

ANALISIS MODAL DE ROCAS IGNEAS POR DIFRACCION DE RAYOS X

Por GUILLERMO OTÁLORA RAMOS

El experimento que voy a describir tiene por objeto la medida de la abundancia relativa de los minerales que componen las rocas ígneas por medio de difracción de rayos X. Esencialmente, el método consiste en determinar la cantidad relativa de pares minerales por la proporción entre las alturas de los picos propios de cada uno de ellos.

Para la generalidad de rocas plutónicas de grano medio, el método es de una precisión equivalente a los procedimientos ópticos clásicos, tal como el análisis de Rosiwal; pero es mucho más rápido una vez precisadas las curvas que relacionan la altura de picos con la concentración relativa de los minerales. Es una técnica muy superior a las existentes para determinar la matriz (parte finamente cristalina o vidriosa) de rocas volcánicas o milonitas y para el análisis modal de rocas afaníticas, criptocristalinas o microcriptocristalinas; además, tiene algunas ventajas en cuanto a rocas de grano grueso. El porcentaje de vidrio en rocas volcánicas puede fijarse aproximadamente, pero cada investigador tendrá que construir sus propias curvas de calibración, porque la medición no es de una simple proporción y más bien depende de la instrumentación usada.

En el caso de rocas de mineralogía sencilla, los porcentajes entre minerales pueden convertirse en la composición química de la misma con precisión razonable, tal como se hizo con la roca de San Pablo, un peridoto milonitizado, y con un nódulo de olivino.

INTRODUCCION

Los experimentos aquí descritos de análisis por difracción de rayos X de mezclas conocidas de minerales, se hicieron en el Departamento de Ciencias Geológicas y Geofísicas de la Universidad de Princeton.

Estos se fundamentan en el cambio de la proporción entre las alturas de picos escogidos de parejas minerales. Los resultados indican que se puede estimar la abundancia de ellos en rocas ígneas con un nivel de precisión muy útil para petrólogos que deben efectuar gran número de análisis de rutina, p. e., en el estudio de un plutón.

Aunque hay varios factores que limitan el análisis cuantitativo exacto de rocas por difracción de rayos X (1), el método descrito es relativamente independiente de ellos.

Otros investigadores han llevado a cabo estudios para estimar la proporción entre dos compuestos químicos por difracción de rayos X, pero buscando un alto grado de precisión que realmente no se necesita, ni es posible lograr cuando se trata de rocas con muchos componentes. En estos estudios se han utilizado las áreas de picos y no su altura; el efecto de pequeños picos superpuestos se descuenta por cálculo; además, los materiales empleados son generalmente compuestos puros de composición invariable. En rocas, los minerales son de composición variable, p.e., los anfíboles como grupo difieren ampliamente en composición; por otra parte, hay minerales que cristalizan por zonas de composición variable desde el centro hacia el borde del cristal.

En sistemas multi-componentes, tales como las rocas ígneas, no es factible suprimir picos por cálculo. No obstante, si uno está dispuesto a sacrificar algo de precisión, se puede hacer caso omiso de las complejidades inherentes al método y sin embargo, producir resultados petrológicamente útiles. Estos resultados son susceptibles de mejoramiento si se usan minerales químicamente analizados y semejantes a los que se investigan para la construcción de curvas de calibración.

Para lograr alta precisión, es necesario el cuidadoso control de la granulometría de los cristales pulverizados (2); por lo tanto, el procedimiento de molienda debe ser meticuloso.

No se dispone de métodos asequibles en petrología para determinar la abundancia mineral en rocas de material muy fino, como es la matriz de la generalidad de rocas volcánicas o milonitas.

En Princeton se realizó satisfactoriamente un análisis de la Piedra de San Pablo (milonita peridoto) (situada entre Brasil y Africa). En el caso de rocas ígneas de grano medio (entre 1 y 5 mm.) se logra conseguir una precisión algo mejor que con el análisis de Rosiwal, o con el contaje de punto, usando cinco secciones delgadas estándar; pero la técnica por difracción de rayos X es casi tan exacta, mucho más rápida y menos laboriosa.

Era deseable determinar el porcentaje de vidrio en rocas volcánicas y esto se hizo con éxito. Sin embargo, esta determinación no es una comparación de proporcionalidad. Es así como cualquier investigador que quisiera efectuar tales determinaciones, debe elaborar curvas de calibración pro-

pias, de acuerdo con la instrumentación a su disposición.

El método que se va a describir se desarrolló para el difractor de rayos X que debía llevarse en la misión Surveyor del programa lunar. Podría ser una herramienta muy útil para otras misiones solares, pero aquí deseo hacer hincapié sobre su utilidad para solucionar una variedad de problemas petrológicos terrestres.

LA TEORIA DEL ANALISIS CUANTITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X

La determinación de las cantidades relativas de fases minerales en rocas por difracción de rayos X, está basada en la relación entre la intensidad de picos y las propiedades de absorción de los minerales (3).

La intensidad de difracción de un mineral es función de su concentración en una mezcla. La correlación de la intensidad del pico con la concentración depende de la precisión con que su reproducción puede controlarse con técnicas instrumentales y de preparación de muestras. Uno de los factores involucrados, es la distribución del tamaño de las partículas cristalinas en las mezclas pulverizadas, pues su grosor influye sobre la intensidad de los picos.

La intensidad o altura del pico de un mineral en una mezcla molida varía con la concentración del mineral y la proporción entre los coeficientes de absorción másica del mineral y de la mezcla (4).

$$I_1 = \frac{K_1 x_1}{\rho_1 [x_1 (u_1^* - u_M^*) + u_M^*]} \quad (1),$$

donde I_1 es la intensidad del pico del componente 1, que es el mineral que se analiza; ρ_1 es la densidad del componente 1; x_1 es su fracción por peso; u_1^* su coeficiente de absorción másica; u_M^* es el coeficiente de absorción másica de la matriz; K_1 es una constante que depende de la naturaleza del componente 1 y la geometría del aparato. La fórmula muestra que en una mezcla de dos minerales con similares coeficientes de absorción másica $u_1^* = u_M^*$, la altura de los picos cambiaría linealmente con la concentración. Pero cuando $u_1^* \neq u_M^*$ la curva intensidad-concentración ya no es lineal.

Es posible hacer un análisis directo de pares minerales con curvas de calibración empíricas, preparadas con mezclas sintéticas de dos componentes. Las curvas de calibración que se presentan son de minerales con diferentes coeficientes de absorción másica, con la posible excepción de los polimorfos de sílice.

El examen de las curvas empíricas de intensidad-concentración para polimorfos de sílice revela serias anomalías. Todos los polimorfos tienen el mismo coeficiente de absorción másica para la radiación $K\alpha$ del Cu y, de acuerdo con la ecuación (1), los puntos experimentales deben caer sobre la línea recta predicha. Mezclas de cuarzo y cristobalita muestran relaciones lineales; pero las de cristobalita-tridimita y cuarzo-tridimita se apartan de la linealidad. Este efecto no se limita a polimorfos, también puede observarse en el gráfico de calibración para mezclas de cuarzo y albita. Los coeficientes de absorción másica para los dos minerales es de 35 y 33 respectivamente, a pesar de lo cual la curva de intensidad-concentración no es lineal. Los anteriores efectos quedan sin explicación.

El análisis cuantitativo directo de rocas pulverizadas con referencia a curvas de intensidad-concentración de pares minerales, es estrictamente válido solamente para rocas compuestas de dos minerales; en este caso cualquiera de ellos puede considerarse la matriz del otro. Comoquiera que la mayoría de las rocas consisten de varios minerales, el componente por analizar estará en una matriz cuyas características de absorción difieren en mayor o menor grado de la matriz usada para construir la curva de calibración.

Alentadores resultados obtenidos al analizar mezclas sintéticas ternarias y cuaternarias con las curvas para parejas minerales, condujo a probar el método, analizando dos rocas de composición química conocida: la piedra de San Pablo y un nódulo de olivino, de Ludlow, California. La verificación es indirecta porque envuelve el cálculo de la composición química de las dos rocas usando los resultados del análisis modal por rayos X, y luego comparando los resultados del análisis químico por vía húmeda.

OTROS METODOS ENSAYADOS PARA ANALISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS POR RAYOS X

KLUG y ALEXANDER y BRISTOL emplean un sistema de análisis indirecto en el cual se agrega un mineral de control con la mezcla, para contrarrestar los efectos de absorción.

D. B. TATLOCK correlaciona el contenido de hierro con la absorción en mezclas de cristales y anota el efecto de fluorescencia sobre la intensidad del fondo. Pudo construir curvas de intensidad-concentración que, combinadas con curvas de intensidad de fondo, compensan la absorción y fluorescencia.

La precisión de estos dos métodos es función de la reproducibilidad de la altura de picos, que depende principalmente de una técnica muy cuidadosa de molienda que granule las muestras a aquellas dimensiones que produzcan la máxima intensidad de difracción; al moler inadecuadamente ocurren serios errores. El mismo aparato de rayos X debe calibrarse exactamente antes de usarlo con las muestras tipo.

El análisis modal que trata las fases minerales de las rocas como una serie de pares minerales, es menos afectado por deficiencias en la molienda y no requiere ni calibración de la máquina ni graduaciones instrumentales fijas, porque la curva de calibración utiliza la relación entre las intensidades del par mineral.

Para un análisis de rutina, se hace previamente un recorrido de reconocimiento para determinar los minerales presentes.

Una vez identificados los minerales de la roca se buscan los gráficos de calibración apropiados y se mide la intensidad de los picos seleccionados. La proporción de Fo:Fa en olivino y Ab:An en plagioclasas puede determinarse aproximadamente con los datos de rayos X (5).

La muestra pulverizada debe montarse en seis platinas de microscopio; cada platina se mide dos veces, la segunda girándola 180° en su propio plano.

Un montaje rotatorio puede incorporarse al difractómetro para mejorar la estadística de picos. La muestra pulverizada, por otra parte, debe ser una representación verdadera de la roca de donde proviene. Esto es difícil lograr en rocas cuya composición mineralógica varía espacialmente. En rocas de grano grueso, deben pulverizarse muestras cada vez más grandes si se desea obtener muestras representativas.

GRAFICOS DE CALIBRACION

Para la construcción de los gráficos se pesan diferentes proporciones de dos minerales con una precisión de un décimo de miligramo para una muestra de doscientos miligramos. Cada punto en el gráfico representa el resultado promedio de la medición en 6 o más plaquetas de la pareja mineral.

La ordenada es $\frac{hA}{hA + hB} \times 100$ donde hA = al-

tura pico escogido de mineral A y hB = altura pico escogido mineral B. La abscisa es el porcentaje por peso del mineral A. La altura del pico escogido se mide a partir de la recta que pasa a través del fondo medio, en la vecindad del pico. El difractómetro puede calibrarse en la forma deseada, para facilitar la medida de las alturas, ya que en esta técnica solo se necesita saber la relación entre ellas.

Para obtener gráficas útiles, el límite mínimo detectable de un mineral debe ser lo más bajo posible. El LMD es una proporción de altura entre pico y fondo que establece la presencia del mineral en el gráfico de difracción. Los más bajos valores del LMD se obtienen utilizando el pico más fuerte del mineral. Sin embargo, puede haber interferencia por los picos de minerales asociados de la roca. En este caso, habrá forzosamente que utilizar picos de menor altura, pero no susceptibles a la superposición. Para un fondo dado, la detección de estos picos requiere una mayor concentración del mineral.

Debido a que la intensidad es función de la gradación de los cristales en la muestra molida, es importante usar una técnica de molienda que asegure la reproducibilidad de la intensidad en muestras replicadas.

WESKIRCHNER (1960) (6) señala que en cuarzo hay orientación preferencial de acuerdo con el tamaño de los cristales. Sin duda, efectos similares ocurren en la mayoría de los minerales. Para disminuir este efecto se llegó, después de considerable experimentación, a un procedimiento de molienda que da resultados satisfactorios y reproducibles.

MEZCLAS DE CRISTALES Y VIDRIOS

El vidrio es un componente común de rocas volcánicas. Ocurre escasamente o puede estar ausente en rocas básicas, pero en lavas ácidas es un constituyente importante y aún dominante. Algunas rocas traquíticas o riolíticas, tales como "pitchstone" y obsidiana son casi completamente vidrio. El vidrio tiende a desvitrificarse con el tiempo, por lo que es raro en rocas paleozoicas, en comparación con las terciarias.

En los difractogramas, el trazo de vidrio consiste en un pico ancho y asimétrico que se ubica aproximadamente entre 10° y 40°* con su máximo entre 21° a 31°, de acuerdo con la composición química del vidrio. Los vidrios de composición riolítica, andesítica y basáltica pueden distinguirse porque el eje del pico aumenta en valor 2θ al disminuir el contenido de SiO₂ (7).

Las rocas vidriosas son una mezcla de vidrio y cristales y su difractograma consiste en el trazo de los cristales superpuesto al del vidrio. Los agudos picos de los cristalinos se elevan por encima del ancho pico del vidrio. A medida que la cantidad de este último disminuye en las mezclas, el continuo se va aplanando mientras que los picos de los cristalinos crecen proporcionalmente; la mínima cantidad detectable es 10%. La altura del continuo es probablemente una función de la abundancia de sílice, por lo tanto es bajo en basaltos y alto en riolitas.

MEDIDA DEL CONTENIDO DE VIDRIO

Un ensayo que se hizo para determinar el contenido de vidrio en una mezcla con cristales, fue medir el área del continuo, pero la prueba se abandonó porque el pico del vidrio se distorsiona por la superposición de los picos de los cristalinos. Otra posibilidad es ajustar líneas rectas a los dos declives del continuo, para medir la altura de la intersección sobre el fondo; comoquiera que la determinación de la recta que mejor se acomoda al declive es una operación subjetiva, se producen errores en la estimación de vidrio hasta de un 15%. Un examen más amplio del continuo demues-

* El ángulo se mide entre el haz incidente y el difractado (2θ).

tra un rápido ascenso entre 16° y 22°, sector que no es afectado por picos de minerales comunes en rocas vidriosas. El trazo en este corto sector se define en forma satisfactoria con una línea recta; el ángulo de declive puede determinarse entonces, adecuadamente; el ángulo es proporcional al contenido de vidrio. Se probaron varias combinaciones instrumentales con el objeto de producir el máximo cambio de inclinación por incremento de vidrio, y se usó un analizador de altura de pulso (PHA), para reducir la radiación $K\alpha$ del Fe que pudiera hacer borroso el trazo del declive con ruido de fondo.

Para vidrios basálticos y andesíticos, es necesario usar una alta intensidad de corriente logrando de esta manera un aumento suficiente de la pendiente para efectuar medidas significativas del ángulo.

MEDICION DE DECLIVES

El ascenso más fuerte del declive en el continuo de vidrio basáltico y andesítico ocurre entre 18° y 22°; en vidrios riolíticos, entre 16° y 20°.

A pesar del esfuerzo para aumentar la altura de los picos de vidrios basálticos y andesíticos, ellos permanecen sustancialmente bajos, en relación con vidrios riolíticos. Los ángulos, por lo tanto, son más pequeños y los errores de medición tienen un efecto mayor en la estimación del vidrio.

Debido a la inestabilidad del fondo, los errores en la medición del ángulo ocurren con más frecuencia cuando el porcentaje de vidrio en una roca es menor que el 40% del peso total. La calibración del instrumento no se puede alterar porque define condiciones óptimas para determinar el ángulo; la inestabilidad del fondo produce a menudo dos posibles ángulos, siendo de vital importancia la determinación de cuál de los dos es el correcto.

Para determinar cuál es el verdadero ángulo, la roca se corre de 8° a 48° y el trazado se compara

con similares de mezclas conocidas. El ángulo de inclinación que corresponde al trazado más parecido indica cuál de ellos es el correcto. La experiencia demuestra que los dos valores son de tan diferente magnitud que no es fácil equivocarse en el justo valor.

LA CONSTRUCCION DE GRAFICAS PARA VIDRIO

El contenido de vidrio en mezclas sintéticas compuestas de vidrio y cristales se aumentó del 10 al 90% en incrementos arbitrarios. La proporción de los cristalinos fue variada de mezcla en mezcla para simular lo que ocurre en rocas. La proporción vidrio-cristales se controló cuidadosamente. Los minerales usados en la fase cristalina son los típicos de basaltos, andesitas y riolitas.

REPRODUCIBILIDAD EN DETERMINACIONES DE VIDRIO

Para verificar la precisión de las mediciones del vidrio en rocas, se corrieron trazas con mezclas sintéticas para simular las rocas volcánicas comunes.

DISCUSION SOBRE AGREGADOS MULTI-MINERALES

Es claro que la medición de la proporcionalidad entre alturas de parejas dará la proporción entre los dos minerales. Al introducirse un tercero, éste se convierte en la matriz de los otros dos. En este caso, el coeficiente de absorción másica (CAM) del tercero puede afectar la proporción aparente entre la pareja mineral de interés. Se observó que cuando los valores CAM oscilan entre 30 a 60, el efecto es despreciable en comparación con otros errores de análisis. Si hay minerales ricos en hierro, tales como fayalita o magnetita en la mezcla, (CAM es aproximadamente 200) es necesario hacer correcciones.

REFERENCIAS

1. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L., 1954. X-ray diffraction procedures: New York, John Wiley & Sons., Chap. 5.
POLLACK, S. S. and RUBLE, W. D., 1964. X-ray identification of ordered and disordered ortho-enstatite: *Am. Mineralogist.* v. 49, p. 983-992.
TATLOCK, D. B., 1966. Rapid model analysis of some felsic rocks from calibrated X-ray diffraction patterns: *U. S. Geol. Survey Bull.* 1209, p. 10-19.
2. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L., 1954. X-ray diffraction procedures: New York, John Wiley & Sons., p. 410-416.
3. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L., 1954.
NUFFIELD, E. W., 1966. X-ray Siffraction Methods: New York. John Wiley & Sons., p. 137-147.
4. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L., 1954. (p. 410-416).
5. HOTZ, P. E. and JACKSON, E. D., 1963. X-ray determinative curve for olivines of composition Fo 80-95 from stratiform and alpine type peridotites: *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 450-E, p. E 101-E 102.
SMITH, J. V., 1956. The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars, I. The sodarich plagioclases: *Mineralog. Mag.*, v. 31, p. 47-68.
6. WEISKIRCHNER, WALTER, 1960. Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Phasesn mit Hilfe von Rontgerstrahlen: *Soc. Mineralog. Italiana Rend.*, v. 16, p. 363-378.
7. NASH, D. B., 1963. New Technique for quantitative SiO_2 determinations of silicate minerals by X-ray diffraction analysis of glass: Calif. Inst. Technology, Jet-Propulsion Lab., *Techn. Rept.* 32-515.