

# 3

## Caracterización de minerales

El conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los minerales, resulta de vital importancia para determinar su génesis, y sus aplicaciones tecnológicas. Se hace uso de técnicas de caracterización de avanzada como: difracción de rayos x, fluorescencia de rayos x, microscopía electrónica de barrido, espectrofotometría de absorción atómica y análisis térmico, además, de determinaciones analíticas como: volumetría, gravimetría y espectrofotometría ultravioleta y visible. También se usan técnicas preliminares como la inspección visual y reconocimiento de características susceptibles al tacto o sentidos, es decir, determinaciones con capacidades sensoriales, con el fin de reconocer el comportamiento del mineral, su morfología, relaciones de elementos y especies mineralógicas constituyentes, así como su comportamiento a altas temperaturas, transformaciones y degradación, para generar con certeza, las metodologías y procedimientos experimentales que darán vía al posible uso alternativo de cada mineral en estudio.

### **3.1 Difracción de rayos X - DRX.**

Para el estudio y análisis de materiales cristalinos, se puede aplicar la difracción de rayos X, la cual está basada en el fenómeno de difracción de rayos X descrito a través de la ley de Bragg. Debido a que los rayos X poseen longitudes de onda del mismo orden de magnitud que los radios atómicos, al entrar en contacto esta radiación (rayos X) con un material cristalino, ésta es difractada por los electrones que rodean los átomos de la muestra, produciéndose un patrón de difracción, que al ser estudiado y refinado permite el conocimiento de la posición, estructura y composición de las fases cristalinas constitutivas del material.

La difracción de rayos X en los estudios referentes a minerales, permite una acertada identificación de las fases cristalinas presentes, a partir del patrón de difracción característico. Igualmente, permite evaluar las diferentes formas de cristalizar (polimorfismo) un mineral. Así como la textura cristalográfica, que corresponde a la orientación preferencial de los cristales, a su tamaño y parámetros de red. También permite obtener información de los esfuerzos residuales si existe alguna deformación de la red cristalina, que pueden ser inducidos por procesos de meteorización del mineral.

La composición de fases cristalinas de los materiales seleccionados se determinó a través de DRX, empleando un difractómetro de rayos x, que cuenta con las siguientes características:

- Generador de rayos X con un tubo de cobalto para la detección de ángulos.
- Detector d1 de gran capacidad con rejilla variable.
- Goniómetro con geometría (configuración geométrica (Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ )).
- Análisis de muestras en polvo  $2\theta$ :  $10^\circ$  -  $80^\circ$ .
- Velocidad de barrido de 0.5 segundos por paso.

Análisis por medio del programa X'pert High Score plus, tomando como referente los patrones de difracción del Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

En la Figura 2, se observa el montaje de una muestra sobre el punto donde se hace incidir el rayo que genera un patrón único de difracción que es identificado en un detector de señal y posteriormente procesado y analizado.



Figura 2. Equipo de DRX, porta muestra.

En la Figura 3, se evidencia un patrón de difracción característico de una muestra de caliza del departamento de Boyacá, con concentraciones altas de Portlandita y baja concentración de calcita. Los dos patrones presentan señales similares; a la izquierda, se muestra una cuantificación de compuestos y a la derecha la misma cuantificación, pero con la cantidad de material amorfo y cristalino.

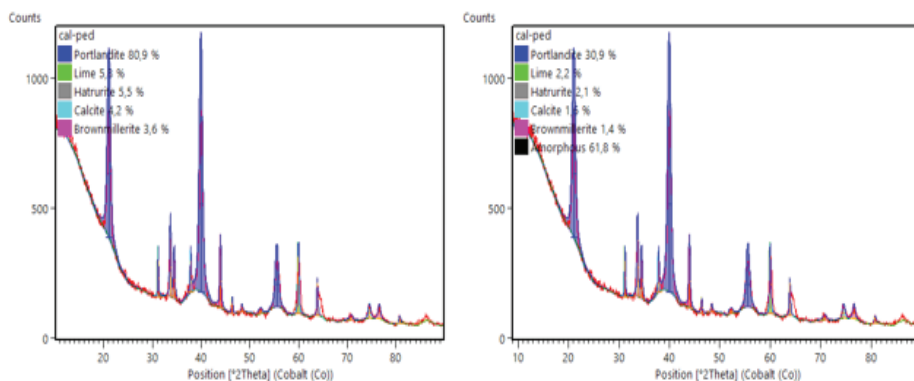


Figura 3. Patrón de difracción característico de una muestra de caliza de Boyacá.

Para entender el modo de cuantificación de las fases mineralógicas presentes en la muestra, se debe reconocer el sentido de comparación de señales y patrones resultantes de bombardeo de rayos x sobre la muestra. En la Figura 4, se puede observar un patrón resultante de una muestra de roca fosfórica del departamento de Boyacá (señal en rojo) y los patrones teóricos del compuesto reportados en las bases de la ICSD, ubicando los picos del patrón correspondientes a las posiciones angulares e identificando cualitativamente las fases cristalinas presentes en la muestra, las cuales se pueden cuantificar mediante procesos de refinamiento usando el software X'pert High Score plus

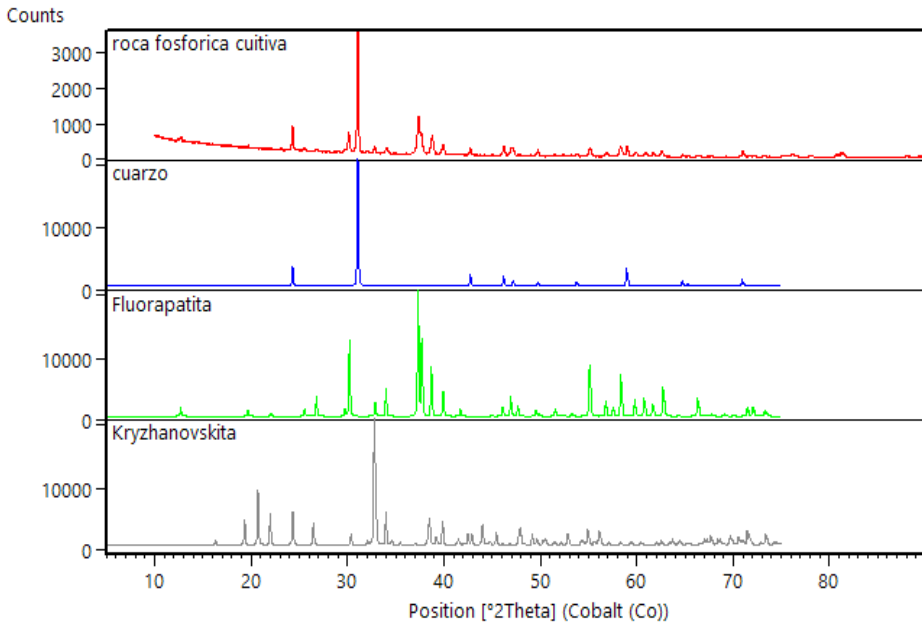


Figura 4. Diagrama de patrón resultante en la muestra de roca fosfórica de la región de Cúitiva y patrones teóricos de compuestos.

De igual manera, Se debe tener en cuenta que un mineral por ejemplo la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), puede presentarse en fase cristalina (cuarzo) o en fase amorfa (vidrio). Luego, con DRX se puede conocer cualitativa o cuantitativamente, las fases cristalinas presentes en la muestra, así como la totalidad de fases no cristalinas o amorfas.

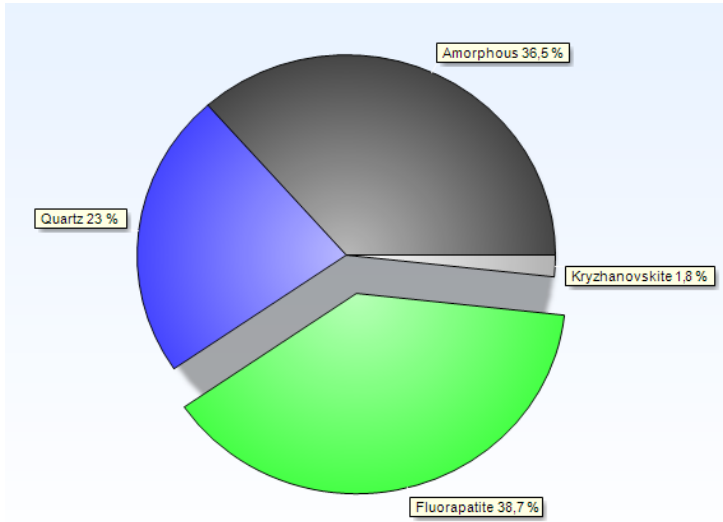
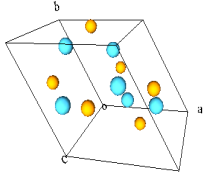
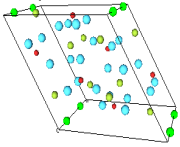


Figura 5. Diagrama de resultados de Composición porcentual de la muestra de roca fosfórica de la región de Cúitiva.

La difracción de rayos X, es también una herramienta fundamental en la determinación composicional y mineral de un analito, a tal punto que permite llegar al reconocimiento de cristales y su tamaño particular, tal y como se puede ver en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados tamaños de cristal de cuarzo y fluorapatita. Medida dada en Ångstrom para roca fosfórica

Cuarzo		Fluorapatita	
<i>Tamaño de cristal general:</i>		<i>Tamaño de cristal general:</i>	
1445 °A		723 °A	
<i>Tamaño de cristal específico:</i>		<i>Tamaño de cristal específico:</i>	
961 °A		331 °A	
<i>Tamaño real :</i>		<i>Tamaño real:</i>	
1208 °A		527 °A	

### 3.2 Fluorescencia de rayos X – FRX.

Esta técnica se basa en la espectroscopia atómica, es decir, en el paso de electrones entre átomos cuando un objeto ha sido excitado mediante algún tipo de radiación, generalmente electromagnética, incidiendo energéticamente en material, produciendo alteraciones en los diferentes estados energéticos de cada átomo, únicos en cada caso, que permiten la determinación del analito en estudio.

La fluorescencia de rayos X, consiste en emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser bombardeado con rayos X de alta energía o rayos gama (Gomis Yagües, 2008). Esta técnica es muy utilizada para análisis químico, particularmente en la investigación de metales y minerales.

Los ensayos FRX, se llevan a cabo en un equipo de FLUORESCENCIA del INCITEMA-UPTC, instrumento analítico por energías dispersivas, que determina la presencia elementos desde el sodio (Na), hasta el uranio (U). Está dotado con un tubo de rayos X de Rodio enfriado por aire, Las muestras pueden ser analizadas en ambiente de aire o gas



Figura 6. equipo de fluorescencia de rayos x

helio dependiendo de elemento a analizar. Mediante fluorescencia de rayos X se pueden someter muestras solidas en polvo, transformadas en perla (la muestra se mezcla con un fundente, por lo general tetra borato de litio y luego fundida) polvo compactado y líquidos.

En la Figura 6, se puede observar un equipo de fluorescencia de rayos x, además de los detalles de los porta muestras. La preparación y montaje dependerán del tipo de muestra a analizar y serán analitos como los que se muestran a continuación, en la Figura 7g



Figura 7. Montaje de muestras para fluorescencia de rayos X.

El resultado característico del ensayo, como un espectro de fluorescencia de rayos X de una Diatomita del departamento de Boyacá se muestra en la Figura 8 y presenta señales representativas y sobresalientes de silicio, hierro y aluminio.

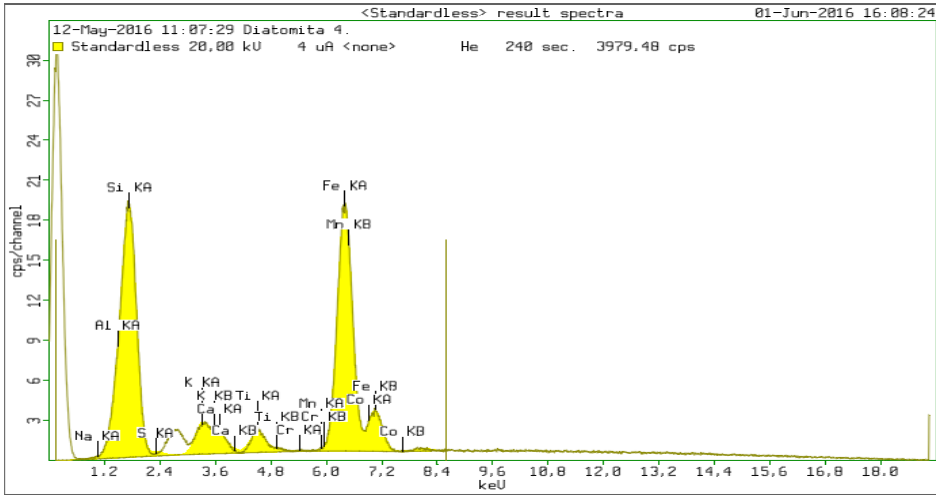


Figura 8. Espectro de Florescencia de Rayos X, Diatomita

### 3.3 Análisis de termogravimetría-TGA y calorimetría diferencial de barrido-DSC.

El análisis térmico de los minerales hace referencia a un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales tales como: fusión, sublimación, solidificación, cristalización, amorfización, transición y reacciones tales como: oxidación, alteración, descomposición, entre otras, que permiten estudiar composicional y cinéticamente una muestra en estudio.

Los ensayos de análisis termogravimétrico se realizaron en un equipo de INCITEMA-UPTC, con una temperatura máxima de 1500 °C y peso de muestras de aproximadamente 20 a 50 mg.

Esta técnica evalúa la pérdida o ganancia de masa de un mineral expuesto a un ciclo de calentamiento. El equipo cuenta con análisis termogravimétrico-TGA, por sus siglas en inglés, que permite analizar procesos de transformación con pérdida de peso. Cuenta de igual forma con la técnica de calorimetría diferencial de barrido-DSC, por sus siglas en inglés, que presenta la variación de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo (Aldana, Sandoval, & Quintero, 2005) por sus siglas en inglés. Lo anterior, permite determinar; calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de



compuestos cristalinos y entalpías de reacción, determinaciones fundamentales para cualquier tratamiento térmico a que se vea sometida la muestra.



Figura 9. Equipo de TGA-DSC-porta muestras

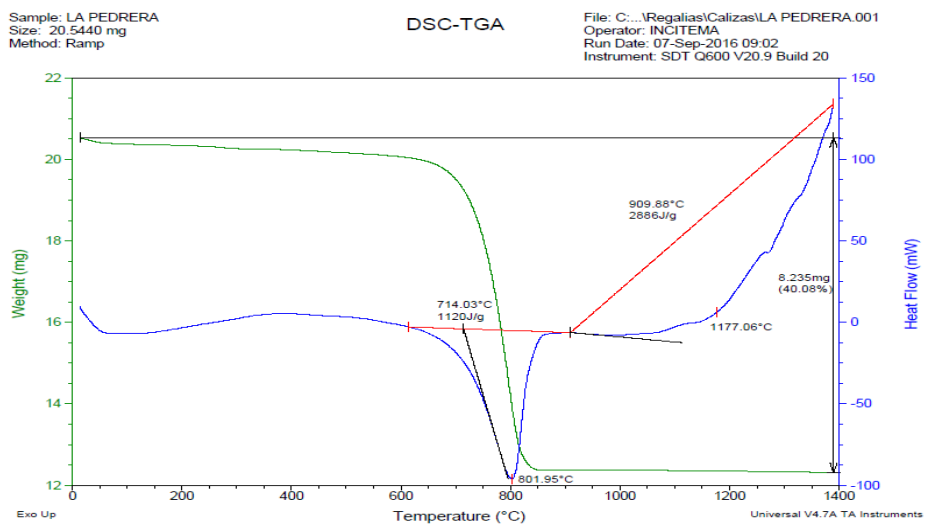


Figura 10. Resultado de TGA-DSC para muestra de Caliza de Boyacá.

En la Figura 9, se presenta el equipo termogravimétrico, el montaje de la muestra y en la Figura 10, el termograma característico que presenta el ensayo, con una muestra de caliza del departamento de Boyacá, donde se observa un proceso de descomposición simple hasta cerca de los 801°C. Además se indica la respuesta de la muestra en el ensayo con DSC (línea azul) en el que se muestra una reacción exotérmica propia de la degradación del material.

### **3.4 Microscopía electrónica de barrido – MEB.**

La microscopía electrónica de barrido-MEB o SEM, por sus siglas en inglés, es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales minerales, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él, se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y que son utilizados para examinar sus características (Aldana et al., 2005) por sus siglas en inglés. El microscopio electrónico de barrido, utiliza un haz de electrones que bombardean la muestra que en respuesta emite algunas partículas, como electrones secundarios, y retro dispersados, que serán recibidos por un detector, para formar una imagen. De igual manera, la espectroscopia de rayos X permite cualificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras observadas en el MEB y utiliza un detector de rayos X, para realizar el análisis químico de las muestras minerales y realiza una determinación semicuantitativa de especies elementales, sobre la muestra.

La muestra deberá ser granulada o sólida, libre de humedad y ser conductora eléctrica. En el caso de las muestras no conductoras, como las biológicas, polímero o cerámicas, se aplica un tratamiento de metalización y recubrimiento para evitar que se genere estática en la muestra que impida resolver la imagen, y de esta manera poder realizar el estudio morfológico superficial.

Se usó el equipo de INCITEMA-UPTC. En la Figura 11, se observa el equipo de microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 12, se puede ver el montaje de muestra y porta muestras, que será introducido en una cámara de vacío donde incide el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, generando interacción en la misma y produciendo la señal a partir de los electrones secundarios y retro dispersados. En la Figura 13 se observa la imagen de una diatomita del departamento de Boyacá, donde se identifican formaciones porosas y en forma de hoja, características de este tipo de minerales.



Figura 11. Equipo de microscopía electrónica de barrido

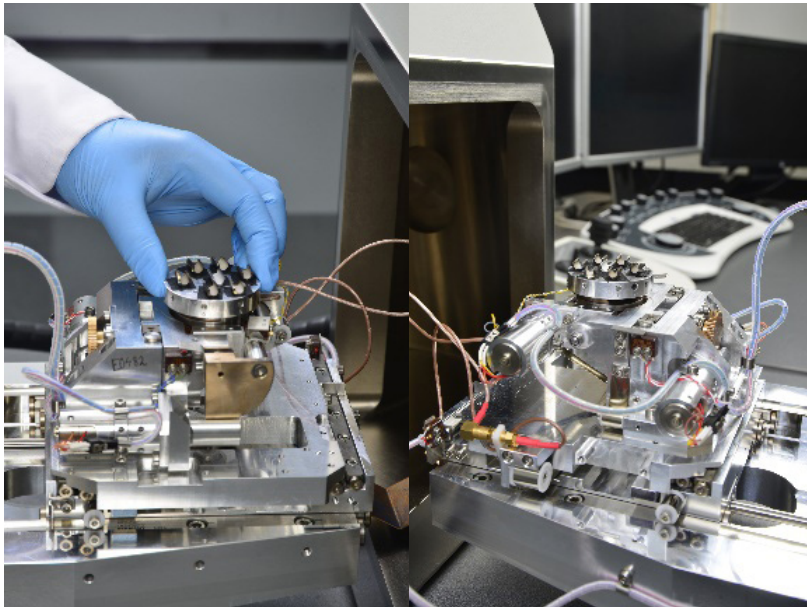


Figura 12. Porta muestras y montaje para análisis de MEB

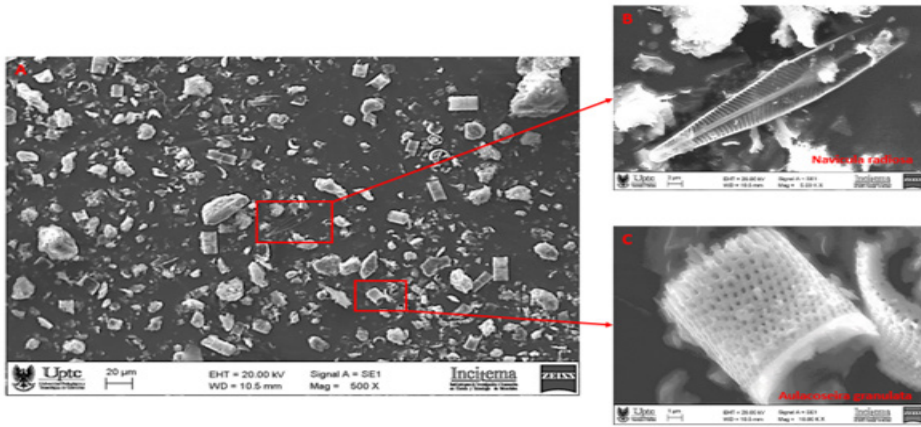


Figura 13. Análisis por MEB a Diatomita del departamento de Boyacá

Con la espectroscopía de energías dispersivas, EDS por sus siglas en inglés, se identifica la composición química de la muestra, tal como se observa en la Figura 15, en la que se identifica la composición elemental. En las Figura 14, se observa una medición de las distancias de los granos observados para su caracterización dimensional.

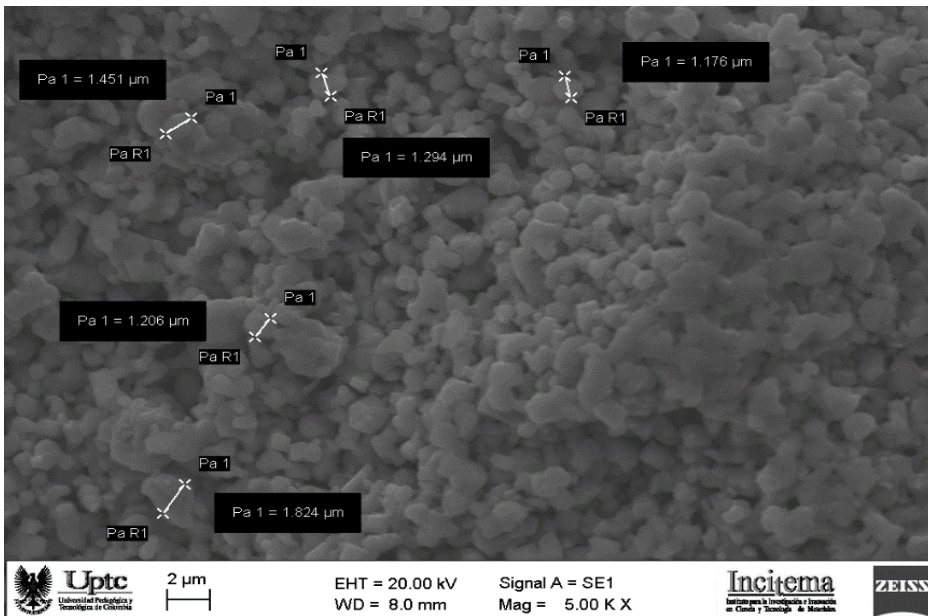


Figura 14. Muestra de hematita a 5.00 K X. Grano esferoidal uniforme.

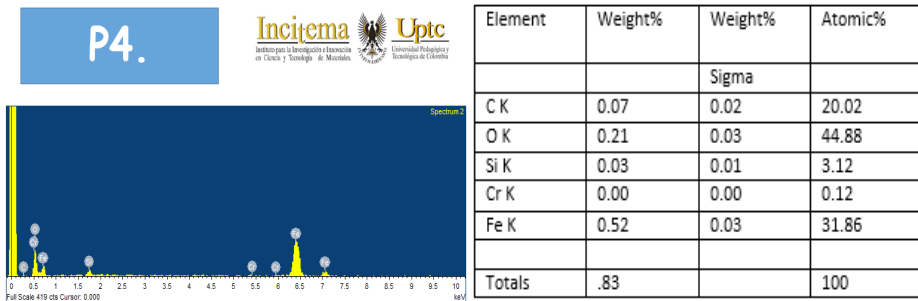


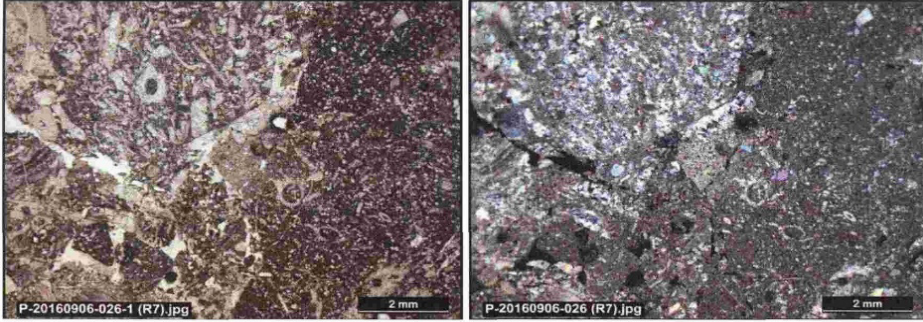
Figura 15. Señales de EDS y cuantificación composicional para muestra de hematita del departamento de Boyacá

### 3.5 Análisis petrográficos mediante la técnica de sección delgada (TS).

Esta técnica permite la determinación de macro-componentes del material, cantidades relativas presentes, porosidad macro y estado de alteración de las muestras (Peña, 2012). De las muestras de roca se extraen unas láminas para la elaboración de las secciones delgadas, para lo que es necesario inyectar una resina epóxica, con el fin de aumentar la cohesión de las partículas, permitiendo un manejo adecuado durante su elaboración; además, se facilita el reconocimiento de la porosidad y micro-fisuras presentes en las muestras durante la fase de observación. Un microscopio petrográfico tiene los dispositivos ópticos de cualquier otro microscopio. Su particularidad es que utiliza luz polarizada, es decir, para la iluminación de la muestra.

El análisis visual se lleva a cabo con microscopio de luz transmitida, y para la toma de imágenes se emplea una cámara de alta resolución adaptada al microscopio. En la Figura 16, se evidencian las imágenes obtenidas en partículas delgadas y la determinación de compuestos de una misma sección de caliza, donde la matriz está representada por micrita, alojando fragmentos de aloquímicos (fósiles) y terrígenos (cuarzos). La calcita espáritica reemplaza fósiles. La microsparita reemplaza en parte algunos fósiles.

### ANEXO FOTOGRAFICO



TERRIGENOS: 10.5%		ALOQUIMICOS: 31.8%		ORTOQUIMICOS: 57.7%	
Cuarzo	8.0	Fosiles calcáreos (fibrosos)	15.2	Micrita	57.7
Hidroxidos de hierro	2.5	Fosiles calcáreos (esparítico)	13.3		
		Fosiles calcáreos (discrimita)	3.3		
		Colofana	Traza		

Figura 16. Ejemplo de algunos resultados petrográficos que se encontraron para una roca caliza.