

de ello; hasta donde hemos podido conocer; por lo tanto, el trabajo

resulta ser uno de los iniciales.

#### REFERENCIAS

1. BOKSHTEIN, B. S. : *Difusión en metales*. Moscú, Editorial Mir, 1980.
2. GOMBIA, E. ; F. LECCABUE, G. SALUATI y D. SEURET : "Large grain growth compounds", in *Journal of Crystal Growth*, p. 240. 277, 1983.
3. KAZWERSKI, L. L. : *5TH. Conference on Ternary and Multinary Compounds*, Cagliari, 1982.
4. MANNING, J. R. : *Difusion Kinetics for atoms in crystals*. Inc. Princeton, Toronto, 1968.

CDU: 549.02 : 543.426

## DETERMINACION POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ELEMENTOS DE INTERES GEOLOGICO EN MENAS POLIMETALICAS DEL OCCIDENTE DE CUBA

C.Dr. Fermín de la Fuente C. , C.Dr. Juan M. Meitin C., C.Dr. Manuel Marre-ro D., Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Lic. Juan Alfonso S. Centro de Investigaciones Geológicas.

#### RESUMEN

Se presentan por primera vez los resultados de la determinación del contenido de Fe, Zn, Pb, Ba y S en menas polimetálicas del occidente de Cuba, mediante Fluorescencia de Rayos X Dispersiva de Energía (FRXDE), usando como fuentes de excitación de Fe 55 y Pu 238 y un espectrómetro de rayos x (con detector de Ge puro) acoplado a una microcomputadora.

Se desarrollaron programas de computación en lenguaje BASIC para la corrección de los efectos de la matriz y el cálculo de las concentraciones.

Para la calibración se emplearon un grupo de muestras de contenido conocido y de elementos puros.

Se midieron los contenidos de los elementos con los errores siguientes:

Fe (0,90 %), Zn (0,21 %), Pb (0,04 %), Ba (0,40 %) y S (3,75 %) , respectivamente.

Se prevé el desarrollo de equipos de laboratorio y de campo basados en esta técnica rápida, confiable y no destructiva.

#### ABSTRACT

The results of Fe, Zn, Pb, Ba, and S content determination in polymetallic ores by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis, using Pu 238 and Fe 55 as exciting sources and a High-purity Ge X-Ray spectrometer with microcomputer , are presented.

Computer programs in BASIC for overcoming matrix for overcoming effects and computing concentrations.

For calibration a set of pure-element-and-known-content samples were used.

Element contents were measured yielding the following errors:

Zn (0,21 %), Pb (0,04 %) and S (3,75 %), respectively.

It is foreseen the development of laboratory and field equipments based on this quick, reliable and nondestructive technique.

## INTRODUCCION

Las menas polimetálicas son mundialmente reconocidas como fuentes de obtención de un gran número de elementos metálicos y no metálicos, por lo cual resulta de gran importancia su aprovechamiento integral. Algunos elementos, como el Zn, Pb, Fe, Cu, se presentan en alta concentración, y otros, entre los cuales se encuentra el Ba y el Sb, en pequeñas concentraciones. Algunos de estos últimos, por su alto precio en el mercado mundial, justifican su extracción a partir de estas menas [ 1 ].

Un ejemplo de este caso, es el de las menas polimetálicas sulfurosas del occidente de nuestro país, siendo por lo tanto, una tarea fundamental, tanto para la Geología como para la Minería, la determinación del contenido elemental de las mismas.

La exploración, minado y el procesamiento de estas menas conlleva a diversos problemas analíticos. Los métodos químicos por vía húmeda son aplicables aunque resultan frecuentemente complicados, consumiendo mucho tiempo de trabajo y gran cantidad de reactivos.

Se han desarrollado diferentes métodos analíticos que emplean la Fluorescencia de Rayos X Dispersiva de Energía (FRXDE). Las ventajas que, entre otros, se obtienen al emplear este método son: su rapidez, precisión y el hecho de que generalmente no consumen reactivos químicos.

La FRXDE permite analizar eficiente y simultáneamente todos los elementos presentes en la muestra; cuyas concentraciones se encuentran en el orden de unas pocas ppm y el 100 % [ 7 ]. De esta forma se puede tratar una amplia gama de problemas. Además, el cálculo cuantitativo realizado con ayuda de la microcomputadora proporciona un análisis automático para cada tipo de aplicación de acuerdo con el procedimiento pre-determinado, reduciéndose a un mínimo la sobrecarga de trabajo del operador y los errores del mismo.

## DESARROLLO

Se tomaron para el trabajo 12 muestras polimetálicas del occidente de Cuba con contenidos conocidos de Fe, Zn, Pb, Ba y S como resultados de análisis químicos precisos.

La determinación de los contenidos Fe, Zn, Pb, Ba, y S en nuestros experimentos se realizó mediante FRXDE excitada con radioisótopos [ 2 ]. En esta tarea se empleó un espectrómetro de Rayos X con detector semiconductor de Ge puro de 175 eV de resolución.

Las fuentes radiosotópicas fueron seleccionadas de acuerdo con las energías de los bordes de absorción de los elementos a determinar. En la determinación simultánea de Fe, Zn, y Pb (primer experimento) se utilizó una fuente anular de Pu 238 de  $1,11 \times 10^9$  Ba (30 mCi) de actividad y geometría central de medición. En la determinación simultánea de Ba y S (segundo experimento) se em-

pleó una fuente de forma de disco Fe 55 de  $1,85 \times 10^9$  Ba (50 mCi) de

actividad y geometría lateral de medición.

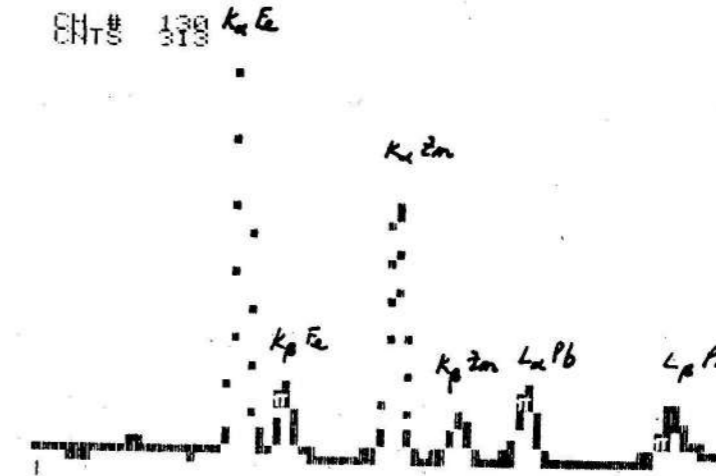


FIG. 1

En la figura 1 se muestra el espectro de rayos X obtenido por la excitación realizada con la fuente de Pu 238. En ella se observan las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del Fe y del Zn, así como las líneas  $L_{\alpha}$  y  $L_{\beta}$  del Pb. Para la determinación de la intensidad de la línea correspondiente a cada uno de estos elementos se seleccionó una ventana energética, y se calculó el área bajo cada uno de los picos fluorescentes de los elementos de interés (Fe, Zn y Pb). Se utilizó el modelo de Lucas - Tooht y Price [ 4 ] para el cálculo de las concentraciones [3-7].

Este modelo se utiliza para la corrección de los efectos interelementales empleando las intensidades de todos los elementos, incluyendo el que se analiza, mediante la siguiente expresión:

$$C_i = A_i + I ( B_i + \sum_j K_{ij} I_j ) \quad (1)$$

donde:

- $C_i$  es la concentración del elemento analítico i.
- $A_i, B_i$  son los parámetros específicos del elemento i, que en ausencia de efectos interelementales, corresponden a la ordenada en el origen, y a la pendiente de la recta de calibración, respectivamente.
- $K_{ij}$  son los coeficientes de interacción de cada elemento j con el elemento i.
- $I_i$  es el área del pico fluorescente de la línea analítica del elemento i.
- $I_j$  es el área del pico fluorescente de cada elemento j que produce efecto interelemental.

En la tabla 1 se reportan los resultados obtenidos por análisis químico y por FRXDE de 12 muestras naturales de menas polimetálicas.

En la tabla 1 se reportan los resultados obtenidos por análisis químico y por FRXDE de 12 muestras naturales de menas polimetálicas.

Tabla 1. DETERMINACION DE Fe, Zn, Pb

METODO QUIMICO FRXDE						
Muestra No.	Contenido elemental (%)					
	Fe	Zn	Pb	Fe	Zn	Pb
1	17,42	6,08	2,46	17,74	6,08	2,46
2	6,29	0,26	0,11	7,02	0,33	0,10
3	6,34	0,50	0,17	5,99	0,43	0,13
4	24,55	8,39	2,38	24,45	8,38	2,38
5	6,26	0,32	0,09	6,56	0,29	0,13
6	8,41	0,52	0,25	7,28	0,35	0,21
7	18,66	0,16	0,13	18,80	0,47	0,16
8	14,61	3,17	1,32	14,35	3,16	1,31
9	4,31	0,16	0,08	4,68	0,16	0,08
10	6,93	0,47	0,10	6,46	0,25	0,10
11	10,77	2,13	0,69	12,03	2,38	0,74
12	16,48	4,74	1,14	15,64	4,62	1,12
Desv. Típica				0,90	0,21	0,04

En la figura 2 se muestra el espectro de rayos x obtenido por la excitación realizada con una fuente radiotópica de Fe 55. En el mismo se observan las líneas  $K_{\alpha}$  del  $S_1K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del Ar y las líneas  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ , y  $L_{\gamma}$  del Ba.

El procedimiento para la selección de las ventanas energéticas y el cálculo automático del área fue el mismo que para el experimento anterior. Se aplicó el modelo de Lucas-Tooth y Price para el cálculo de las concentraciones.

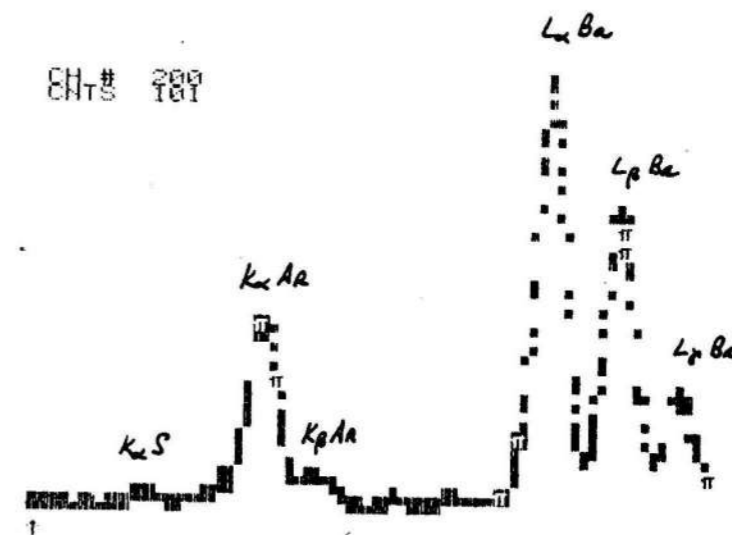


FIG. 2

Los resultados de este segundo experimento se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 DETERMINACION DE S Y Ba

Muestra No.	METODO QUIMICO		FRXDE	
	S	Ba	S	Ba
1	25,24	1,61	26,65	1,82
2	7,75	1,49	4,49	1,28
3	5,32	3,13	8,35	3,62
4	30,66	0,62	30,14	0,94
5	5,68	0,17	7,23	0,18
6	18,02	0,83	18,94	0,38
7	20,24	0,35	15,87	0,45
8	5,60	0,44	7,07	0,25
9	15,12	2,72	19,35	3,12
10	23,34	5,50	18,87	4,81
Desv. Típica			3,75	0,40

Tanto en los resultados del primer experimento (tabla 1) como en los del segundo (tabla 2), fue utilizado para el cálculo de la desviación típica entre ambos métodos, la siguiente expresión:

Desviación típica ( $\sigma$ ) =

$$(\sigma) = \frac{(\sum (x_{ai} - x_i)^2)^{\frac{1}{2}}}{M - P}$$

Donde:  $x_{ai}$  es el resultado del análisis químico para la muestra  $i$

$x_i$  es el resultado de la determinación por FRX para la muestra  $i$

$M$  es el número de muestras  
 $P$  es el número de parámetros de cálculo del método de corrección de efectos interelementales utilizado.

$M - P$  es el número de grados de libertad.

Tabla No. 3 PROGRAMAS DE COMPUTACION DESARROLLADOS

1. Regresión lineal	$y = mx + b$	(3)
2. Regresión cuadrática	$y = ax^2 + bx + c$	(4)
3. Regresión polinomial	$Y = ax^N + bx^{N-1} + \dots + a_0$	(5)
4. Regresión múltiple	$W = AI_1 + BI_1 + C$ $W_2 = DI_1 + EI_2 + F$	(para 2 elementos) (6)
5. Método de los coeficientes de Muller		(7)
6. Método de Lucas-Tooth y Price		i
7. Otros programas para el cálculo de parámetros estadísticos y la realización de las pruebas F y T.		

Para el método de Lucas-Tooth y Price, el número de parámetros en la determinación de cada elemento es  $n+2$ , siendo  $n$  el número de elementos a determinar para el primer caso igual a 4 y para el segundo igual a 2.

La microcomputadora utilizada para todos los cálculos, se encuentra acoplada al espectrómetro de FRXDE, tiene 32 k de memoria libre y mediante ella se realiza la transferencia y almacenamiento de los espectros de rayos x de cada una de las muestras, así como el análisis cualitativo mediante un paquete de programas, especial para este tipo de aplicaciones [ 9 ].

Como parte de este trabajo, se desarrolló también un grupo de programas en lenguaje BASIC para el análisis cuantitativo, los cuales se relacionan en la tabla 3.

## CONCLUSIONES

Se logró por primera vez la determinación por FRXDE, en muestras de menas polimetálicas del occidente de Cuba, del contenido de Fe, Zn, y Pb simultáneamente, así como del conte

nido de Ba y S habiéndose evaluado en dichas determinaciones los errores siguientes:  
 Fe (0,90 %); Zn (0,21 %); Pb(0,04 %)  
 S (3,75 %) y Ba (0,40 %).

## AGRADECIMIENTO

Desearnos reconocer toda la colaboración brindada por el Centro de Investigaciones Geológicas del MINBAS.

## REFERENCIAS

1. GASES, J. : "Finely disseminated complex sulphides ores". Proc. of Complex Sulphide Ores Conference, p. 334, Edited By Michael J. Jones, 1980.
2. DONHOFFER D., K. ; MUHLDOERF V., V. y G. STENHA: "On-stream determination of Zn content in Zn ore slurries by radioisotope excited x-ray fluorescence", IAEA. Research Contract No. 1715, Final report 1976-1980.
3. JENKINS, R. : "A survey of mathematical correction procedures in x-ray spectrometry", *Advances in x-ray analysis*. Vol. 19. 1976.
4. LUCAS-TOOTH H., J. y L. PRICE B. : " A mathematical method for the investigation of inter-element effect in x-ray fluorescence analysis", *Metallurgia* Vol. 64, p. 149. 1961.
5. MEITIN C., J. : "Desarrollo de métodos de fluorescencia de rayos x radiométrica para análisis de Fe y Ni en minerales lateríticos". Tesis de Candidatura, CENIC, 1980.
6. RASBERRY, S. D.; y F. HEINRICH K.: "Calibration for interelement effects in x-ray fluorescence analysis" *Analytical Chemistry*. V. 46, p. 81, 1974.
7. RHODES, J. : "Radioisotope x-ray spectrometry. A review". *The analyst*, Vol. 91, p. 683, 1966.
8. RHODES, J. : "Techniques for minimizing interference in EDXR emission analysis"; *Practical aspects of energy dispersive x-ray emission spectrometry, proceedings of an advisory group meeting, IAEA - 216, Vienna, 1978.*
9. SCHUNEMAN, D. : "Computer techniques in EDXRF analysis", *Practical aspects of energy dispersive x-ray emission spectrometry, proceedings of an advisory group meeting, IAEA, Vienna, 1978.*