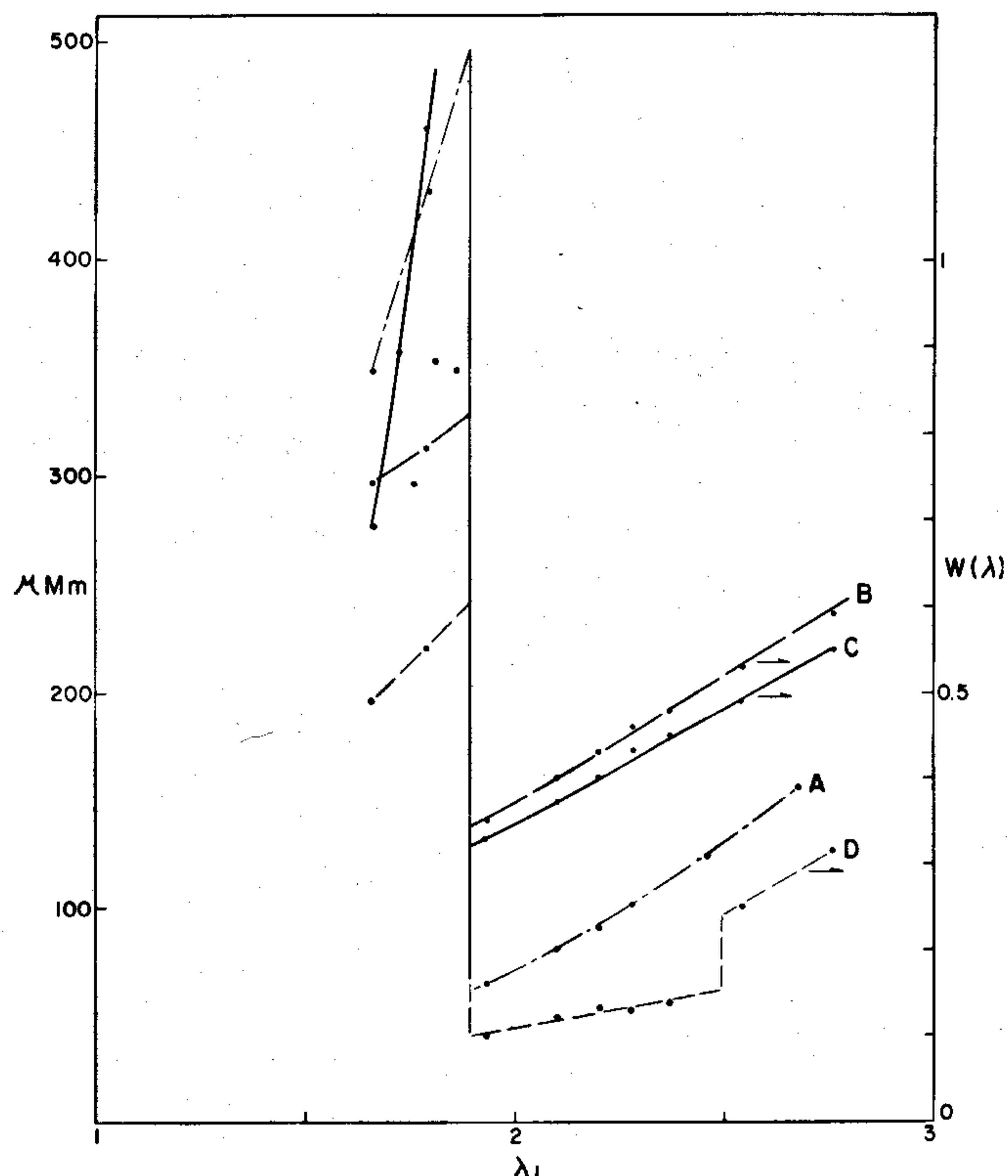


Figura 3.—Variación del coeficiente de absorción (A) y del factor de eficiencia para manganeso (B), 0.5Mn: 0.5Fe (C) y 0.5Mn: 0.5Ti (D).

Algoritmos intensidad-concentración.—Para las condiciones descritas, ésto es, muestras disueltas en borato de litio, condiciones de medición (Tabla 2), relación de intensidades de máximo excitado a fondo, se derivaron los algoritmos intensidad-concentración indicados en la Tabla 8. Para su cálculo, se usaron 192 composiciones comprendidas entre los límites de concentración especificados en la Tabla 1. Mediciones erráticas fuera del nivel establecido de dos veces la desviación estandar fueron discriminadas.

Tabla 8.—Márgenes y límites de confianza de la relación de intensidades para elementos en una muestra de referencia.

Elemento	Márgenes (R _M)	Límite de Confianza (nivel 2σ)
SiO ₂	0.0548 0.0730 0.0395 0.0124	1.9491 + 0.00669
Fe ₂ O ₃	0.1660 0.1071	4.6220 + 0.02070
CaO	0.1856 0.3470 0.3848	11.8112 + 0.03670
K ₂ O	0.0243 0.0205 0.0132	0.9580 + 0.00232
TiO ₂	0.0612 0.0468 0.0378	1.1283 + 0.00583
Cu	0.1758 0.1946 0.1391	6.4785 + 0.02038
Pb	0.0918 0.0708 0.0400	2.7532 + 0.00810
Zn	0.2761 0.2327 0.1476	6.1309 + 0.02625
Ag	0.0551 0.0333 0.0315	2.5494 + 0.00480
Mo	0.0570 0.0490 0.0331	3.4065 + 0.00555
Mn	0.2784 0.3318 0.1919	6.7613 + 0.03208

Método de análisis.—Establecidos los algoritmos intensidad-concentración y demostrada su exactitud, queda por proponer el método de análisis de rocas problema. Este incluye:

- 1 — Determinación del contenido de volátiles a 900°C por los procedimientos normales. Se implican deshidratación, oxidación y deshidroxidación de los minerales componentes.
- 2 — Disolución de la roca, original o calcinada en tetraborato de litio, relación de 20:80, por fusión a 1200°C durante 4 minutos. La selección de usar o no roca calcinada depende de su composición y de la volatilización de elementos durante la calcinación.
- 3 — Pulverización del vidrio de fusión y prensado, con adición de un pegamento adecuado. Las condiciones de molienda (molino, tiempo, tamaño de partícula) y de prensado (espesor de pastilla, superficie, peso) deben de ser constantes. Emulsiones orgánicas (resinas acrílicas, polvinilo, goma arábiga, etc.) son adecuadas.
- 4 — Control del espectrómetro con referencia a una muestra estandar caracterizada. Para los algoritmos presentados, las condiciones se indican en las Tablas 2 y 5.
- 5 — Medición de los elementos a analizar en la roca, en las condiciones de medición especificadas e incluyendo los fondos seleccionados.
- 6 — Cálculo de las relaciones de intensidad (cuentas) del máximo característico a intensidad de fondo, en igual tiempo de me-

dición.

- 7 — Si en la calibración del espectrómetro, las relaciones de intensidad para la muestra estandar quedaron fuera del nivel de 2 especificado (Tabla 5), debe repetirse la calibración.
- 8 — Calcular, mediante los algoritmos intensidad-concentración (Tabla 8), las concentraciones de los elementos analizados.
- 9 — Corrección de las concentraciones a concentraciones reales según el contenido de volátiles de la roca, determinado en 1.

DISCUSION

El análisis por fluorescencia de rayos X, en sistemas minerales, puede aplicarse a muestras directas, pulverizadas o prensadas, o a muestras disueltas a un vidrio homogéneo. En el primer caso, para rocas pulverizadas y usando la radiación primaria difusa como referencia, Levinson y de Pablo (1975) concluyeron que la precisión era aceptable para elementos más pesados que el hierro en matrices poco absorbentes. La técnica, si bien es simple y rápida, cubría solamente parte de los problemas posibles en la exploración geológica y dejaba fuera a elementos ligeros y rocas de mayor absorción o con mineralización metálica.

En un intento para mejorar la precisión y límites de aplicación, de Pablo (1976) empleó materiales prensados y, como referencia, fondos cercanos a los máximos excitados. El sistema era de interés geoquímico, pues incluía concentraciones metálicas inferiores a las 300 ppm en matrices diversas. Reportó muy buenas correlaciones para elementos mayores y trazas pero el hecho de obtener curvas diferentes para cada matriz impedía operar a un nivel de 2σ, requería un conocimiento previo de la roca y no permitía buenas precisiones en rocas mineralizadas.

Al atribuir a las características físicas de las matrices las diferencias en correlaciones y siendo el propósito obtener un sólo algoritmo intensidad-concentración, la disolución de la roca se planteó como la solución inmediata. Los algoritmos reportados en la Tabla 8, que implicaron 192 análisis por cada elemento, en doce matrices diferentes con índices de aceptación de valores entre 95 y 98 y, por tanto, dentro del nivel especificado de 2σ, muestran que, con la disolución de la muestra, desaparecen los efectos físicos (mineralogía, cristalinidad, tamaño de partícula, dureza) de la matriz y la correlación intensidad-concentración se simplifica considerablemente. Para algunos elementos —Fe, K, Ca, Ti— los límites de concentración pudieron cubrirse con un solo algoritmo mientras que, para otros se requirieron varios, correspondiendo a cambios de pendiente o seguramente, a efectos de absorción primaria y secundaria a altas concentraciones.

Para el análisis de rocas problema se definió un procedimiento relativamente sencillo que incluye (1) control del espectrómetro con referencia a un estandar (2) determinación del contenido de volátiles de la roca a analizar, (3) disolución en tetraborato de litio, (4) medición, (5) cálculo de concentraciones por los algoritmos propuestos, y (6) corrección por volátiles y cálculo de concentraciones reales.

En el sistema presentado, para simplificar el análisis y el uso del espectrómetro, los fondos empleados como referencia fueron comunes a varios máximos característicos. Ello no es conveniente ya que, operando con relación de intensidades, el ideal es que el estándar interno se comporte paralelamente al máximo excitado y, según se indica, éste no fue el caso para algunos de los elementos analizados, de donde, los fondos deben seleccionarse evitando líneas características y estando sujetos a los mismos efectos interelementales que los máximos.

La preparación de la muestra involucra su disolución en borato de litio. Aunque este no es el fundente universal para todos los minerales (ejem. sulfuros), el hecho es que, en muestras actuales, éstos están asociados a gangas no metálicas y sí logra formarse un vidrio homogéneo. Cuando ocurre devitrificación, no parece manifestarse mayormente en la precisión de los análisis.

Los algoritmos presentados y otros similares corrigen por efectos de matriz, pero hay casos, el de rocas mineralizadas, en donde pueden no ser suficientemente precisos. Como ejemplos se citan plata en sulfuros, galena con mineralización adicional de pirita, etc. Si galena es baja y pirita alta, el análisis por plata será aceptable e incluirá la corrección por absorción y efectos de matriz, más si galena es alta no se habrá considerado el efecto

interelemental del plomo sobre la plata, y el análisis no será suficientemente exacto. De aquí que, para cubrir todas las variadas y complejas asociaciones que se observan en rocas y minerales, se requieran uno o varios algoritmos para cada elemento, modificados por todos los demás elementos que, pudiendo estar en la roca, afectan las intensidades características medidas. El problema, ya resuelto para modelos metalúrgicos simples, adquiere proporciones complejas cuando se intenta aplicar a sistemas geológicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- De Jongh, W. K., 1976, Norelco Rept., v. 23 p. 32.
De Pablo-Galán, Liberto, 1976, Adv. X-ray Anal., v. 19, p. 227-238.
——— 1977, Análisis por fluorescencia de rayos-x en la exploración geoquímica; I. generalidades: Univ. Nal. Autón. México, Inst. Geología, Revista, v. 1, p. 191-194.
Hertroys, P., y de Vries, J. L., 1966, Counting strategy: Phillips Sci. Rept., p. 1-5.
Jenkins R., y de Vries, J. L., 1970, Practical x-ray spectrometry: London, MacMillan, 240 p.
Levinson, A. A., y de Pablo, Liberto, 1975, Jour. Explor., v. 4, p. 399-408.