

Aplicación de la difracción de rayos X al estudio de la composición química de carbonatos romboédricos naturales

M. DOVAL *
E. GALAN **

76/1/0011N

Uno de los inconvenientes fundamentales que se presentan en la determinación cuantitativa de los carbonatos romboédricos por difracción de rayos X, es debido a la influencia que las variaciones en composición química, provocada por las sustituciones isomórficas entre los miembros de este grupo, tiene en las intensidades relativas de los efectos de difracción. Esta influencia es, además, especialmente acusada en la reflexión (104), que es la que normalmente se utiliza para las determinaciones cuantitativas.

Tenant y Berger (1957), por ejemplo, afirman que variaciones considerables en composición, pueden llegar a invalidar los datos obtenidos del análisis cuantitativo por difracción. Graff (1961) calcula las intensidades relativas para los términos de la serie dolomita-ankerita, y de su estudio se desprende que la mayor parte de las reflexiones varían considerablemente en intensidad en función de la composición.

En esta misma línea, Graff y Goldsmith (1963) proponen el empleo de otras reflexiones, eligiendo la (113) para muestras en las que se encuentren dolomitas con cantidades apreciables de hierro en sustitución. Esta reflexión coincide en algunos carbonatos de este grupo con reflexiones del cuarzo, como la (102), (111) o (200), y como el cuarzo es un mineral que se encuentra presente casi siempre en las rocas sedimentarias asociado a otros carbonatos, no debe utilizarse, para evitar interferencias.

El empleo de la reflexión (104) de los carbonatos romboédricos ofrece la doble ventaja de ser la más intensa y de no interferir, con reflexiones de otros minerales que suelen estar presentes en materiales carbonatados naturales.

Es interesante, por ello, calcular, de forma teórica, la verdadera influencia de las sustituciones isomórficas en las intensidades relativas para las distintas series de sustitución que se dan en este grupo de carbonatos. De este estudio pueden obtenerse buenos resultados, no sólo en cuanto a la veracidad de los análisis cuantitativos, sino en cuanto a la determinación de la composición química de una especie dada, a partir de su diagrama de difracción.

Distintos autores han abordado ya este problema. Graff (1961) presenta las intensidades integradas relativas, calculadas teóricamente, para la solución sólida completa en la serie binaria dolomita-ankerita. Morelli (1966) calcula las intensidades de las distintas re-

flexiones para diferentes isomorfos de la serie CO_3 , Mg-CO_3 , Fe-CO_3 , Ca , utilizando radiación de hierro. Runnells (1970) calcula las intensidades integradas relativas para las dos reflexiones más intensas de los carbonatos del grupo de la calcita, obteniendo resultados aplicables, tanto en el caso de emplear radiación de Cu , como radiación de Fe .

Con motivo del estudio mineralógico del yacimiento de magnesita de Incio (Lugo) (Doval, 1975), hemos puesto a punto un programa de cálculo de intensidades teóricas de efectos de difracción, para detectar las sustituciones presentes en la magnesita, y su posible influencia en los resultados del análisis cuantitativo.

El cálculo se ha realizado en un microordenador Hewlett-Packard, modelo 9820-A, y para elaborar el programa se han seguido las siguientes etapas:

1. Cálculo de la variación de constantes de celdilla.

Dicha variación se ha supuesto lineal, de acuerdo con los resultados de Goldsmith, Graff y Heard (1961). Para los términos extremos se han tomado los parámetros dados por Goldsmith y Graff (1964), referidos a ejes hexagonales.

2. Cálculo de los espaciados.

En la figura 1 (a y b) se recogen los resultados referentes a la variación de espaciados de las reflexiones (104) y (006) de la magnesita, frente al grado de sustitución de Mg por Ca o por Fe , respectivamente. Se

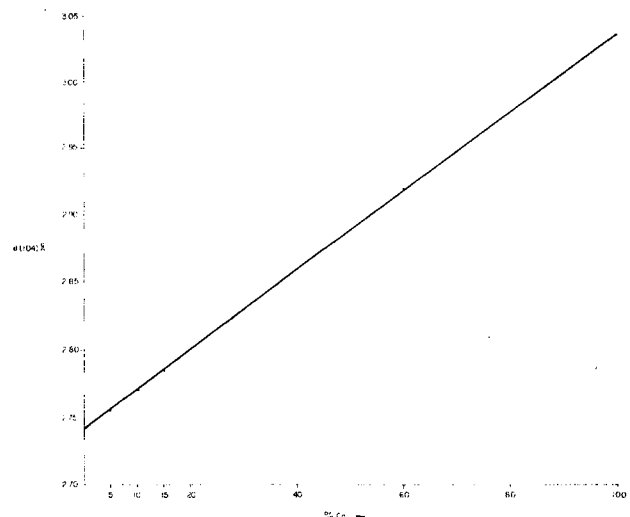


FIG. 1a.—Variación de espaciados, frente a la composición, en la serie calcita-magnesita.

* Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. Madrid.

** Instituto Lucas Mallada (C. S. I. C.). Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. Madrid.

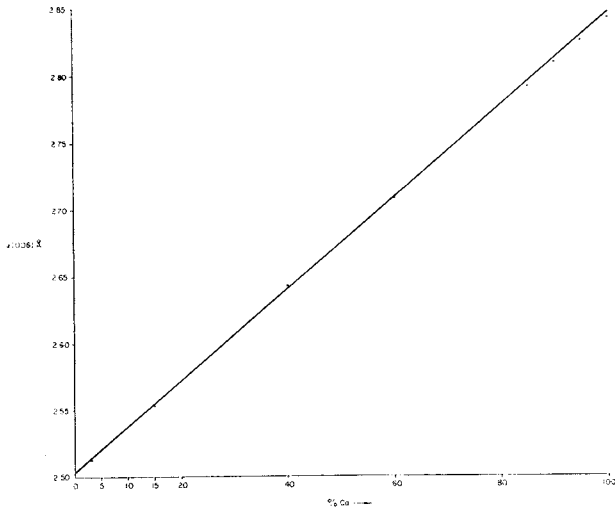


FIG. 1b.—Variación de espaciados, frente a la composición, en la serie calcita-magnesita.

han elegido estas reflexiones por ser las que muestran variaciones más apreciables con la sustitución.

3. Cálculo del factor de estructura.

Se han empleado los factores atómicos de difusión, calculados a partir de los coeficientes suministrados por Cromer y Mann (1958), para los distintos cationes presentes en la estructura. Los datos referentes a las posiciones atómicas se han obtenido de las "X-Ray International Tables for Crystallography" (1952), empleándose como parámetros variables para el oxígeno los suministrados por Graff y Goldsmith (1961).

4. Cálculo de las intensidades.

El factor de multiplicidad para cada reflexión se ha obtenido de las Tablas Internacionales, utilizando la sección correspondiente a simetría trigonal, grupo espacial R3C. El factor de temperatura, al ser difícil de evaluar y debido a su reducido efecto, se ha omitido de nuestros cálculos. El factor de absorción, por otra parte, es constante para cualquier valor de 2θ con el método difractométrico (Cullity, 1956), por lo que se ha eliminado también.

En la tabla I se recogen los espaciados e intensidades calculados para las principales reflexiones de los términos calcita-siderita-magnesita. Como puede observarse, la variación de espaciados es más acusada cuando la sustitución es de magnesio por calcio, mientras que la sustitución de magnesio por hierro apenas influye en los espaciados, aunque, en cambio, influye más acusadamente en las intensidades relativas de las distintas reflexiones.

A la vista de estos resultados, es obvio que conviene determinar el contenido en calcio de una magnesita por medio de la variación de espaciados, mientras que se deben utilizar las intensidades relativas para apreciar fundamentalmente el contenido en hierro.

Para el estudio de la variación de espaciados se han seleccionado las reflexiones (104) y (006), por ser las que muestran una variación más acusada (fig. 1). La (104), además de ser la de mayor intensidad, es bastante próxima a la reflexión 3,15 Å de la fluorita, que es el material que se suele utilizar normalmente como standard, lo que simplifica la determinación precisa del espaciado.

En la tabla II se muestran las intensidades relativas de las distintas reflexiones, para los términos interme-

TABLA I

| Reflexiones | Calcita | | Siderita | | Magnesita | | (P) | Variaciones espaciado | | | |
|-------------|---------|---------|----------|---------|-----------|--------|--------|-----------------------|------|-----------|------|
| | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | | Ca-Mg | | Mg-Fe | |
| 104 | 3,0357 | 209.281 | 2,7888 | 232.442 | 2,7404 | 75.124 | 3 (6) | 3,03-2,74 | 0,29 | 2,74-2,78 | 0,04 |
| 012 | 3,855 | 18.245 | 3,5851 | 82.913 | 3,5369 | 345 | 3 (6) | 3,85-3,53 | 0,32 | 3,58-3,53 | 0,05 |
| 006 | 2,8435 | 4.847 | 2,5622 | 22 | 2,5027 | 10.050 | 1 (2) | 2,84-2,50 | 0,34 | 2,50-2,50 | 0,06 |
| 110 | 2,4950 | 29.506 | 2,3400 | 49.402 | 2,3150 | 4.599 | 3 (6) | 3,49-2,31 | 0,18 | 2,34-2,31 | 0,03 |
| 113 | 2,2848 | 44.910 | 2,1286 | 39.971 | 2,1012 | 39.144 | 6 (12) | 2,28-2,10 | 0,18 | 2,13-2,10 | 0,03 |
| 1112 | 1,2353 | 5.551 | 1,1237 | 8.733 | 1,1008 | 1.090 | 6 (12) | 1,23-1,10 | 0,13 | 1,12-1,10 | 0,02 |
| 2110 | 1,1798 | 7.346 | 1,0851 | 10.128 | 1,0667 | 1.782 | 6 (12) | 1,17-1,08 | 0,09 | 1,08-1,06 | 0,02 |
| 134 | 1,1539 | 14.170 | 1,0789 | 19.044 | 1,0663 | 6.480 | 6 (12) | 1,5 -1,06 | 0,09 | 1,06-1,07 | 0,01 |
| 128 | 1,2967 | 7.666 | 1,1978 | 13.886 | 1,1791 | 2.761 | 6 (12) | 1,29-1,17 | 0,12 | 1,19-1,17 | 0,02 |
| 018 | 1,9124 | 45.007 | 1,7363 | 47.699 | 1,70 | 14.418 | 3 (6) | 1,91-1,70 | 0,21 | 1,73-1,70 | 0,03 |
| 116 | 1,8754 | 48.986 | 1,7278 | 71.990 | 1,6994 | 18.788 | 6 (12) | 1,87-1,72 | 0,15 | 1,72-1,70 | 0,02 |

TABLA II

VARIACION DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS CON LA SUSTITUCION Ca-Mg

| Reflexiones | Calcita 100 % Ca | | 95 % Ca | | 90 % Ca | | 85 % Ca | | 60 % Ca | |
|-------------|------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) |
| 012 | 9 | 3,8550 | 8 | 3,8392 | 8 | 3,8234 | 7 | 3,8076 | 5 | 3,7284 |
| 104 | 100 | 3,0357 | 100 | 3,0210 | 100 | 3,0064 | 100 | 2,9918 | 100 | 2,9183 |
| 006 | 3 | 2,8435 | 3 | 2,8265 | 3 | 2,8094 | 3 | 2,7924 | 5 | 2,7072 |
| 110 | 14 | 2,4950 | 14 | 2,4860 | 13 | 2,4770 | 13 | 2,4680 | 11 | 2,4230 |
| 113 | 20 | 2,2848 | 22 | 2,2757 | 23 | 2,2665 | 24 | 2,2574 | 29 | 2,2116 |
| 134 | 6 | 1,1539 | 6 | 1,1495 | 6 | 1,1451 | 6 | 1,1408 | 7 | 1,1189 |
| 116 | 23 | 1,8754 | 23 | 1,8667 | 23 | 1,8580 | 23 | 1,8492 | 23 | 1,8055 |
| 1112 | 3 | 1,2353 | 2 | 1,2286 | 2 | 1,2219 | 2 | 1,2152 | 2 | 1,1817 |
| 2110 | 4 | 1,1798 | 3 | 1,1742 | 3 | 1,1686 | 3 | 1,1630 | 3 | 1,1349 |
| 018 | 20 | 1,9124 | 21 | 1,9019 | 21 | 1,8913 | 21 | 1,8807 | 21 | 1,8277 |

TABLA II (continuación)
 VARIACION DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS CON LA SUSTITUCION Ca-Mg

| 40 % Ca | | 15 % Ca | | 10 % Ca | | 5 % Ca | | Magnesita (0 % Ca) | |
|---------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------------------|--------|
| I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) |
| 3 | 3,6648 | 1 | 3,5850 | 1 | 3,5690 | 1 | 3,5529 | 1 | 3,5369 |
| 100 | 2,8592 | 100 | 2,7851 | 100 | 2,7702 | 100 | 2,7553 | 100 | 2,7404 |
| 7 | 2,6437 | 10 | 2,5538 | 11 | 2,5368 | 12 | 2,5197 | 12 | 2,5027 |
| 10 | 2,3870 | 8 | 2,3420 | 7 | 2,3330 | 7 | 2,3240 | 6 | 2,3150 |
| 35 | 2,1749 | 42 | 2,1289 | 45 | 2,1196 | 48 | 2,1104 | 50 | 2,1012 |
| 8 | 1,1014 | 9 | 1,0795 | 9 | 1,0751 | 9 | 1,0707 | 9 | 1,0663 |
| 24 | 1,7703 | 24 | 1,7261 | 24 | 1,7172 | 24 | 1,7083 | 25 | 1,6994 |
| 2 | 1,1548 | 1 | 1,1211 | 1 | 1,1143 | 1 | 1,1076 | 1 | 1,008 |
| 3 | 1,1122 | 3 | 1,0838 | 2 | 1,0781 | 2 | 1,0724 | 2 | 1,6667 |
| 21 | 1,7852 | 19 | 1,7320 | 19 | 1,7213 | 19 | 1,7106 | 19 | 1,7000 |

dios de la serie calcita-magnesita, asignando siempre el valor 100 a la reflexión (104). Como puede apreciarse, la reflexión cuya intensidad acusa más marcadamente el grado de sustitución es la (113). No obstante, al encontrarse en las magnesitas naturales del orden de un 15 % de átomos de calcio en sustitución, o como máximo hasta un 22 %, lo que se manifiesta sólo en una variación de alturas comprendidas entre el 4 y el 9 %, la precisión de este sistema es menor que la obtenida empleando espaciados.

En la tabla III se muestran las intensidades relativas calculadas para las principales reflexiones de la serie magnesita-siderita. Para seleccionar la más conveniente se han buscado reflexiones cuya variación, además de ser considerable, no se produjera en el mismo sentido que en el caso de las sustituciones por Ca, puesto que éstas no serían determinativas. Las reflexiones que han parecido más convenientes son la (012) y la (006), que apenas varían en el caso de sustituciones por calcio y que varían acusadamente con la introducción de hierro en la red.

En las figuras 2 y 3 se muestran las curvas correspondientes a las variaciones en intensidad relativa, frente a la composición de las reflexiones mencionadas en la serie siderita-magnesita.

Los resultados obtenidos con este método, en el caso del estudio de la magnesita de Incio, han sido de gran interés, mostrando una concordancia muy aceptable con los datos de análisis químico, y, sobre todo, han servido para demostrar que, debido a la gran pureza de las fases minerales presentes, los resultados del análisis cuantitativo por difracción de rayos X, tomando la reflexión (104) (que es la que más se afecta por este isomorfismo), eran perfectamente válidos.

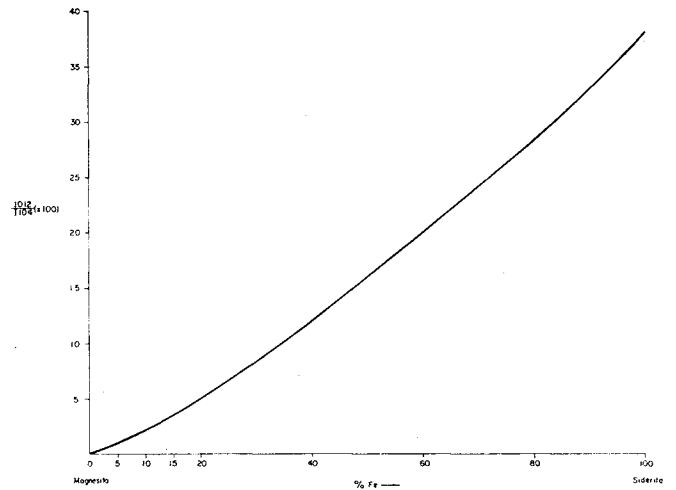


FIG. 2.

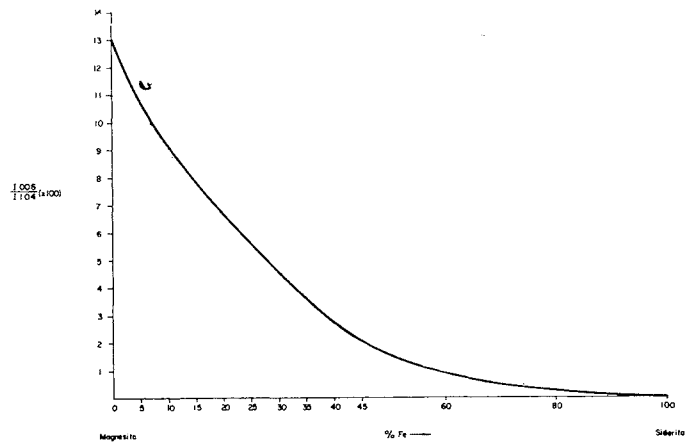


FIG. 3.

TABLA III
 VARIACION DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS CON LA SUSTITUCION Mg-Fe

| Reflexiones | Magnesita 100 % Mg | | 80 % Mg | | 60 % Mg | | 40 % Mg | | 20 % Mg | | Siderita | |
|-------------|--------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|----------|--------|
| | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) |
| 012 | 1 | 3,5369 | 5 | 3,5480 | 12 | 3,5573 | 19 | 3,5666 | 28 | 3,5759 | 33 | 3,5851 |
| 104 | 100 | 2,7404 | 100 | 2,7508 | 100 | 2,7603 | 100 | 2,7698 | 100 | 2,7793 | 100 | 2,7888 |
| 006 | 13 | 2,5027 | 7 | 2,5146 | 3 | 2,5265 | 1 | 2,5384 | 1 | 2,5503 | 0 | 2,5622 |
| 110 | 6 | 2,3150 | — | — | — | — | — | — | 20 | — | 21 | 2,3400 |
| 113 | 50 | 2,1012 | 39 | 2,1075 | 30 | 2,1128 | 25 | 2,1181 | — | 2,1233 | 16 | 2,1286 |
| 134 | 9 | 1,0663 | — | — | — | — | — | — | — | — | 7 | 1,0789 |
| 116 | 25 | 1,6994 | — | — | — | — | — | — | — | — | 28 | 1,7278 |
| 1112 | 1 | 1,1008 | 2 | 1,1054 | 2 | 1,1100 | 2 | 1,1146 | 3 | 1,1191 | 4 | 1,1237 |
| 2110 | 2 | 1,0667 | 2 | 1,0704 | 3 | 1,0741 | 3 | 1,0778 | 4 | 1,0814 | 4 | 1,0851 |
| 018 | 19 | 1,7000 | 20 | 1,7074 | 20 | 1,7147 | 20 | 1,7219 | 20 | 1,7291 | 20 | 1,7363 |

Las principales limitaciones que afectan a este método radican fundamentalmente en la posible presencia de otros iones como Zn, Cu, etc., en la red del carbonato, y en la posibilidad de que se produzcan orientaciones preferentes en el polvo de la muestra, lo que afectaría a las intensidades relativas. La influencia de otros cationes divalentes no se ha tenido en cuenta en este cálculo, porque normalmente se encuentran en cantidades por debajo del 1 % en su conjunto.

En general hay que trabajar bajo unas condiciones muy especiales para llegar a asegurar un grado de sensibilidad apreciable en los resultados, lo que dificulta su aplicabilidad en casos de un número considerable de muestras. Sin embargo, para establecer variaciones relativas y comparativas en series carbonatadas, puede constituir un método sumamente rápido y eficaz. No hay que olvidar además que este método en el caso de muestras aisladas es insustituible por el análisis químico, dado que éste proporciona sólo datos referentes a la composición global de la muestra y no de un determinado carbonato presente en ella.

BIBLIOGRAFIA

- CROMER, D. T., and MAN, J. B. (1968): X-Ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Act. Cryst. A*, 24, 321-324.
- CULLITY, G. (1967): *Elements of X-ray diffraction*. Addison Wesley. London.
- DOVAL, M. (1975): *Estudio del yacimiento de magnesita de Incio (Lugo)*. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid.
- GOLDSMITH, J. R., and GRAF, D. L. (1964): Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. *Am. Mineralogist*, 46, 453-457.
- GRAF, D. L. (1961): Crystallographic tables for the rhomboedral carbonates. *Am. Mineralogist*, 46, 1283-1316.
- GRAF, D. L., and GOLDSMITH, J. R. (1963): The carbonate mineralogy of some Pacific atoll samples. *Geol. Surv. Prof. Papers*, 260-B, 991-1066.
- MORELLI, G. L. (1970): Determinazione della composizione della fasi trigonali nel sistema $MgCO_3$ - $CaCO_3$ mediante diffracción dei raggi-X. *Rend. Sec. Mineral. Ital.*, 23, 315-332.
- RUNNELLS, D. D. (1970): Errors in X-ray analysis of carbonate due to solid solution variation in composition of component minerals. *Journ. of Sedim. Petrol.*, 40, 1158-1167.



expoplástica[®]
76
FERIA DE LA INDUSTRIA DE PLASTICOS Y AFINES
MADRID 2-10 OCTUBRE 1976

*
 Pabellón de Cristal del Recinto de la Feria del Campo

Informes: FOCITEC, Juan de la Cierva, 3. Madrid - 6