

Estudio de biotitas graníticas por fluorescencia de
rayos X: Determinación de hierro, manganeso,
titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio

por

Toubes, R. O. y Bermúdez Polonio, J.

Este trabajo ha sido publicado en Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química Serie B- Química Tomo LXIV. Pág. 311, núm. 3 Marzo 1968.

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Las publicaciones señaladas con la signatura /I pertenecen a la categoría a, "Memorias Científicas Originales"; las señaladas con la signatura /N pertenecen a la categoría b, "Publicaciones Provisionales o Notas Iniciales"; y los señalados con la signaturas /C, /CM, /B, /Conf pertenecen a la categoría c, "estudios Recapitulativos" de acuerdo con la recomendación GC/VII/RES/150 del OIEA, y la UNESCO/NS/177.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su publicación en el mes de Mayo de 1968.

I N D I C E

	Págs.
1. Separación de la biotita	2
2. Análisis por fluorescencia de rayos X	2
3. Preparación de muestras	4
4. Instrumental y condiciones de trabajo	4
5. Resultados	4
BIBLIOGRAFIA	6

ESTUDIO DE BIOTITAS GRANITICAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X:
DETERMINACION DE HIERRO, MANGANESO, TITANIO, CALCIO,
POTASIO, SILICIO Y ALUMINIO

Por

TOUBES, R.O.[✉] y BERMUDEZ POLONIO, J.^{✉✉}

Este trabajo es parte de la investigación iniciada en relación con el establecimiento de las posibles correlaciones existentes entre el contenido de uranio de las biotitas de origen granítico y el de otros constituyentes comunes en las mismas. Como un estudio de este tipo implica la realización de determinaciones en un elevado número de muestras para que las conclusiones puedan ser estadísticamente aceptables, la técnica a emplear para tales determinaciones ha de ser rápida y de fácil realización, aparte de precisa y aplicable a los amplios intervalos de concentración en que varían los elementos interesados en las biotitas. La espectrometría de fluorescencia de rayos X satisface las condiciones expuestas (1), por cuya razón ha sido aplicada para la realización de los análisis.

El estudio que aquí se presenta se refiere a la determinación cuantitativa de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio en biotitas procedentes de rocas graníticas, cuyas correlaciones con el contenido de uranio, determinado por fluorimetría, se tratan de establecer. Los escasos precedentes acerca del empleo de la espectrometría de fluorescencia de rayos X al análisis de micas o sustancias similares (2) (3) (4), se refieren a problemas analíticos simples y no al análisis cuantitativo de un elevado número de elementos, como es el caso que nos ocupa, de cuya circunstancia derivan la mayor parte de las dificultades encontradas. Estas dificultades han sido evitadas empleando una técnica mixta, de fusión y adición de patrón interno, para la preparación previa de las muestras, como se describe a continuación.

✉ Comisión de Energía Atómica, Argentina

✉✉ Instituto de Química Inorgánica del C. S. I. C., Madrid

1. Separación de la biotita

Se seleccionaron rocas graníticas portadoras de biotita procedentes de 14 zonas geográficas de España. Las muestras, pulverizadas hasta un tamaño de grano de unos 0,5 mm, fueron lavadas por decantación para eliminar la fracción de polvo muy fino, siendo después secadas en la estufa. La magnetita se eliminó mediante sucesivos tratamientos en un separador electromagnético tipo Franz, obteniéndose una fracción de ferromagnéticos, sobre la que se examinó la posible presencia de piroxenos o anfíboles mediante cortes delgados o a grano suelto. Las muestras en las que no fue posible una separación satisfactoria de la biotita, así como aquellas con bajas proporciones, fueron suprimidas, obteniéndose, finalmente, 85 muestras útiles para los fines del trabajo. Estas muestras se tamizaron en cuatro fracciones, con los siguientes tamaños de partículas: $\leq 0,124$ mm, $0,125-0,583$ mm, $0,583-0,840$ mm, y $\geq 0,840$ mm. Las fracciones comprendidas entre $0,124$ y $0,583$ mm fueron tratadas nuevamente en el separador electromagnético, obteniéndose concentrados, de los que se eliminaron las impurezas de cuarzo y feldespato mediante tratamiento con cloroformo en tubos Clerici. Los productos obtenidos se molieron en mortero mecánico de ágata y se tamizaron para obtener fracciones con tamaño de partículas inferiores a 45μ . El tiempo invertido en la pulverización en seco de cada una de las muestras (4g) fue de dos horas, aproximadamente.

De la totalidad de las muestras se separaron dos fracciones: una, para el análisis fluorimétrico de uranio, y otra, para los análisis por fluorescencia de rayos X. De 11 muestras seleccionadas, además, se tomó una tercera fracción para su análisis por vía química y espectrográfico, siendo luego empleadas como patrones para la puesta a punto de la técnica de rayos X.

2. Análisis por fluorescencia de rayos X

Las biotitas pueden presentar variaciones notables en las concentraciones de los distintos constituyentes, especialmente en los que se refiere al hierro, aluminio y silicio. Estos elementos son, por otra parte, los que caracterizan a la matriz. En este tipo de muestras cabe esperar, y así se ha comprobado experimentalmente, una notable influencia de la variabilidad de composición de la matriz en la radiación de fluorescencia emitida por un determinado elemento. La dilución de la muestra con un agente inerte (borax, tetraborato de litio, almidón, etc.), en una proporción adecuada para no impedir la detección de los elementos en menores concentraciones, normaliza los efectos de la matriz para todos los elementos, excepto para el aluminio y el silicio, en los que no se obtuvieron resultados reproducibles con el factor de dilución empleado. Por esta razón se decidió adoptar la técnica del patrón interno para estos elementos (1).

Entre los distintos elementos que pueden ser empleados como patrones internos para aluminio y silicio, se eligió el rubidio, ya que su discontinuidad de absorción L_{III} ($\lambda=6,864$ A) está próxima y libre de interferencias a la disconti-

nidades $\text{SiK}\alpha$ ($\lambda = 6.744 \text{ \AA}$) y $\text{AlK}\alpha$ ($\lambda = 7.951 \text{ \AA}$). Esta distribución espectral sugiere el empleo de la línea $\text{RbL}\alpha$ como referencia, tanto para el silicio como para el aluminio.

En la tabla I se muestran los valores de las relaciones $\frac{\text{SiK}\alpha}{\text{RbL}\alpha}$ y $\frac{\text{AlK}\alpha}{\text{RbL}\alpha}$, obtenidos en muestras artificiales de composición muy variable, pudiendo observarse la constancia de los valores aun para variaciones extremas en la composición de la matriz.

TABLA I

Comprobación de la utilidad del rubidio como patrón interno para silicio y aluminio

		Composición de las muestras (%) \pm 6 % ClRb							
SiO_2	35	35	35	35	0	30	35	40	
Al_2O_3	0	10	15	20	15	15	15	15	
Fe_2O_3	35	11	20	0	35	12	20	0	
MgO	0	7	4	10	10	7	4	0	
CO_3K_2	6	0	0	8	8	0	0	0	
CO_3Ca	0	0	0	2	0	0	0	2	
TiO_2	0	0	4	0	0	4	4	0	
MnO_2	0	0	0	2	0	0	0	2	
Almidón	18	31	16	17	26	26	16	35	
$\frac{\text{SiK}\alpha}{\text{RbL}\alpha}$	13,91	13,99	13,54	13,95	-	-	-	-	
$\frac{\text{AlK}\alpha}{\text{RbL}\alpha}$	-	-	-	-	5,85	5,84	5,96	5,55	

Con objeto de evitar, por otra parte, la falta de reproducibilidad que forzosamente deriva de la diferencia de tamaño de partículas o de los efectos de microheterogeneidad de los distintos componentes mineralógicos (1), se adoptó la técnica de fusión o de formación de perlas, y para que la necesaria dilución a que se somete la muestra con el fundente, no impida la detección

de bajas concentraciones en algunos elementos, se decidió emplear el método denominado del mínimo fundente (5). La débil dilución a que se somete la muestra en la técnica del mínimo fundente (relación muestra/fundente = 1/1,2), contribuye parcialmente a disminuir los efectos de la matriz y la fusión o disgregación, por otra parte, resuelve totalmente los problemas derivados de las diferencias de tamaño de partículas y de composición mineralógica.

3. Preparación de muestras

Las muestras se prepararon adicionando a 1 g de biotita, 1,2 g de tetraborato de litio y 0,15 g de cloruro de rubidio. La fusión de la mezcla se llevó a cabo en crisoles de grafito, calentando a 900 °C en mufla eléctrica durante 5 minutos. La perla, solidificada sobre un bloque de aluminio, se fracturó en mortero de Abish, pulverizando el producto en mortero de ágata durante 15 minutos. Del polvo obtenido se tomó una fracción de 2 g, añadiendo 0,25 g de almidón, homogeneizando la mezcla en un mezclador vibrador, y, finalmente, se obtuvo en una prensa una briqueta de 2,54 cm de diámetro.

Incluyendo el tiempo de las pesadas, la duración media de la preparación de cada muestra, por un solo operario, fue de 20 minutos aproximadamente, teniendo en cuenta que la fusión se realizó en series de 4 muestras.

4. Instrumental y condiciones de trabajo

Se ha utilizado un espectrómetro Philips, tipo PW 1540 de dos kW, provisto de un tubo de rayos X de wolframio. Para los análisis de todos los elementos se ha empleado un contador proporcional de flujo. En la tabla II se consignan otras condiciones de trabajo particulares de cada elemento.

La interferencia de la línea $TiK\alpha$ con la $RbK\alpha$ de tercer orden, se elimina totalmente con las condiciones de trabajo indicadas en la tabla II para el analizador de alturas de impulsos.

5. Resultados

Todas las curvas de calibrado para los distintos elementos analizados son líneas rectas en los intervalos de concentraciones estudiados. En la tabla III se indican dichos intervalos, así como las desviaciones medias obtenidas por fluorescencia de rayos X, frente a los resultados analíticos por vía química.

La duración global media de las determinaciones de los siete elementos, incluido el tiempo de preparación de muestras, es de 1,5 horas por muestra, aproximadamente.

TABLA II

Condiciones de trabajo empleadas en el espectrómetro

Línea	Excitación		Analizador de altura de impulsos			Colimador, micras	Cristal analizador
	kV	mA	Atenuación	Línea base, v	Ventana, v		
FeK α	20	6	2 ⁴	15	25	160	FLi
MnK α	20	6	2 ⁴	15	25	160	FLi
TiK α	30	20	2 ⁴	15	22	160	FLi
CaK α	40	36	2 ³	14	24	160	FLi
KK α	40	36	2 ³	14	25	480	EDDT
SiK α	40	36	2 ³	10	20	480	EDDT
RbL α	40	36	2 ³	10	20	480	EDDT
AlK α	40	36	2 ³	9	18	480	EDDT

TABLA III

Intervalos de concentración y desviaciones medias obtenidas en 11 muestras analizadas por vía química y por fluorescencia de rayos X

	Intervalo de concentración, %	Desviación media, %
Fe ₂ O ₃	20,90-25,80	0,6
MnO	0,22- 0,45	4,1
TiO ₂	2,97- 5,21	0,2
CaO	0,11- 1,29	6,6
K ₂ O	6,90-10,30	0,7
SiO ₂	31,6 -37,30	0,8
Al ₂ O ₃	13,0 -18,20	0,4

BIBLIOGRAFIA

1. BERMUDEZ POLONIO, J.: "Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X", Alhambra, Madrid, 1967.
2. GROWER, J. A.; Am. J. Sci., 255, 142 (1957).
3. HERZOG, G. R.; Science, 132, 293 (1960).
4. LACHANCE, G. R.; Can. Spectroscopy, 10, 38 (1965).
5. ANDERMAN, G.; Anal. Chem., 33, 1689 (1961).

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid
"Estudio de biotitas graníticas por fluorescencia de rayos X: determinación de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio".

TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

Se describe un método para la determinación cuantitativa de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio en biotitas graníticas, empleando la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X. La preparación de la muestra se lleva a cabo mediante la técnica del mínimo flujo y se emplea el rubidio como patrón interno para el silicio y el aluminio.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Estudio de biotitas graníticas por fluorescencia de rayos X: determinación de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio".

TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

Se describe un método para la determinación cuantitativa de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio en biotitas graníticas, empleando la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X. La preparación de la muestra se lleva a cabo mediante la técnica del mínimo flujo y se emplea el rubidio como patrón interno para el silicio y el aluminio.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Estudio de biotitas graníticas por fluorescencia de rayos X: determinación de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio".

TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

Se describe un método para la determinación cuantitativa de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio en biotitas graníticas, empleando la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X. La preparación de la muestra se lleva a cabo mediante la técnica del mínimo flujo y se emplea el rubidio como patrón interno para el silicio y el aluminio.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Estudio de biotitas graníticas por fluorescencia de rayos X: determinación de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio".

TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

Se describe un método para la determinación cuantitativa de hierro, manganeso, titanio, calcio, potasio, silicio y aluminio en biotitas graníticas, empleando la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X. La preparación de la muestra se lleva a cabo mediante la técnica del mínimo flujo y se emplea el rubidio como patrón interno para el silicio y el aluminio.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Study of granitic biotites by X-ray fluorescence analysis: determination of iron, manganese, titanium, calcium, potassium, silicon and aluminium".
TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs 5 refs.

A method for the quantitative determination of iron, manganese, titanium, calcium potassium, silicon, and aluminium, is reported. Sample preparation is carried out by the minimum flux technique, and rubidium is used as internal standard for silicon and aluminium.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Study of granitic biotites by X-ray fluorescence analysis: determination of iron, manganese, titanium, calcium, potassium, silicon and aluminium".
TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

A method for the quantitative determination of iron, manganese, titanium, calcium potassium, silicon, and aluminium, is reported. Sample preparation is carried out by the minimum flux technique, and rubidium is used as internal standard for silicon and aluminium.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid
"Study of granitic biotites by X-ray fluorescence analysis: determination of iron, manganese, titanium, calcium, potassium, silicon and aluminium".
TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

A method for the quantitative determination of iron, manganese, titanium, calcium potassium, silicon, and aluminium, is reported. Sample preparation is carried out by the minimum flux technique, and rubidium is used as internal standard for silicon and aluminium.

J. E. N. 198-DQ/I 68

Junta de Energía Nuclear, Dirección de Química e Isótopos, Madrid.
"Study of granitic biotites by X-ray fluorescence analysis: determination of iron, manganese, titanium, calcium, potassium, silicon and aluminium".
TOUBES, R.O. y BERMUDEZ POLONIO, J. (1968) 6 pp. 3 tabs. 5 refs.

A method for the quantitative determination of iron, manganese, titanium, calcium potassium, silicon, and aluminium, is reported. Sample preparation is carried out by the minimum flux technique, and rubidium is used as internal standard for silicon and aluminium.

