

## **9. Técnicas analíticas en la investigación de minerales**

Es obvio que el desarrollo de la mineralogía avanzada y la evolución de la comprensión de las sustancias minerales naturales están relacionados muy estrechamente con el desarrollo de las nuevas técnicas analíticas y métodos modernos de investigación.

En la actualidad existe una cantidad enorme de diversas técnicas analíticas que están usando los mineralogistas en sus investigaciones. Al mismo tiempo se puede decir que todas estas técnicas se reducen sólo con algunos aspectos de la caracterización de minerales. En otras palabras, son los métodos y técnicas de la observación y determinación que permiten obtener la información objetiva y precisa sobre la composición química, estructura cristalina y diferentes propiedades de los minerales. Así, por ejemplo, la microsonda electrónica, fluorescencia de rayos X, ICP de Masas, etc., presentan nuevas posibilidades para la determinación de la composición elemental de las sustancias minerales.

Prácticamente todos los métodos y las técnicas contemporáneas de la física y química del cuerpo sólido se utilizan actualmente en la mineralogía. Estos métodos permiten determinar y caracterizar cuantitativamente las particularidades cristaloquímicas y las propiedades de los minerales. Las primeras se caracterizan por la composición química (contenido de los elementos principales, fórmula cristaloquímica, impurezas y su naturaleza, isomorfismo, inclusiones, carácter de la distribución de los elementos, correlaciones, composición isotópica) y la estructura cristalina (grupo espacial, difractograma, parámetros de la celda elemental, número de las unidades formularías, tipo de la estructura, coordinados de los átomos, defectos estructurales). Además, se consideran la morfología (dimensiones, aspecto, hábito, formas simples y su desarrollo relativo, relaciones entre los tamaños de las caras de diferentes formas

simples, sistema y clase de simetría, simetría ideal y real, particularidades específicas de las caras, formas de crecimiento y destrucción) y la anatomía (zonalidad, estructuras sectoriales, inclusiones, estructuras de la alteración, metamorfismo) de los individuos minerales.

Entre las propiedades de los minerales para el estudio detallado son más importantes las siguientes: físico-químicas (solubilidad, reacciones, propiedades electroquímicas, etc.), gravitacionales (densidad, porosidad, peso volumétrico), térmicas (conductividad, termomagnéticas y termoeléctricas, cambios en diferentes condiciones), eléctricas (conductividad, piro- y piezoeléctricos, fotoeléctricos), magnéticas (permeabilidad, susceptibilidad, efectos magnitotérmicos), ópticas (reflexión, transmisión, color, refracción, polarización, luminescencia), electrónicas (resonancia paramagnética electrónica, resonancia nuclear magnética, resonancia gamma nuclear), y otras (radioactividad, interacción con la radiación de rayos X, electromagnética, láser, etc.).

A continuación veamos las bases sistemáticas de los principios de las técnicas analíticas modernas en la investigación de los minerales.

La primera división de las técnicas analíticas modernas puede ser realizada por dos grupos:

- métodos que son basados en la interacción de la materia con las radiaciones o partículas: son los métodos analíticos y estructurales;
- métodos que son basados en los diferentes efectos de la acción con la materia: mecánicos, ópticos, eléctricos, magnéticos, térmicos, que determinan las propiedades correspondientes.

La segunda división es siguiente: todos los métodos físicos que son basados en la interacción de la materia con la radiación pueden ser clasificados en la dependencia de dos características combinadas en esta interacción:

A. Clase de radiación (energía de radiación o región del espectro electromagnético: nuclear, rayos X, visible, infrarroja, microondas, superalta frecuencia, radiofrecuencia);

B. Modo de interacción: espectroscopía, microscopía, difractometría (y microsonda que combina dos o tres de estos modos de interacción).

La tercera división es basada en los modos de interacción de radiación con la materia. Por ejemplo, para la espectroscopía que estudia la interacción de la radiación de diferente longitud de onda o frecuencia con la materia mediante la obtención de los espectros las bandas de los cuales están relacionados con los niveles energéticos de diferente naturaleza: nucleares, electrónicos, vibracionales, rotacionales. Estos niveles energéticos son las características fundamentales de la materia condensada. La fisión o el desplazamiento de los niveles energéticos están relacionados con las particularidades de la composición química o estructura cristalina de la materia o de minerales (Tabla 9.1).

**Principios de los métodos de investigación: radiación-interacción sistemática.**

Tabla 9.1

INTERACCIÓN	RADIACIÓN					
	Nuclear	Rayos X	Óptica	Infrarroja	Superalta Frecuencia	Radio Frecuencia
<b>ESPECTROSCOPIA</b>	+	+	+	+	+	+
<b>MICROSCOPIA</b>	+	+	+	+	-	-
<b>DIFRACTOMETRIA</b>	-	+	-	-	-	-

Para emplear una técnica analítica de forma adecuada y eficiente es fundamental conocer sus características analíticas, especialmente los mecanismos de excitación y la respuesta del sistema de detección. Muchas de las técnicas de estudio de minerales emplean una amplia variedad de fenómenos físicos. Estas técnicas se basan en principios diferentes, pero tienen un objetivo común: producir una señal que se pueda medir y esté relacionada con la concentración de sus constituyentes. A continuación se describen brevemente sólo las principales técnicas analíticas de una enorme cantidad de las distintas técnicas empleadas actualmente en el estudio y caracterización de

minerales. Entre ellas se puede señalar las siguientes:

**Análisis químicos:** Análisis de fluorescencia de rayos X (XRF), Método de microsonda electrónica (EPMA microanálisis), Análisis de absorción atómica (AAA), Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry);

**Análisis cristalográfico:** Difracción de Rayos X;

**Técnicas Espectrométricas:** Espectrometría óptica, Infrarrojo y Raman;

**Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión;**

**Otras técnicas analíticas en la investigación de minerales:** Efecto Mössbauer ( $\gamma$ -espectrometría), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), Luminescencia, Análisis térmico.

Actualmente existe alrededor de **10-12 técnicas analíticas principales** que permiten caracterizar la composición química de los minerales, rocas y otras muestras geológicas. Todas las técnicas se diferencian por la señal analítica, método de excitación y aparatos que detectan las señales analíticas correspondientes.

Cuando surge la necesidad de determinar la composición química de una muestra, generalmente, debería ser clara la existencia de una hipótesis científica que queremos resolver. En síntesis hay citar dos criterios para la selección de una técnica analítica:

1. Identificar las técnicas más ampliamente usadas en investigaciones análogas,
2. Examinar el potencial analítico de cada técnica para cada caso.

**La difracción de rayos X** se utiliza ampliamente en la mineralogía moderna. Las posibilidades de estudio de la cristalografía estructural y de la composición elemental y de fase de las sustancias naturales y sintéticas, permiten que el método de análisis por difracción de rayos X constituya uno de los métodos de investigación más

importante en las ciencias fundamentales de la Tierra: Cristalografía, Mineralogía, Petrología.

Veamos los problemas concretos, que se resuelven con la ayuda de difracción de rayos X en la mineralogía práctica. Entre ellos hay que indicar sobre todo los siguientes:

1. Diagnóstico de las sustancias minerales (especies, variedades, fases dispersas y criptocristalinas, soluciones sólidas, etc.),
2. Estudio de las series isomorfas,
3. Estudio de las estructuras cristalinas para establecer los índices específicos (simetría real de la celda elemental, el grado de orden-desorden, presencia de los diferentes defectos, texturas, etc.),
4. Evaluación del grado de dispersión y tamaños de los cristales,
5. Estudio de la estabilidad estructural de los minerales y tratamientos (temperatura, radiación, etc.),
6. Análisis de fases de las rocas, menas y productos de sus tratamientos tecnológicos tanto cualitativo como cuantitativo,
7. Estudio de las fases amorfas.

En la mineralogía con la ayuda de la **espectrometría óptica** se resuelven las siguientes tareas de investigación:

1. Diagnóstica de los minerales,
2. Estudio de la naturaleza del color de minerales y la variación cuantitativa de su color,
3. Determinación de la valencia, la cantidad y la coordinación de los elementos impurezas que provocan el color (cromoforos),
4. Cálculo de la energía de diferentes transformaciones en los minerales.

La finalidad de las aplicaciones de **espectrometría infrarroja** es la determinación de los grupos funcionales que contiene un determinado mineral, a partir

del estudio de los espectros de absorción, transmisión o reflexión en la región espectral determinada. Varias técnicas de la espectrometría infrarroja permiten realizar las siguientes investigaciones mineralógicas:

1. Identificación de las sustancias mineralógicas (especies y variedades),
2. Estudio cualitativo y cuantitativo de las mezclas minerales,
3. Estudio de las particularidades cristal químicas (grupos estructurales  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_2$ ),
4. Estudio de Isomorfismo y Polimorfismo,
5. Determinación de las particularidades estructurales (el grado orden-desorden de estructura y deformación de los poliedros),
6. Estudio de la forma y tipo de los complejos Oxígeno-hidrógeno ( $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}$ ),
7. Estudio de las sustancias amorfas.

El método de la **espectrometría Raman** últimamente se utiliza en diferentes investigaciones mineralógicas y gemológicas. Esta técnica no es destructiva es decir no exige ninguna preparación especial de las muestras naturales y al mismo tiempo rápida y muy sensible. En particular hay unos ejemplos del uso de la Espectroscopia de Raman (ER) en:

1. Investigaciones cristal químicas (centros de color de lapislázuli, orden-desorden en las estructuras, estudio de los microcristales con los tamaños hasta  $100 \text{ \AA}$ , politipos, soluciones sólidas, transformaciones de fases etc.),
2. Análisis de fases de minerales,
3. Estudio de las inclusiones (sólidas, fluidas, gaseosas),
4. Identificación de los minerales y sus variedades,
5. Calculo de los constantes termodinámicos de los minerales.

Es conocido que la resolución de un microscopio está limitada por la longitud de

onda de la radiación empleada. Así, por ejemplo, la resolución de un microscopio óptico es alrededor de 0.2 micras que representa el límite práctico de tales instrumentos. La búsqueda de instrumentos más poderosos condujo al empleo de electrones en lugar de luz visible. Los electrones pueden poseer longitudes de onda del orden de nanómetros y en la diferencia de rayos X (y gamma) se focalizan fácilmente con ayuda de lentes magnéticos.

La **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)** se utiliza en la Mineralogía contemporánea en las investigaciones fundamentales de la caracterización y descripción de las estructuras cristalinas de los minerales reales. Con la ayuda de esta técnica se obtiene la información necesaria y objetiva en la escala atómica sobre diversas particularidades cristaloquímicas: parámetros de la red, el grado de perfección estructural, defectos puntuales y dislocaciones, fenómeno del isomorfismo. La MET permite determinar también la heterogeneidad y la micromorfología de los individuos minerales, la presencia y propiedades de las inclusiones. Estas investigaciones tienen gran importancia tanto teórica como práctica ya que, en primer lugar, permiten obtener la información genética (ontogenia de individuos y agregados minerales; parámetros físico-químicos y termodinámicos del ambiente de mineralogénesis) y en segundo lugar, permiten determinar las formas de la presencia y distribución de los componentes e impurezas que tienen el valor económico para la extracción.

A pesar de que la resolución de un **microscopio electrónico de barrido (MEB)** es menor de la del MET (decenas de Å contra unidades), la facilidad de su empleo, la sencillez de la preparación de muestras y lo inmediato de la interpretación de sus imágenes lo hacen un equipo sumamente muy usado en las investigaciones mineralógicas. Otra característica útil de MEB es su gran profundidad de campo.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) unido a espectrometro de energía

(EDX) o de longitud de onda (WDX) de rayos X es un equipo indispensable en investigaciones mineralógicas contemporáneas. Este método proporciona información detallada por sus características de dar gran profundidad de campo (0.5-0.8 mm), resolución (50 Å) y un alto rango de aumentos (hasta 150000), que superan los índices correspondientes de los microscopios ópticos.

Con la ayuda de la **Microscopía Electrónica** se realizan ahora los estudios siguientes de los minerales:

1. Heterogeneidad de los individuos minerales y la estructura y microestructura de su superficie,
2. Morfología, zoneamiento, composición de facetas y caras, mecanismo del crecimiento de los cristales minerales,
3. Composición química de los individuos minerales extremadamente pequeños (microfases),
4. Determinación de las especies minerales útiles y su forma de existencia,
5. Composición de las inclusiones líquidos-sólidos.

Además, se puede investigar las muestras durante diferentes procesos experimentales (calentamiento, tratamiento iónico, presión, etc.) que pueden estar en diferentes estados (muestras masivas, polvos, suspensiones, etc.). La MEB es una técnica del estudio topográfico de la superficie de los cuerpos sólidos (en particular, minerales y rocas). Ella sirve también como el soporte visual para otros análisis. La espectrometría por dispersión de energía de rayos X, combinada con la MEB, permite de conocer los elementos químicos que se encuentran en las muestras analizadas y obtener los datos sobre su concentración.