

ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ROCAS PROVENIENTES DE REGIÓN ESMERALDÍFERA

X-ray Diffraction Analysis on Rocks from Emerald Mining Region

RESUMEN

La explotación de las esmeraldas colombianas ha sido, desde tiempo atrás, uno de los renglones principales de exportación, debido a la alta calidad y belleza de las piedras colombianas. En este trabajo presentamos un método de análisis de rocas, para la determinación de la presencia del berilo, grupo al cual pertenecen las esmeraldas. Se realizó un análisis por medio de la difracción de rayos X, para 15 muestras en polvo, de rocas provenientes una región esmeraldífera colombiana.

PALABRAS CLAVES: Difracción de Rayos X, DRX, esmeraldas, minerales.

ABSTRACT

The operation of Colombian emeralds has been, since long time ago, one of the main lines of export, due to the high quality and beauty of Colombian stones. In this work we presented a method of rock analysis, for the determination of the presence of the beryl, group to which belongs emeralds. An analysis by means of the X-ray diffraction was realized, for 15 powder samples, extracted from the Colombian region of emerald mines.

KEYWORDS: Emerald, minerals, X-ray diffraction, XRD.

DIANA BETANCOURTH G.

Tecnóloga eléctrica
Estudiante de Ingeniería Física
Universidad Tecnológica de Pereira
dianab@utp.edu.co

JOSÉ FERNANDO GÓMEZ C.

Químico
Estudiante de Maestría en Ciencias
de los Materiales
Universidad del Quindío
joquimfe@gmail.com

JULIO CÉSAR MOSQUERA

Físico, Ph.D.
Profesor auxiliar
Universidad del Quindío
jucemos@gmail.com

LILIANA TIRADO-MEJÍA

Física, Ph.D.
Profesora asistente
Universidad del Quindío
litirado@uniquindio.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia, la minería es uno de los renglones de la economía nacional que ha tenido un crecimiento significativo en la última década, principalmente por la explotación del carbón térmico y, en menor escala, la explotación de minerales, como el ferro-níquel, y de metales y piedras preciosas como el oro, el platino y las esmeraldas. En particular, las esmeraldas colombianas están posicionadas en el mercado mundial por su alta calidad y belleza.

El adecuado desarrollo del sector minero convertiría a Colombia en uno de los países más competitivos en Latinoamérica, a la par con Brasil, Chile y Perú, quienes lideran la producción de minerales en la región, pues Colombia posee un vasto potencial minero, con la existencia de diversos ambientes geológicos que hacen posible la explotación de minerales y metales de gran interés económico. La implementación de nuevas tecnologías en este sector, es una de las estrategias para alcanzar una mayor competitividad.

En el país aun existen grandes regiones que se encuentran inexploradas, y es así como este trabajo pretende ser un

apoyo en la identificación y caracterización de las rocas encontradas en los yacimientos del departamento de Cundinamarca, particularmente en la búsqueda de esmeraldas.

En el presente trabajo presentamos el análisis de difracción de rayos X, por el método de polvos, para diferentes rocas extraídas de la zona esmeraldífera de Colombia.

2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, que cumplen con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues la información obtenida de la interacción entre los rayos X y los cristales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado.

La difracción de los rayos X por materiales cristalinos es, esencialmente, un proceso de dispersión coherente [1,2]. Esta radiación coherente se origina por el choque de los fotones incidentes contra los electrones firmemente

ligados a los átomos. Cada átomo irradiado del material dispersa de manera individual en todas las direcciones. Dado que un material está formado por muchos átomos y cada uno de ellos es una fuente de radiación coherente, ocurren fenómenos de interferencia constructiva o destructiva entre los rayos X dispersados. En determinadas direcciones del espacio, los rayos dispersos están en fase y producen interferencia constructiva de ondas [3], y es en estas direcciones en donde se observan máximos de intensidad en la difracción. Una descripción simple del proceso de difracción de rayos X se logra mediante la ley de Bragg. La coincidencia en la fase requiere que la diferencia del camino recorrido por los haces que interfieren constructivamente, sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente [4], y ésta se conoce como la condición o ley de Bragg, descrita por la expresión:

$$n\lambda = 2d \operatorname{Sen}\theta \quad (1)$$

En la ec. 1, el factor n es el orden de reflexión y puede tomar cualquier valor entero compatible con el valor $\operatorname{Sen}\theta$; θ es el ángulo formado entre la superficie de la muestra y la radiación incidente, y λ su longitud de onda; d es la distancia interplanar de la familia de planos que producen la interferencia constructiva.

Es así como por medio del análisis de materiales por difracción de rayos X es posible identificar las estructuras cristalográficas presentes en las muestras, y a través de éstas, la composición química.

3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1. Equipo de DRX

Para las mediciones de difracción de rayos X presentadas en este trabajo utilizamos un difractómetro Bruker D8 ADVANCE [5], con goniómetro vertical, tubo con filamento de tungsteno y ánodo de cobre (Cu) cuya emisión más intensa es la conocida como línea $K\alpha$. La radiación $K\beta$ [6], de menor intensidad que la anterior, se elimina mediante un filtro de níquel (Ni). Como accesorio adicional se cuenta con un monocromador a la entrada del detector, para eliminar la parte de la radiación $K\beta$ que no ha sido eliminada por el filtro de Niⁱ.

No obstante la radiación detectada corresponde a las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu, en los difractogramas están claramente resueltos en un doblete, para ángulos altos. Para ilustrar lo anterior, en la Fig. 1 se presenta la difracción debida a una misma familia de planos (hkl) para las dos longitudes de onda, en una muestra comercial de Al_2O_3 . El valor de d obtenido con los dos valores de longitud de onda (1.54059 y 1.54441 Å)

difiere en menos de 3×10^{-5} . Para realizar los cálculos de distancias interplanares, se utiliza el pico más intenso del doblete ($K\alpha_1$). En caso de no estar bien resueltos, el pico debido a la línea $K\alpha_2$ se puede eliminar por software.

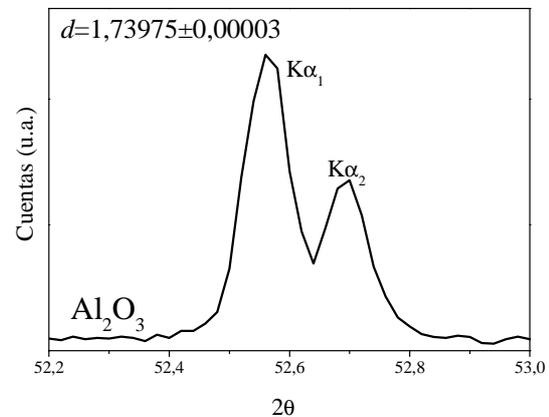


Figura 1 Difractograma de un patrón de calibración de Al_2O_3 . La distancia interplanar fue calculada de acuerdo a la ley de Bragg utilizando, para el pico de bajos ángulos, la longitud de onda de $K\alpha_1$ y para el pico de ángulos altos, $K\alpha_2$.

El sistema D8 permite diferentes configuraciones, en las que se puede tener acoplado el ángulo de incidencia y de detección (configuración Bragg- Brentano $\theta - 2\theta$), que fue la utilizada para medir las muestras en polvo. También se puede mover de manera independiente la posición de la muestra con respecto al haz incidente (ω) permaneciendo fijo el detector (2θ), o fijar ω y mover 2θ . Las muestras rotan alrededor del eje perpendicular a la superficie, obteniéndose un mejor muestreo y una señal con mayor intensidad.

El valor del voltaje aplicado para acelerar los electrones y producir la emisión de rayos X fue, en todos los casos, de 35 kV, y la corriente de 30 mA. Los difractogramas tomados a las muestras bajo estudio se realizaron en un rango de 20° a 80° , en pasos de 0.02° y una duración de 1.5 s por paso.

3.2. Preparación de las muestras

El arranqueⁱⁱ de las muestras ha sido generalmente con maquinaria y explosivos, ya que en la mayoría de las ocasiones es necesario romper la roca en trozos lo suficientemente pequeños como para facilitar los procesos de cargaⁱⁱⁱ y transporte [7]. Es así como las muestras seleccionadas para este estudio llegaron en forma de bloque, las cuales fueron pulverizadas mediante un mortero vibrador de ágata. Se buscó alcanzar una textura tipo talco para disminuir la rugosidad en la

ⁱ $K\beta = 1.39225$ Å; el borde de absorción del Ni está en 1.488140 Å, presentando diferencia con la radiación $K\beta$, generada por el tubo de Cu, lo que significaría contribución al difractograma.

ⁱⁱ Entiéndase por arranque, el conjunto de operaciones necesarias para separar la roca del macizo rocoso donde se encuentra.

ⁱⁱⁱ Entiéndase por carga, la recogida de la roca arrancada del suelo y su traslado hasta un medio de transporte.

superficie de la muestra montada. La cantidad de muestra utilizada para cada medida fue suficiente para cubrir completamente el área en la cual incide el haz de rayos X.

En la figura 2 se presentan las fotos de los grupos de piedras más representativos, los cuales fueron organizados por color, en cuatro grupos. Dentro de cada grupo se observaron diferentes texturas y vetas, lo que evidencia la presencia de diferentes componentes.



Figura 2. Fotografías de las muestras tal como se recibieron de la mina.

En la figura 3 se presentan las muestras, ya molidas y montadas en los portamuestras del DRX, en donde se observa claramente la división por colores de las muestras.

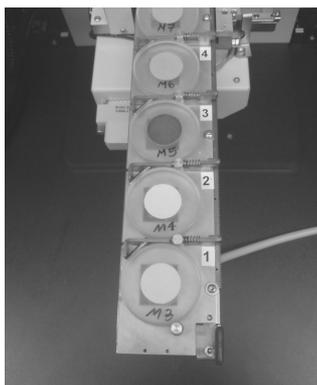


Figura 3. Fotografía de cuatro muestras de colores diferentes, en el porta muestras del DRX.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De todas las muestras extraídas de la mina en forma de piedra, se tomaron 15 rocas, que fueron clasificadas y enumeradas para su posterior identificación. En adelante nos referiremos a cada una por el número asignado.

En la figura 4 presentamos el difractograma experimental de una muestra clasificada en el grupo de rocas grises (M-9), identificada claramente como berilo, como se muestra en la gráfica, en donde para efectos de comparación, se incluye la gráfica de la ficha reportada para este mineral. Así mismo, en la figura 5 se presenta el difractograma de una muestra, aparentemente similar a la anterior (grupo de rocas grises) en donde se determinó mediante el análisis de DRX la diferencia en su composición.

En la Tabla 1. se presenta el resultado de los análisis de los difractogramas para las 15 muestras estudiadas, en donde se señalan los compuestos químicos encontrados en cada una de ellas. La identificación es clara y directa para la mayoría de los máximos de difracción presentes en los difractogramas, aunque en las muestras M-1, M-2 y M-6 se observan unos pocos picos, de baja intensidad, que aún no han sido identificados.

Muestra	Composición	Fórmula Química
COLOR: doradas		
1	calcopirita	$CuFeS_2$
COLOR: blancas		
3	cuarzo	SiO_2
4	calcita	$CaCO_3$
	cuarzo	SiO_2
4	illita o hidromoscovita	$(KH_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
	illita o hidromoscovita	$(KH_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
6	dolomita	$CaMg(CO_3)$
11	illita o hidromoscovita	$(KH_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
	cuarzo	SiO_2
15	calcita	$CaCO_3$
COLOR: grises		
2	calcita	$CaCO_3$
	dolomita	$CaMg(CO_3)$
5-7-10	calcita	$CaCO_3$
9	berilo	$Al_2Be_3Si_6O_{18}$
12	cuarzo	SiO_2
	illita o hidromoscovita	$(KH_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
12	pirita	FeS_2
	pirita	FeS_2
14	cuarzo	SiO_2
	berilo	$Al_2Be_3Si_6O_{18}$
COLOR: negras		
8	carbón	C
	gupeiita	$Cu_2FeSiSe_4$
	espinela	Fe_3Si
	dolomita	$MgGa_2O_4$
	cuarzo	SiO_2

Tabla 1. Resultados obtenidos de los análisis de los difractogramas de rayos X, para las 15 muestras rocosas, separadas por grupo de colores.

Vemos cómo el cuarzo es un común denominador en la mayoría de las piedras, para las muestras de los grupos de

color negro, gris y blanco. Se observa también la presencia de Fe, Ca, C y Mg, principalmente, formando diferentes compuestos con elementos como el S, Ga y el Cu, en menor cantidad. Pero sólo las muestras M-9 y M-14, en el grupo de color gris, presentan en su composición el Be, indispensable para la formación de la esmeralda. Los difractogramas obtenidos para estas dos muestras exhiben la estructura cristalina del berilo, grupo al cual pertenece la esmeralda.

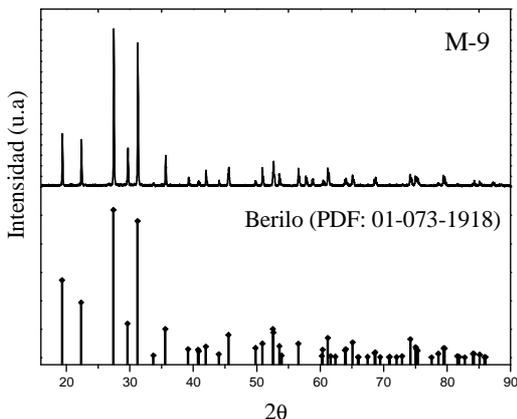


Figura 4. Difractograma de rayos X tomado a una muestra rocosa (M-9), y la ficha reportada para el berilo, en donde se observa una excelente coincidencia.

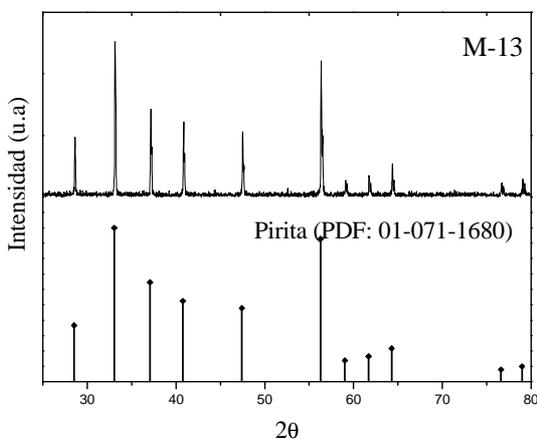


Figura 5. Difractograma de rayos X tomado a una muestra rocosa (M-13), y la ficha reportada para la pirita, en donde se observa una excelente coincidencia.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El método de difracción por rayos X – método de polvos- y su paquete *DIFFRAC^{plus}*, permite encontrar un conjunto de todos los máximos de difracción que constituye una huella de identificación de cada material, logrando una identificación completa de los materiales de las muestras extraídas de la mina.

Se observa que la posibilidad de encontrar esmeraldas en la mina de donde fueron extraídas estas rocas, es alta,

dado que algunas muestras evidencian la presencia del berilo, cuya fórmula química coincide con la de la esmeralda, habitualmente reportada como $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ [8].

Este procedimiento de análisis permite determinar no sólo la presencia de los elementos químicos que forman la esmeralda, si no también se constata que estos elementos estén asociados de acuerdo a la estructura cristalográfica deseada.

La difracción de rayos X es una técnica alternativa para la identificación de minerales, presentando ventajas sobre las técnicas de análisis químico, tanto a nivel de simplicidad para la preparación de las muestras como en la mayor información suministrada. Los análisis químicos requieren de utilización de disolventes^{iv} y ensayos piragnósticos^v, mientras que el método de polvos DRX requiere sólo de la pulverización de la muestra.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Kittel, *Introducción al estado sólido*, 7th ed. New York: Wiley, 1996, pp. 27-50.
- [2] R. L. Snyder and R. Jenkins, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, New York: Wiley, 1996, pp 48-170.
- [3] B. D. Cullity, *Elements of X- RAY diffraction*, 2nd, Massachusets: Addison-Wesley, 1978, pp 5-96.
- [4] P. P Ewald editor, *50 years of X-Ray Diffraction*, Glasgow, Scotland: International Union of Crystallography by A. Oosthoek's Uitgeversmii, pp 57-113.
- [5] D8 X-ray Diffractometer Introductory User Manual, Bruker AXS Gmb H Germany Order no. DOC-M88-ZXX045 V8, May. 2005.
- [6] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York Springer, 2005. pp 102-150.
- [7] E.B. Alcalá, A. B.Alfonso y A.Flores, *Manual de entrenamiento minero*. SERGEOTECMI: Servicio Nacional de Geología y Técnico de Minas, Bolivia. Junio 1996. [Online] Disponible en: www.sergemin.gov.bo/Documentos/
- [8] E. Gaavrilenko “Esmeraldas en los rurales de Rusia, Condiciones de formación y caracterización comparativa con las esmeraldas de otros orígenes” Ph. D disertación. Escuela técnica superior de ingenieros de minas. Univ. Politécnica de Madrid, 2003.

^{iv} Los disolventes pueden ser ácidos o bases.

^v Ensayos que se realizan por la acción más o menos directa del fuego.