

Determinació del contingut de ferro en mostres d'esfalerita mitjançant l'anàlisi per energia dispersiva i difracció de raigs-X

J. RIUS PALLEIRO (*), A. ALVAREZ PÉREZ (**) y F. PLANA LLEVAT (***)

(*) Dept. Higiene. Instituto Territorial de Higiene y Seguridad del Trabajo de Barcelona.

(**) Dept. Cristal·lografia i Mineralogia. Universitat Autònoma de Barcelona.

(***) Institut «Jaime Almera», C.S.I.C.

SUMMARY

An easy and accurate analytical method for the determination of the iron content in homogeneous sphalerite samples has been described. First, the total iron content in the sample is analyzed by X-ray dispersive energy; then the iron present within the sphalerite lattice in the sample is determined by X-ray diffraction. It is possible to know the existence of other iron phases accompanying the sphalerite with this information. The main advantages of this analytical method can be summarized in the fact, that only one sample preparation is needed, and that the samples can be handled sequentially using a conventional X-ray powder diffraction equipment for the two analysis (X-ray dispersive energy, X-ray diffraction).

The results obtained by this method are in good agreement with those yielded by other analytical techniques like X-ray fluorescence spectrometry and optical microscopy.

INTRODUCCIÓ

El sistema Zn-Fe-S referit a P i T (Scott i Kissin, 1973; Vaughan i Craig, 1978) dona un complex diagrama de fases sulfurades de Fe i Zn. El coneixement del contingut de Fe en l'esfalerita troba en la pràctica varies aplicacions interessants entre les quals cal esmentar primerament la contribució a un coneixement més detallat de la paragenesi. Una altra utilització és com a termòmetre geològic (Scott i Barnes, 1971), per bé que aquesta darrera aplicació és subjecta a importants condicionants, tals com una temperatura de diposició superior a 525 °C, absència de metamorfisme i existència d'enclaus que coexisteixin amb pirita i pirrotina, que limiten força l'aplicació geotermomètrica. Resulta de més utilitat l'ús com a geobaròmetre (Scott, 1976; Cardellach i Montoriol, 1980), ja que l'admissió de Fe en la xarxa de l'esfalerita és funció de la pressió; per sota 525 °C tanmateix cal que l'esfalerita s'hagi format o recristallitzat conjuntament amb pirita i pirrotina, i que ni el Co ni el Ni s'hi trobin presents. És, doncs per tot això que el coneixement del contingut de Fe en esfalerites constitueix una dada de força interès en l'estudi de mostres d'aquest sulfur.

En l'anàlisi de sulfurs es fan servir nombroses tècniques, havent estat la difracció de raigs-X útil en l'anàlisi d'arsenopirita, pirrotina i esfalerita (Scott, 1974), perquè en aquests casos hom pot conèixer les variacions paramètriques relacionades amb la composició química, a partir del mesurament acurat d'algun espaiat.

Concretament per al cas de l'esfalerita, el mètode difrac-

tomètric (Barton i Toulmin, 1966) permet de determinar el contingut de Fe dins la xarxa d'aquest mineral atenent a la variació paramètrica; tanmateix resultaria d'interès afegir-hi el coneixement del Fe total en la mostra d'esfalerita, és a dir, el Fe que es troba no solament dins l'esfalerita, sino també sota forma de sulfur o encara d'altres fases.

L'estrategia analítica dissenyada possibilita l'obtenció de la doble informació citada sobre una única mostra; per un costat es determina pel mètode clàssic el Fe en la xarxa esfalerítica i per un altre costat mitjançant l'anàlisi per energia dispersiva amb un equip de difracció convencional (tub amb anticàtode de coure, detector proporcional i discriminador d'alçada d'impulsos) s'avalora el contingut total de Fe de la mostra.

Si, a més, es realitza un enregistrament dins l'interval de $2\theta^\circ$ escaient, es disposarà de la informació de les fases cristal·lines presents, les quals poden donar validesa a l'utilització de l'esfalerita com a geotermòmetre i/o geobaròmetre.

PART EXPERIMENTAL

Per al desenvolupament del mètode s'han escollit onze mostres, s'ha mirat que existissin d'altres fases, per tal de verificar el mètode analític. Les mostres s'han triturat posteriorment per dessota de les 40 micres de tamany de partícula, i la part destinada al mètode ED-DRX (energia dispersiva-difracció de raigs-X) s'ha homogeneïtzat amb un 20 % de CaF₂ cristal·li.

Per a posar a punt el mètode i per a la posterior verificació s'han utilitzat distintes tècniques, les quals, juntament amb les condicions experimentals emprades, es detallen seguidament.

a) *Energia dispersiva.*— Aquesta anàlisi s'ha efectuat amb la pols de la mostra col·locada en un difractòmetre de raigs-X convencional consistent en: generador de raigs-X (40 kV i 20 mA), tub de Cu, goniòmetre vertical i discriminador d'alçada d'impulsos per poder resoldre les diferents energies que arriben al detector proporcional. La radiació emesa per un tub amb anticàtode de Cu excita força bé les línies $K\alpha\text{Fe}$ i $K\beta\text{Fe}$, mentre que la línia $K\alpha\text{Zn}$ s'excita més feblement. Si la diferència energètica de les línies $K\alpha$ és

suficient, (fig. 2), el discriminador les resol, i en conseqüència, és possible l'anàlisi dels dos elements esmentats (Fe i Zn) en base a la intensitat de les línies $K\alpha_{Fe}$ i $K\alpha_{Zn}$. Cal treballar en una posició angular 2θ de no difracció, per tal que la línia $K\alpha_{Cu}$ no interfereixi.

b) *Difracció de raigs-X.*— La difracció s'ha emprat amb una doble finalitat. D'una banda d'un mode convencional en l'obtenció de l'espectre de difracció de les fases cristal·lines, i d'una altra banda obtenint la dimensió del paràmetre a_0 de l'esfalerita, el qual creix aproximadament de manera lineal amb l'augment del contingut de Fe dins la xarxa de l'esfalerita. En l'aplicació de l'equació (Barton i Toulmin, 1966) solament s'ha considerat la presència de Fe, ja que l'anàlisi qualitatiu de les mostres per fluorescència de raigs-X mostra l'absència de quantitats significants de Cd, Mn, Ca i Se.

c) *Fluorescència de raigs-X.*— Pel que fa a l'aplicació de la tècnica de fluorescència de raigs-X, s'han escollit quatre mostres (1. Picos de Europa, 2. Mipsa, 3. Ossor, 4. Bossost). Petites quantitats d'aquestes ($\sim 700 \mu\text{g}$) s'han dipositat sobre filtres orgànics a mena de capa fina. Les intensitats de Fe i Zn mesurades, s'han portat a una calibració adequada, a fi de conèixer les quantitats absolutes de Fe i Zn damunt de cada filtre. Les relacions en pes Fe/Zn obtingudes per FRX són plenament concordants amb els resultats obtinguts per energia dispersiva (I_{Fe}/I_{Zn}) com es desprèn de la linearitat observada (v. fig. 1) (recta de regressió $y = 60 + 0,65108x$). Les dades comparatives són a la taula I.

Els percentatges molars de FeS obtinguts per fluorescència de raigs-X són, doncs, plenament coincidents amb els d'energia dispersiva per aquestes quatre mostres; en conseqüència la recta de regressió $y = 60 + 0,65108x$ s'utilitzarà també per al pas de les I_{Fe}/I_{Zn} obtingudes per ED.

d) *Microscòpia de llum reflectida.*— S'ha utilitzat un microscopi tipus ORTHOLUX 2BK de la marca Leitz, amb observació binocular i equipat per a fotomicrografies amb cambra universal de $24 \times 36 \text{ mm}$.

Les mostres s'han preparat incloent-les en reïna sintètica de polimerització en fred i posterior puliment.

Les proporcions de cada fase mineral s'han calculat mitjançant un ocular integrador de 25 punts i en cada mostra s'han integrat 20 camps.

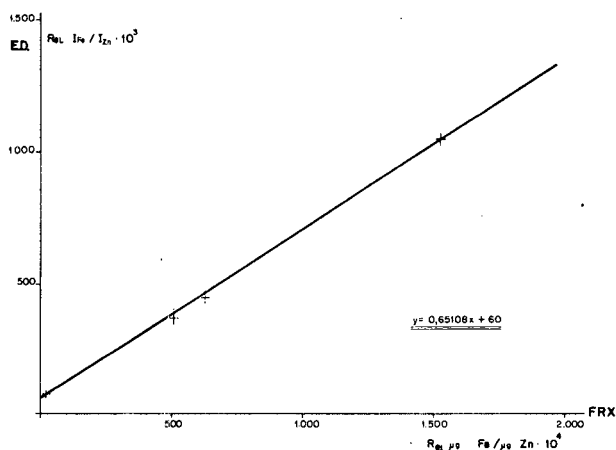


Fig. 1. Recta de regressió corresponent a la relació d'intensitats Fe/Zn obtingudes per energia dispersiva enfront de la relació de quantitats Fe/Zn obtingudes per fluorescència de raigs-X.

TAULA I

Dades experimentals obtingudes mitjançant l'anàlisi convencional per fluorescència de raigs-X i l'anàlisi per energies dispersives. El % mol FeS corresponent a les energies dispersives s'ha calculat a partir de la millor recta ($y = 60 - 0,65108x$), representada a la fig. 1.

MOSTRA	ENERGIA DISPERSIVA		FLUORES. DE RAIGS-X	
	$10^3(I_{Fe}/I_{Zn})$	% mol FeS	$10^3(\mu\text{gFe}/\mu\text{gZn})$	% mol FeS
Picos de Europa	86	0.5 (2)	28	0.3
Mipsa	374	4.9 (2)	505	5.0
Ossor	443	5.9 (2)	615	6.0
Bossost	1049	13.9 (3)	1519	13.8

MÈTODE ANALÍTIC

El mètode, com ja s'ha dit, combina l'anàlisi per energia dispersiva (ED) i la difracció de raigs-X (DRX) treballant sobre una mateixa mostra homogeneïtzada amb CaF_2 , d'un mode seqüencial.

Previament s'ha hagut de fer un estudi del comportament del detector, és a dir, determinar-ne la resolució (en aquest cas del 18,5 %) a fi de conèixer la dispersió energètica de les línies $K\alpha_{Fe}$ i $K\alpha_{Zn}$ (v. fig. 2). Seguidament només caldrà cercar els màxims d'intensitat d'ambdues línies per tal de fer els comptatges corresponents. Finalment aquests comptatges es tradueixen a $\mu\text{g Fe}/\mu\text{g Zn}$ mitjançant la calibració efectuada amb l'ajut de la fluorescència de raigs-X (fig. 1). El pas de $\mu\text{g Fe}/\mu\text{g Zn}$ a % mol FeS es fa aplicant l'expressió: %mol FeS = $157,41 / [1,574 + 1,4905/\text{Rel}]$, on $\text{Rel} = \mu\text{g Fe}/\mu\text{g Zn}$. La taula I mostra el bon acord aconseguit.

Cercant la reflexió (531) del mètode clàssic (Barton i Toulmin, 1966) i deduint-ne el paràmetre reticular a_0 , s'ha calculat directament el tant per cent molar de FeS dins de l'esfalerita. Així mateix s'ha efectuat un recorregut prou ampli en $2\theta^\circ$ per palesar les fases cristal·lines presents. Els resultats obtinguts per mitjà dels tres mètodes s'han portat a la taula II, on es veuen els tant per cents molars de FeS fornits per l'ED i la DRX, així com les fases cristal·lines identificades en cada mostra.

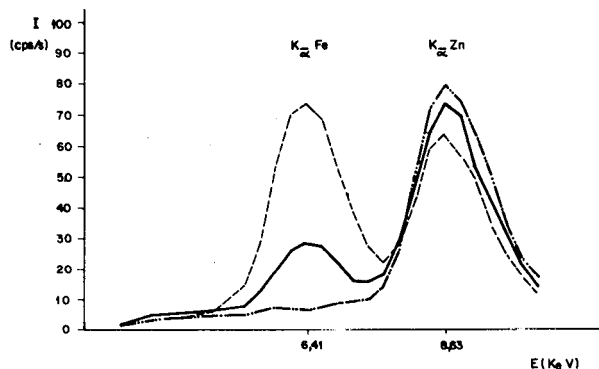


Fig. 2. Espectre d'energies dispersives de mostres d'esfalerita corresponent a l'interval 5.0 - 9.0 KeV. (--- Picos de Europa, — Ossor, - - - Bossost).

TAULA II

Mostra	% mol SFE		Fases Presents	
	DRX	E.D.	Majoritàries DRX	Minoritàries Microscopia
Pics d'Europa	—	0.5(2)	Sp	
Mipsa	4.96(2)	4.9(2)	Sp	
Ossor	6.03(3)	5.9(2)	Sp	
Bossost	13.12(4)	13.9(3)	Sp	
Solitaria 125	7.45(3)	8.2(3)	Sp,Gl	Py
Solitaria 104	9.57(3)	9.6(2)	Sp,Gl	
Solitaria 124	10.11(4)	21.0(3)	Sp,Gl	Po(2.6%),Py(1.6%)
Solitaria 9	10.11(4)	21.0(3)	Sp,Gl	Cpy(2.2%),Py(2.8%)
La Unió	10.11(4)	37.2(4)	Sp,Gl,Py,Mcs	
Sauvadera 104	10.64(4)	11.3(2)	Sp,Gl	Py
Victoria 203	10.64(4)	10.6(2)	Sp,Gl	

Sp = esfalerita, Gl = galena, Py = pirita, Po = pirrotina, Cpy = calcopirita
Mcs = marcasita.

RESULTATS

En la taula II es presenten els resultats obtinguts corresponents a les 11 mostres analitzades. A més a més de les fases cristal·lines identificades per DRX convencional hi ha les dades resultants d'ED i FRX, expressades en % molar de FeS. Hom pot constatar una bona correlació entre aquests dos conjunts de dades, observant-se així mateix la tendència dels % molars de FeS determinats per ED a ésser iguals o més alts. L'explicació rau en el fet que no tot el Fe de la mostra és a la xarxa esfalerítica, sino que s'hi pot trobar constituint d'altres sulfurs, com p. ex. pirita, marcasita, calcopirita, etc...

Un cas extrem és la mostra provinent de «La Unió» (Murcia) (taula II), on el tant per cent molar de FeS determinat per ED és notablement superior a l'estimat per DRX, talment que la pirita i marcasita causants d'aquesta disparitat de valors, ja són detectables en el difractograma.

Casos semblants són els representants per les mostres «Solitaria 124» i «Solitaria 9», on la presència de calcopirita i pirita s'ha hagut de confirmar mitjançant microscòpia òptica, ja que la difracció de pols convencional no ha estat

capaç de detectar-les degut a la poca quantitat present (~ 1 % en pes).

CONCLUSIONS

El mètode combinat ED-DRX permet de saber amb una única mostra i un sol muntatge en un difractòmetre convencional de raigs-X (generador, tub amb anticàtode de Cu i discriminador d'alçada d'impulsos) la quantitat de Fe dins de l'esfalerita (Barton i Toulmin, 1966), la quantitat total de Fe de la mostra (ED), així com les fases cristal·lines que hi són presents.

La simplicitat, rapidesa i fiabilitat del mètode és palesa, i els autors creuen que els resultats pràctics que dona poden ésser de molta utilitat en el camp de la recerca mineralògica i mineralogenètica. Si a això s'afegeix el fet de la simplicitat de l'equipament analític consistent en la preparació de la mostra, resulta una estratègia analítica viable i poc costosa, fàcilment aplicable en un laboratori quan es treballi amb sulfurs de Zn.

AGRAÏMENTS

Al Dr. E. Cardellach pels suggeriments i comentaris fets en l'elaboració del treball.

BIBLIOGRAFIA

- BARTON, P. B. i TOULMIN, P. 1966: «Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system». *Econ. Geol.* 61: 815-849.
 CARDELLACH, E. i MONTORIOL, J. 1980: «Aplicación de la esfalerita como geobarómetro a los yacimientos de Pb-Zn del área de Liat (Vall d'Arán, Lèrida)». *Acta Geol. Hispánica.* 15 (3): 77-80.
 SCOTT, S. D. i BARNES, H. L. 1971: «Sphalerite geothermometry and geobarometry». *Econ. Geol.* 66: 653-669.
 SCOTT, S. D. i KISSIN, S. A. 1973: «Sphalerite composition in the Fe-Zn-S system below 300 °C.» *Econ. Geol.* 68: 475-479.
 SCOTT, S. D. 1974: «Sulfide Mineralogy». *Mineralogical Society of America, Eds.* 4: S 18 - S 22.
 SCOTT, S. D. 1976: «Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains». *Amer. Min.* 61: 661-670.
 VAUGHAN, D. J. i CRAIG, J. R. 1978: «Mineral chemistry of metal sulfides». Cambridge University Press.

Recibido, 3 abril, 1981.