

PROGRAMA DE COMPUTACION PARA LA IDENTIFICACION DE MINERALES POR SU DIFRACTOGRAMA

*Francisco José Fabregat-Guinhard **

RESUMEN

El programa se refiere a la determinación de uno o de los varios componentes de una mezcla de sustancias a partir de su diagrama de polvo logrado por difracción de rayos X.

SOMMAIRE

Le programme fait référence a la détermination d'une ou de plusieurs composantes d'agrégat de substances a partir de son diagramme de poudres obtenu par diffraction des Rayos X.

INTRODUCCION

El problema de la interpretación de un diagrama de Debye, muy sencillo cuando se refiere al de una sola sustancia, se complica en el caso de tratarse de una mezcla. La comparación con las tarjetas patrón se hace muy laboriosa por el gran número de espectros estudiados, y a ella puede ayudar con mucha eficacia la computadora electrónica.

En vistas a la reducción de esa labor se han adoptado algunas reducciones; una de ellas es independiente del programa redactado para sus aplicaciones más generales, y se refiere al uso restringido de tarjetas de minerales, cual es el caso de muchos laboratorios. Otras simplificaciones se explican al detallar el proceso seguido.

Ciertamente, ya existen algunos programas similares, como el de Frevel (3, 4), el de Nichols (9), el de Johnson y Vand (6, 7, 8) empleados en la ASTM (1, 5, 8) (American Society for Testing and Materials), y el de Flores-Planchú (2) del Instituto Mexicano del Petróleo, entre otros; más el actual se propone por tenerlo como más sencillo y seguro.

DESCRIPCION DEL PROGRAMA (Figura 1)

Se inicia con una *tarjeta de control* en la que se indican:

MT el número de tarjetas de comparación que se utilicen. Estas se podrán reducir a sólo de minerales, o de sustancias orgánicas, de metales, de sales minerales artificiales, etc.,... según la índole del problema. En el ejemplo tratado se hace referencia a sólo especies minerales, y aún entre éstas, se podrían restringir si se tratase del análisis de rocas según su naturaleza.

AL la longitud de onda de la radiación utilizada. Aunque suele emplearse la de Cu, hay laboratorios que utilizan otras. Hasta hace poco tomaban como valores de la radiación $K\alpha$ filtrada los resultantes de $(K\alpha_1 + 2K\alpha_2)/3$; más ahora se prefieren emplear los de $K\alpha_1$.

N número de líneas (*máximos*) de la muestra. Si se parte del difractograma, se registran

* Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM.

```

$SET OLDFMTIO
C PROGRAMAS DE CALCULO CRISTALOGRAFICO - PRGR,143
C FORTRAN IV - BURROUGHS 6700
C
C IDENTIFICACION DE SUSTANCIAS POR SU ESPECTRO DE DIFRACCION
C FRANCISCO J. FABREGAT
C
C EL PROGRAMA TIENE POR OBJETO LA IDENTIFICACION DE SUSTANCIAS MEDIANTE COMPARA-
C CION DE SU ESPECTRO DE DIFRACCION CON LOS DE SUSTANCIAS PATRON, INDICADAS POR
C SUS INDICES DE FINK (8 MAXIMOS PRINCIPALES) O DE HANWALT (SUS 3 MAXIMOS MAS
C IMPORTANTES),
C
C TARJETAS DE DATOS:
C TARJETA 1, = INDICACIONES DE CONTROL (FORM: 14,2X,I1,2X,I3,2(2X,I1)
C ,2X,I2)
C COL.1=4, = MT, NUMERO DE TARJETAS DE COMPARACION
C COL.7, = AD, LONGITUD DE ONDA FILTRADA DE LA RADIACION EMPLEADA
C 1, = MO = 0.70926
C 2, = CU = 1.54051
C 3, = CO = 1.78892
C 4, = FE = 1.93597
C 5, = CR = 2.28962
C COL.10=12, = N, NUMERO DE LINEAS DE LA MUESTRA
C COL.15 = MM, TIPO DE TARJETAS MT EMPLEADAS:
C 1= FINK
C 2= HANWALT
C COL.18, = MH, CORRECCION DE ERROR DE LECTURA (EN DECIMAS DE GRAD O, EX-
C PRESADAS COMO ENTERO),
C COL.21, 22, = MZ, CORRECCION DE CALIBRACION DE EQUIPO (EN DECIMAS DE GRAD
C DO CON SU SIGNO, EXPRESADAS COMO ENTERO),
C TARJETAS 2 A 4, = ESPECTRO POR ANALIZAR, (FORM: 3A5,13F5.1//,16F5.1//,16
C F5.1)
C COL.1=15, = INDICACION APELATIVA,
C EN LO DEMAS DE LA TARJETA Y EN LA SIGUIENTE, HASTA 45 LINEAS
C INDICADAS POR SU ANGULO 2 THETA,
C TARJETAS 5 Y 56, = TARJETAS DE COMPARACION, (FORM: 6A5,2X,F6,3,7F5,3,I3,I 5) O
C (FORM: 6A5,14X,3F5,2,13X,I3,I5)
C COL.1=30, = NOMBRE DE LA SUSTANCIA
C 33=72, = LINEAS ESPECTRALES INDICADAS POR LOS ESPACIADOS D:
C CON 8 EN LAS TARJETAS DE FINK,
C CON 3 EN LAS TARJETAS DE HANWALT,
C 73= NUMEROS DE REGISTRO DE LA TARJETA EMPLEADA,
C
C
C *****
C
C
DIMENSION FN(50),MI(50),T3(10),EN(10),TE2(10),LA(10)
PRINT 8888
8888 FORMAT (' UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO',10X,'INSTITUTO
* DE GEOLOGIA',/,14X,'* * * * *',/,6X,'LABORATORIO DE CRISTALOG
*RAFIA',/,14X,'* * * * *',/,1X,'//')
READ17,MT,AD,N,MM,MH,MZ
17 FORMAT(14,2X,I1,2X,I3,2X,I1,2X,I1,2X,I2)
GO TO (29,32,33,34,35),AD

```

Figura 1.-Desarrollo del programa

```

29 AL=0.70926
   GO TO 31
32 AL=1.54051
   GO TO 31
33 AL=1.78892
   GO TO 31
34 AL=1.93597
   GO TO 31
35 AL=2.28962
   GO TO 31
31 PRINT 30,AL
30 FORMAT(75X,'RADIACION DE ',' LAMBDA=',F8.5,' A',//)
   PRINT 41,HH
41 FORMAT(/,75X,'FACTOR DE ERROR DE LECTURA=',I2)
   PRINT 42,MZ
42 FORMAT(/,75X,'FACTOR DE CALIBRACION DE EQUIPO=',I3)
   GO TO(23,24)MM
23 NN=0
   GO TO 25
24 NN=3
25 PRINT 13
13 FORMAT(/,1X,'ANALISIS POR DIFRACCION DE LA MUESTRA ',//)
C
C LECTURA DEL ESPECTRO POR ANALIZAR
C
   READ2,MIN,HAN,MON,(FN(I),I=1,N)
2  FORMAT(3A5,13F5.1,/,16F5.1,/,16F5.1)
   PRINT 28, MIN,HAN,MON, (FN(I),I=1,N)
28 FORMAT(1X,3A5,' CON MAXIMOS EN 2 THETA ',16F5.1,/,
  *41X,16F5.1,/,41X,13F5.1)
   DO16I=1,N
   MI(I)=FN(I) * 10.
   MI(I)=MI(I)+MZ
16 CONTINUE
   PRINT2
12 FORMAT(/,1X,'POSIBLES COMPONENTES ',//)
C
C LECTURA DE LAS TARJETAS DE FINK O DE HANAWALT
C
   II=0
   DO 7 K=1,HT
   GO TO (19,20),MM
19 READ6,NOH,NEM,NUM,NIM,NAM,NEN,(EN(L),L=1,8),KA,KO
6  FORMAT(6A5,2X,F6,3,7F5,3,I2,I5)
   NN=8
   GO TO 21
20 READ22,NOH,NEM,NUM,NIM,NAM,NEN,(EN(L),L=1,3),KA,KO
22 FORMAT(6A5,14X,3F5,2,13X,I3,I5)
   NN=3
C
C CONVERSION DE LECTURAS A ANGULOS 2 THETA
C
21 K3=0
   DO 14 L=1,NN
   ENE=EN(L)
   IF(ENE.EQ.0.) GO TO 15
   TE2(L)=2.*ARSIN(AL/(2.*ENE))
   T3(L)=(TE2(L)+180.)/3.14159
   LA(L)= T3(L)*10.
   GO TO 14

```

Figura 1.-Desarrollo del programa (continuación)

```

15 LA(L)=0
   K3=K3+1
14 CONTINUE
C
C ORDENACION DE LINEAS
C
   NK=NN-K3
   NJ=NN-K1
   DO 100 K1=1,NJ
   L1=LA(K1)
   JX=K1+1
   DO 101 J1=JX,NK
   L2=LA(J1)
   IF(L1,LE,L2) GO TO 101
   IXX=LA(J1)
   LA(J1)=LA(K1)
   LA(K1)=IXX
   L1=L2
101 CONTINUE
100 CONTINUE
C
C SELECCION DE MAXIMOS
C
   NX=NN
   MIG=0
   DO 205 L=1,NK
   M7=LA(L)
   M5=MI(1)+MH
   M6=MI(N)+MH
   IF(M7,GE,M5,OR,M7,LE,M6) GO TO 205
   NX=NX-1
205 CONTINUE
   DO 200 I=1,N
   M1=MI(I)
   M3=M1+MH
   M4=M1-MH
   DO 201 L=1,NK
   M2=LA(L)
   IF(M2,GE,M4,AND,M2,LE,M3) GO TO 201
210 MIG=MIG+1
201 CONTINUE
200 CONTINUE
   II=II+1
   DO 37 L=1,8
   LA(L)=0
   EN(L)=0
37 CONTINUE
   GO TO (211,212),MM
211 MAG=MIG+2
   GO TO 213
212 MAG=MIG
213 CONTINUE
   IF(MAG,LT,NX) GO TO 7
   GO TO (206,207),MM
206 PRINT11,NOH,NEH,NUM,NIM,NAH,NEN,(T3(L),L=1,8),KA,KO
11 FORMAT(/,1X,6A5,'CON LINEAS EN GRADOS 2 TH ',1,8F6,2,3X,'TARJETA N,
*,I3,I5)
   GO TO 208
207 PRINT 209,NO H,NEH,NUM,NIH,NAH,NEN,(T3(L),L=1,3),KA,KO
209 FORMAT(/,1X,6A5,'CON LINEAS EN GRADOS 2 TH ',1,3F6,2,3X,'TARJETA N,
*,I3,I5)
208 PRINT 203,MIG,IX
203 FORMAT(/,35X,'ESPECTRO CON ',I2,' MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE '
*,I1,' COMPARADOS, '//)
7 CONTINUE
PRINT 40,II
40 FORMAT(/,'*****DETERMINACION SOBRE ',I5,' TARJETAS DE PATRONES.

```

Figura 1.-Desarrollo del programa (continuación)

RADIACION DE LAMBDA= 1.78892 A

ANALISIS POR DIFRACCION DE LA MUESTRA :

FACTOR DE ERROR DE LECTURA= 3

MUESTRA PUEFA = CON MAXIMOS EN 2 THETA

FACTOR DE CALIBRACION DE GRUPO= -1

13.3 24.0 24.2 26.7 27.1 27.9 30.9 31.7 33.8 34.2 36.3 36.9 38.8 40.2 41.0 41.9
 42.7 46.0 47.1 47.5 49.6 50.5 53.2 55.7 56.8 58.8 64.6 65.8 66.6 67.7 68.5 70.8
 71.7 72.2 77.8 78.7

POSIBLES COMPONENTES :

CALCITA CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 33.88 41.58 45.77 50.42 55.53 56.49 71.55 72.10 TARJETA N.º 80 -1
 ESPECTRO CON 9 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

CUARZO CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 23.96 30.78 42.46 45.98 49.41 58.87 64.34 71.02 TARJETA N.º 80 -2
 ESPECTRO CON 9 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

YESO CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 13.10 23.73 26.94 33.65 35.93 38.69 50.68 55.85 TARJETA N.º 80 -3
 ESPECTRO CON 9 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

HALITA CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 31.75 33.54 36.85 53.42 66.56 78.75 TARJETA N.º 80 -4
 ESPECTRO CON 6 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 6 COMPARADOS.

HALITA CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 31.85 36.99 53.42 63.91 78.75 90.45 TARJETA N.º 5 -628
 ESPECTRO CON 4 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 6 COMPARADOS.

TRIDIMITA CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 24.18 25.39 27.01 27.23 35.30 42.10 42.28 45.77 TARJETA N.º 14 -260
 ESPECTRO CON 6 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

CALCITA * CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 26.80 34.34 42.10 46.20 50.68 55.85 57.15 67.98 TARJETA N.º 5 -586
 ESPECTRO CON 8 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

CUARZO = ALFA * CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 24.24 31.07 42.83 46.20 58.87 71.02 81.52 87.98 TARJETA N.º 5 -490
 ESPECTRO CON 7 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 7 COMPARADOS.

VATERITA CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 24.24 28.94 31.45 38.25 45.56 47.29 51.47 58.87 TARJETA N.º 13 -192
 ESPECTRO CON 6 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

YESO * CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 13.59 24.18 27.30 33.99 36.32 38.99 50.94 56.49 TARJETA N.º 6 -46
 ESPECTRO CON 9 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

GUIJERMAHITA CON LINEAS EN GRADOS 2 TH : 29.36 30.78 32.57 34.11 36.06 47.52 50.16 58.87 TARJETA N.º 2 -538
 ESPECTRO CON 6 MAXIMOS EN COINCIDENCIA, SOBRE 8 COMPARADOS.

*****DETERMINACION SOBRE 100 TARJETAS DE PATRONES.

Figura 1.-Desarrollo del programa (continuación)

todos los máximos que destaquen aun medianamente del fondo. Cuantos más máximos se registren, sobre todo tratándose del análisis de muestras, tanto más seguridad se dará a las determinaciones. Se registran sus posiciones mediante el ángulo de Bragg 2θ con unidades y décimas de grado.

Esta lectura, aunque variable según el anticátodo empleado, es más segura que su transformación en d mediante tablas; sin embargo, la computadora ya efectúa automáticamente estas conversiones.

MM tipo de tarjetas de comparación que se hayan de emplear colocando un 1 para las de Fink, con indicación de las 8 líneas principales; 2 para las de Hanawalt, con la posición de las 3 más importantes.

MH corrección del error de lectura, en décimas de grado expresadas como entero. Con ello se tiene seguridad en las apreciaciones del difractograma, cuya precisión no va más allá de décimas de grado.

MZ corrección de calibración del equipo, también en décimas de grado con su signo: para favorecer su apreciación se puede mezclar cuarzo a la muestra y leer la corrección que requiere uno de sus máximos. También en difractómetros bien calibrados, registrar exactamente la posición de la plumilla graficadora en el momento en que la cronometradora señala el grado entero. Por este medio será fácil deducir la corrección $+ 0 -$ que requiera todo el diagrama.

Las tarjetas de la muestra por analizar, comportan una indicación de referencia y luego las posiciones de los máximos en el difractograma, hasta 50 para incluir en dos o tres tarjetas. En caso de requerir más, habría que corregir este dato en el programa (Formato y dimensión). El espectro obtenido se transforma en un vector de puntos discontinuos, 2θ entre los 5° y 85° que se tienen como límites habituales, considerando uno cada décima de grado. Para ahorrar tiempo de máquina, se cambian sus valores a enteros, multiplicándolos por 10. Se ajustan con el término MZ.

Se obvian los errores de experimentación (al comparar con espectros patrones, al no apreciar exactamente las posiciones de los máximos, etc.) programado para que la computadora coloque el valor MH a izquierda y a derecha del que corresponde a cada punto de difracción.

El sistema de análisis trata de buscar qué tarjetas tienen máximos de difracción que encajen precisamente con los de la muestra tratada. De tener ambos espectros algunos puntos comunes, y éstos bien precisos, la comparación sería inmediata; mas dados los errores físicos y humanos de apreciación, se requiere de cierta holgura en el encaje para permitir los mejores resultados. Esta se logra con el ajuste de los factores MZ y MH indicados. Desgraciadamente, no puede exagerarse este último porque se permitirían encajes de sustancias extrañas; sin que por otra parte sea factible restringirlo

so pena de dificultar los de tarjetas adecuadas. Nótese que las comparaciones se hacen con valores 2θ , según la longitud de onda empleada, reduciendo a ellos los valores de espaciados d que hacen habitualmente los espectros estudiados: todo ello se programa para ser realizado por la calculadora.

Como base de información se emplean los datos codificados por la ASTM (American Society for Testing and Materials), que son de dos clases:

- 1.—Índices de Fink: valores de los 8 máximos más importantes del espectro, generalmente en orden de d decreciente (que resultarán en 2θ crecientes, luego de la transformación).
- 2.—Índices de Hanawalt: con los valores de posición de sus tres máximos más importantes, con arreglo a sus respectivas intensidades.

El programa puede utilizar unos u otros, ordenándolos previamente en función de 2θ crecientes.

En obsequio al ajuste de información, se pueden utilizar ambos bloques de índices, primero el de Hanawalt y luego el de Fink. Claro está que podría aumentarse el número de máximos de comparación; mas ello podría dificultar la selección del patrón correspondiente por no encajar con el de la muestra analizada. En efecto, si en la lectura de la muestra conviene aumentar los datos hasta leer las elevaciones aún pequeñas que se destacan del fondo, en la lectura de los patrones es preferible restringirse sólo a máximos bien destacados; con ello se logra mayor seguridad en el encaje de comparación. No se tienen en cuenta en este programa las intensidades, ya que pueden variar por proximidad de máximos de elementos diferentes, o por superposición de dos de la misma localización aunque propios de sustancias diferentes, o aún de la misma sustancia por su concentración relativa en la muestra. Las selecciones se basan únicamente en posiciones geométricas.

SALIDA DE RESULTADOS

La salida del programa imprime la longitud de onda empleada y los factores de error de lectura y de calibración del equipo. A continuación las posiciones 2θ de los máximos de la muestra, tales como se ha leído en el diagrama de difracción, sin su corrección MZ. A continuación sigue la relación de las tarjetas patrón seleccionadas como posibles componentes de la muestra propuesta, indicando su número de coincidencias con relación al número de valores comparados.

Puede ocasionar extrañeza que el programa arroje como máximos en coincidencia un número mayor de los que trae la tarjeta patrón: ello se debe a que no comparando escuetamente las líneas de valores 2θ de la muestra, sino las bandas de ellos ensanchadas por MH y MZ, pueden solapar otros máximos cercanos, por exceso o por defecto, y así repetir comparaciones. Claro está que la selección de componentes obedece a los factores experimentales previstos y podrá haber alguna sustancia fantasma que se hubiera infiltrado gracias a que sus valores

cumplan con las condiciones de las legítimas. Este caso, aunque raro, no tiene solución y queda al juicio crítico del investigador. Sin embargo, se pueden constreñir estos errores de apreciación limitando el número de tarjetas de comparación, como ya se ha indicado: si se trata de minerales, de arcillas, de rocas, de especies metamórficas, . . . , etc. Los resultados terminan con la indicación del número de tarjetas patrón utilizadas.

NOTA: Es de advertir, para la correcta interpretación del diagrama de la mezcla de sustancias, que se ha de tener mucho cuidado en los máximos que aparezcan con alguna irregularidad para ser medidos correctamente interpretando los pequeños salientes como perteneciendo a otros vértices menores adjuntos. Esto es muy de notar, ya que podrían omitirse algunos máximos superpuestos, aunque importantes, dificultando la interpretación de los resultados. Para obviar este inconveniente, sobre todo en favor de máximos muy cercanos que se solapan completamente, es ventajoso aumentar algo el factor MH de lectura.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ASTM Joint Committee on Power Diffraction Standards. Philadelphia, Pa.
Castellanos, M. A., Flores, A., Rev. Inst. Mex. Petrol., 3.3 (1971) 38.
Frevel, L. K., Anal. Chem. 37 (1965) 471.
——— Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16 (1944) 209.
Index (Inorganic) to the Power Diffraction File (1965, . . .). ASTM Special Tech. Publ. PD 15-151, Philadelphia, Pa.
Johnson, G. G., Vand, V., Twenty-fourth Pittsburgh Diffraction Conference, Paper No. B-1 (1966).
——— Indust. Eng. Chem., 59.8 (1967) 19.
——— Astm. Philadelphia (1967).
Nichols, M., XXIV Pittsburgh Diffraction Conference, Paper No. B-3 (1966).