

ANALISIS MINERALOGICO CUANTITATIVO

Eric PIRARD

Université de Liège

GeomaC

“Géoressources, Géotechnologies et Matériaux de Construction »

Sart Tilman B52/3

4000 LIEGE

eric.pirard@ulg.ac.be

<http://www.ulg.ac.be/geomac>

1.- Mineralogía, minerografía aplicada y mineralogía de los procesos.

La mineralogía forma parte de las ciencias de la tierra. Es el resultado de una larga tradición naturalista que consistía en describir y sistematizar las observaciones realizadas en el seno del reino mineral. La mineralogía tiene lazos muy estrechos y a veces conflictivos con la química mineral o la física de los cuerpos sólidos.

El desarrollo más reciente en materia de instrumentación analítica o de síntesis mineral confinaron a la mineralogía tradicional dentro un rol de más en más marginal con relación a sus disciplinas hermanas. El inventario sistemático de los minerales planetarios y extra-planetarios llega a su fin y no replantea cambios en los nombres y las clasificaciones anteriores que daría vida a esta ciencia. En cambio dentro las esferas de la mineralogía, existe una disciplina que tomo un real auge desde hace una veintena de años, esta disciplina es la mineralogía aplicada y más particularmente la mineralogía de los procesos. Este auge es confirmado por la organización de muchos congresos internacionales y por el nacimiento casi simultaneo de varias sociedades científicas con objetivos convergentes. Citemos algunas: l'International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 04 a realizarse en Río de Janeiro), la Commission of Applied Mineralogy de l'International Mineralogical Association (IMA-CAM 02 organizada en Edimbourg), Applied Mineralogy 03 (organizada por Minerals Engineering en Helsinki), Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (Trondheim 2003), etc.

A fin de precisar con exactitud el campo de acción de la mineralogía aplicada, es útil de adoptar la siguiente definición:

« *Es el estudio de la naturaleza y del modo de organización de los constituyentes de toda la materia prima de origen mineral. Este estudio tiene por objeto de entender y mejorar las propiedades de su uso y las interacciones con el medio ambiente* ».

Una de las consecuencias directas de esta definición es sin duda que la mineralogía aplicada no se define que a la luz de un proceso o la utilización precisa de la materia prima. Por lo que, la composición atómica de una materia presentara un interés en los procesos que efectivamente interactúan sobre los átomos individuales e independientemente de su modo de ligazón ...que jamás es el caso!. Entonces la mineralogía aplicada se interesa a la escala de organización de la materia que es directamente responsable de la respuesta de un material al comportamiento mecánico, a la incidencia de una radiación electromagnética o aun a la inmersión dentro un medio de naturaleza diferente, etc...

En el seno de la mineralogía aplicada se puede distinguir: la mineralogía del medio ambiente, la mineralogía de los procesos, la mineralogía de los seres vivientes, la mineralogía de las menas, la mineralogía de los materiales de construcción (cementos, hormigón, revestimientos, etc), la mineralogía de las cerámicas y escorias (productos no metálicos cocidos), la mineralogía de los monocrystalinos a uso opto-electrónico, la gemología, etc...

La frontera con la metalografía que estudia las propiedades microscópicas de los metales, es desde este punto de vista, imperceptible y será inútil de intentar definirlo. La experiencia y la importancia del mundo metalurgista justifican a ella sola la existencia autónoma de la metalografía.

De lo que precede es claro deducir que la mineralogía aplicada se desenvuelve con una visión puramente naturalista para abordar el avenir de toda materia mineral dentro su ciclo de vida. En la práctica esto significa que la mineralogía de los procesos seguirá el avenir de una materia prima a lo largo de todo el proceso de elaboración y retomara el estudio de un producto después que este entrase en contacto con el medio ambiente natural, para el uso o el desuso que esta realizado.

2.- La noción de mineral.

La definición más general admitida por el término mineral tiene una tendencia a privilegiar una definición naturalista destinada a defender los límites de la mineralogía descriptiva, la cual nació con las primicias del pensamiento científico. Según esta descripción, la síntesis natural, la estructura cristalina y la estequiométrica son criterios de apreciación esenciales:

« Un mineral es un sólido homogéneo formado en un medio ambiente natural y presenta una organización atómica de alto nivel como también una composición química definida (pero generalmente no fija). Esta formado generalmente por procesos inorgánicos. »

Lejos de los debates estériles que sostienen los cenáculos de la sistemática de los minerales, es importante de considerar dentro una perspectiva industrial una definición mucho más basta de la idea de mineral. Claramente, esta definición más larga, debe permitir de formalizar una escala de caracterización de las materias minerales que no sea aquella de la especie atómica grandemente abordada por las técnicas de química analítica ni aquella de la roca o del material que es propia a la geología y a la ciencia de los materiales.

Proposición para una definición más basta de un « mineral»

“En mineralogía aplicada, la noción de mineral corresponde aquella de una entidad homogénea por deferencia a las fuerzas físicas o agresividades químicas aplicadas a la materia. La noción de homogeneidad implica necesariamente la determinación de una escala de investigación en la cual el orden de grandeza es fijada con referencia a las exigencias del proceso o de la utilización a proporcionar”.

3.- Técnicas de identificación de minerales

Según la definición adoptada en las líneas precedentes, toda técnica capas de identificar las propiedades físicas o químicas de la materia a la escala macro-, micro-, o nanoscopica presentara un interés real por el desarrollo de una verdadera mineralogía analítica aplicada, capas de competir en delicadeza y en eficacia a la química analítica.

La diversidad de captores disponibles hoy en día permite en considerar el análisis directo o indirecto de un gran número de propiedades de la materia. Dentro la perspectiva de una

utilización automática y cuantitativa, es interesante de hacer un breve inventario de las técnicas y las propiedades que ellas mensuran.

3.1.- Técnicas tradicionales

Bien que ellas sean todavía sistemáticamente enseñadas dentro los cursos de iniciación a la mineralogía, sus métodos no presentan ningún interés dentro la perspectiva del control de calidad en una instalación industrial. Solo, un geólogo de terreno, desprovisto de toda instrumentación, puede eventualmente recurrir a estas técnicas. Recordemos: la morfología externa, el brillo , el color, la dureza relativa en comparación al vidrio, etc.; son entre otras propiedades del mineral observables a simple vista (escala mm – dm).

3.2.- Técnicas Químicas

Ninguna empresa ignora los potenciales reales de los métodos químicos para el control rápido y preciso de las fracciones ponderadas de los principales elementos.

A pesar de las dificultades de puesta en obra, muchos autores se interesaron muy de cerca en el problema de la cinética de las relaciones químicas para con ello estimar las informaciones acerca de la naturaleza mineralógica (molecular). El mejor ejemplo es aquel optado por la sociedad Outokumpu que para refinar sus análisis en los minerales de Cu-Ni, desarrollo un software de simulación destinado a establecer una composición mineralógica en base a principales sulfuros presentes en la mineralización (Lamberg, 1997).

3.3.- Técnicas Mecánicas

Sobre este término, se puede juntar el conjunto de técnicas que utilizan la superficie del mineral para la toma de mensuras de resistencia.

3.3.1.- Dureza y resistencia a la abrasión

La mensura de la dureza (macro – micro – nanodureza) es la técnica más común y ampliamente desarrollada en metalurgia y en la ciencia de los materiales. La microdurometría reside en realizar una marca por medio de un esfuerzo estático de una punta adiamantada cargada de un peso del orden de 10 a 300 g. La longitud de la huella, proporciona por lectura óptica una indicación de la resistencia al aplastamiento del material (MH: Vickers Micro Hardness). Otras técnicas del mismo género son destinadas a mensurar una resistencia a la abrasión por medio de ensayos de rayas (microstratch o nanoscratch). Estas técnicas son corrientemente utilizadas en tribología y junto a las mensuras de la dureza tienen el defecto de ser destructivas.

3.3.2.- Microscopia a sonda local

En el curso de los últimos años las mensuras físicas de superficie han sido objeto de numerosos avances tecnológicos sobre el nombre general de «microscopio a sondeo local». La técnica más conocida es aquella de la microscopia a fuerza atómica (AFM) y sus diferentes derivados: tapping mode AFM, lateral force microscopy, electro-magnetic microscopy, thermal microscopy, etc. El interés general por estas técnicas es sobre todo ligado a la miniaturización de las sondas, las puntas de contacto llegan a alcanzar un espesor del orden de algunos átomos de tungsteno. Características que suscitaron numerosas aplicaciones en la física de sólidos. Sin embargo y paradójicamente, las técnicas deben proporcionar una información de muy alta resolución (nanométrica), para

verdaderamente interesan a la mineralogía aplicada y en particular a la mineralogía de los procesos metalúrgicos.

Existe sin duda mucho campo a desarrollar, en especial una técnica capaz de proporcionar rápidamente y de manera no destructiva una medida física / mecánica de una superficie y del orden de 10 µm. Este tipo de instrumentos existen, pero generalmente son utilizados para determinar la micro-topografía de una superficie (Microscopio mecánico de Barrido o Surfómetro 3D).

La respuesta de la acústica a las peticiones, hicieron que esta rama de la física desarrolle un cierto número de técnicas (Ej., micro acústica), no obstante la complejidad de esta microgeofísica de los materiales, hacen sin duda prematuro de considerar como una técnica analítica al mismo título que las otras

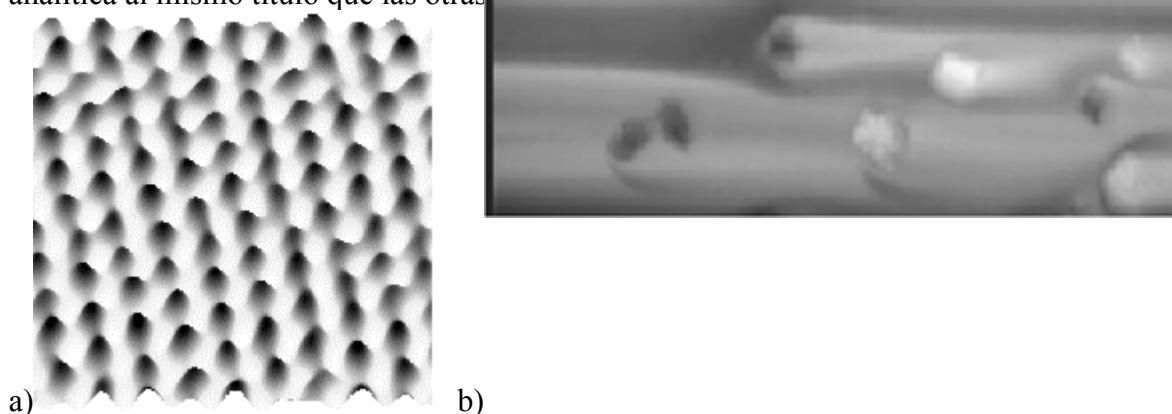


Figura 1 (a) Imagen de los átomos dentro una biotita obtenida par microscopia STM.

(b) Imagen surfométrica de una sierra adiamantada obtenida por barrido de una punta de zafiro.

3.4.- Técnicas que explotan la interacción radiación - materia

Sobre este término genérico, es posible de reagrupar un gran número de técnicas y en particular a las técnicas microscópicas o micro-espectrométricas, que ofrecen probablemente las más grandes perspectivas de desarrollo en el futuro.

Generalmente, después de que una radiación interacciona con la superficie puede existir: una absorción, reflexión, transmisión, difracción y eventualmente una re-emisión secundaria (generalmente con menos energía). La distribuciónpectral o energética de la radiación observada es una característica de la naturaleza de la superficie, desgraciadamente se puede afirmar que no existe siempre un vínculo biunívoco entre el mineral y el espectro. Precisamente, más una radiación es de corta longitud de onda más la luz será capaz de interactuar con las estructuras finas a la escala molecular o atómica.

Inventariando la radiación de la fuente de la menor energía hacia la más energética, podemos mencionar las siguientes técnicas:

3.4.1.- La (micro) espectrofotometría INFRAROJA

Cuando la radiación infrarroja toca la superficie de un mineral ella puede ser parcialmente absorbida (o reflejada). Esta absorción se realizará en las longitudes de onda en las cuales las moléculas constitutivas del material entran en vibración. Entre las absorciones más características figuran las ligazones C-N, C=O, O-H, etc.

Esto explica porque la espectroscopía IR es grandemente desarrollada dentro el control de substancias orgánicas y dentro el análisis de compuestos minerales como los hidróxidos, carbonatos, boratos, halogenuros, etc.

La utilización de la óptica transparente en IR ha permitido el desarrollo de microscopios IR, los cuales pueden focalizar los haces de luz sobre superficies de algunas decenas de μm de diámetro. El interés mayor de la espectrometría IR en mineralogía reside sobre todo en su utilización dentro la teledetección, prospección minera (Ramanaidou, 1995) y el control de procesos (Wickert, 1995). Dentro de estos últimos casos, la mayor parte de los autores utilizan herramientas de desmezcla espectral para cuantificar las proporciones de minerales dentro de mezclas binarias (hematina / goetita, yeso / bohemita).

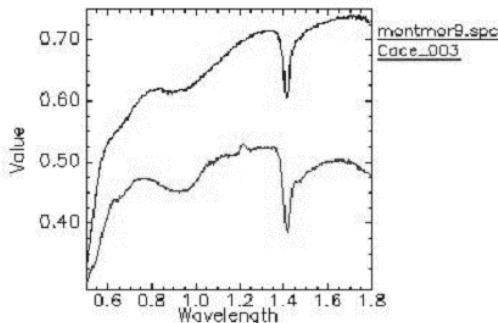


Figura 2 Espectro IR en reflexión difusa de una muestra de suelo comparada al espectro teórico de una montmorillonite

3.4.2.- La (micro) espectrofotometría VISIBLE

La interacción de un mineral con la luz visible (400 nm - 700 nm) da lugar a la observación de las características de la reflexión especular o de la transmisión. De uno o de otro modo en teoría se puede determinar los índices de refracción (n_i) y de absorción (K_i), que son características intrínsecas de las substancias cristalinas. Estas propiedades (n, K) no solamente están en función de la longitud de la luz, así también de la orientación de la red cristalina con relación al plano de polarización de la luz incidente.

En la práctica, la observación con luz visible (blanca) transmitida o reflejada es una técnica extremadamente extendida, ya que ella permite una observación visual directa de la superficie sin recurrir a un detector. Los metales, sulfuros y óxidos que tienen índices de absorción relativamente elevada; por esto reflejan más del 5% de la luz incidente, son examinados con luz reflejada (microscopio metalográfico) después de un pulido de la superficie. Los carbonatos, silicatos, fosfatos, hidróxidos, etc., que son menos absorbentes son observados en luz transmitida (microscopio petrográfico) después de la preparación de una sección delgada (lo más corriente 30 μm).

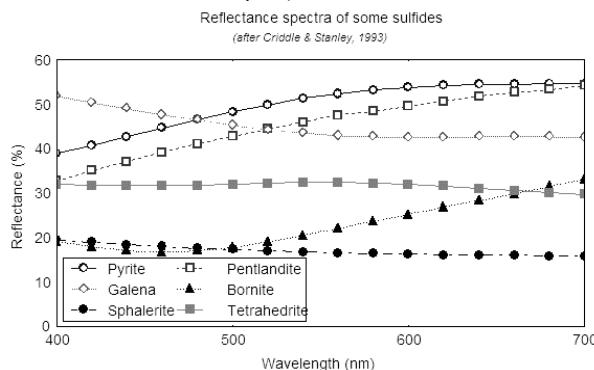


Figura 3 Espectro de reflexión especular dentro el visible de algunos sulfuros importantes (después de Criddle y Stanley, 1993)

Las propiedades ópticas de los minerales opacos han sido compiladas y cuantificadas en forma de curvas de reflexión (Criddle y Stanley, 1993). Estas curvas están en función de n, K, del medio de inmersión y de la orientación de la red cristalina. Ellas proporcionan una base rigurosa para la identificación de minerales en luz reflejada. Las propiedades ópticas de los minerales translúcidos igualmente son documentadas en forma de valores de color, índices de refracción, etc., no obstante la obtención de estos datos supone una serie de manipulaciones microscópicas poco automatizados.

La gran difusión de captores fotosensibles (cámaras video con detectores CCD-Si) es el origen al entusiasmo por un archivado numérico de las imágenes resultantes de la microscopía óptica y explica también las numerosas tentativas de análisis automático de tales imágenes, a veces sin mucho rigor instrumental.

3.4.3.- La (micro) espectrofotometría RAMAN

En margen de la reflexión / absorción clásica, existe un fenómeno de pérdida o de ganancia de energía dentro las longitudes de onda que son desplazadas, las cuales tienen una grandeza característica en relación a la luz incidente, efecto Raman. El montaje de un microscopio utilizando una fuente monocromática poderosa (láser), equipado por detectores muy sensibles y por un sistema de difracción capaz de eliminar la intensidad de luz reflejada, permita el registro de un espectro Raman. Este último es independiente de la longitud de onda incidente y caracteriza a las frecuencias de vibración de las moléculas. La espectrometría Raman es corrientemente utilizada como un complemento a la espectrometría IR sobre los materiales orgánicos o agro-alimentarios. La técnica es subestimada en la mineralogía, a pesar que ella ofrece perspectivas interesantes dentro la discriminación de minerales polimorfos (Hope et al., 2001).

3.4.4.- La (micro) espectrofotometría ULTRAVIOLETA

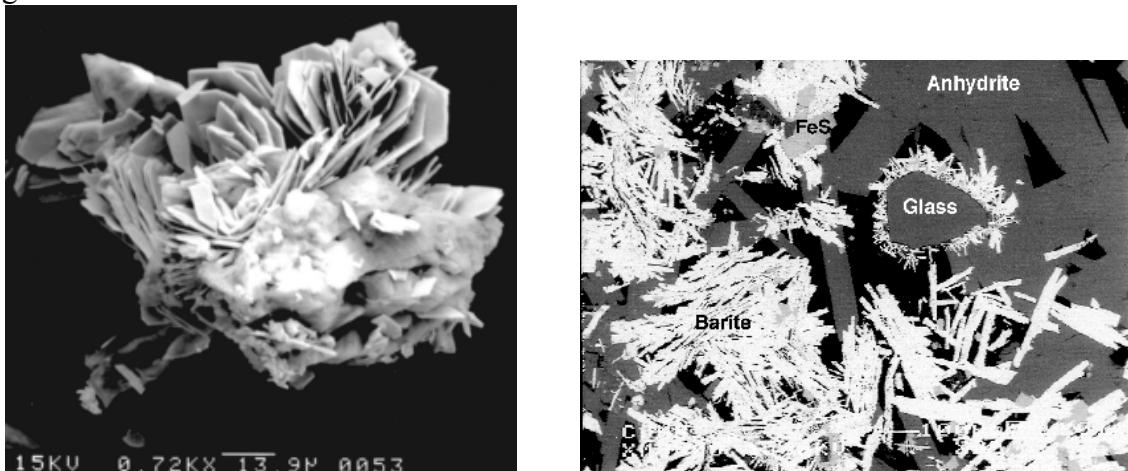
La luz ultravioleta producto de una lámpara a vapor de mercurio o de helio es suficientemente poderosa para provocar fenómenos de fluorescencia dentro el dominio visible. Ciertos minerales (autunita, scheelita,...) son bien conocidos por sus propiedades de fluorescencia, sin embargo el fenómeno es muy excepcional para prever el desarrollo a verdaderas técnicas de análisis sistemáticas, exceptuando la detección de scheelita sobre afloramientos y fragmentos de kimberlita diamantífera dentro el proceso de tratamiento.

Una aplicación corriente de la microscopía ultravioleta en la mineralogía aplicada consiste en inyectar el material con una resina teñida de un pigmento fluorescente. De esta manera, las regiones fluorescentes (verde – amarillo) de la escena permiten de delimitar muy claramente las fracturas o porosidades abiertas del material. Las aplicaciones más corrientes y más convincentes son aquellas obtenidas en microscopía de hormigones.

3.4.5.- Microscopia ELECTRONICA

Los electrones arrancados a un filamento de W o LaB6 pueden ser acelerados y focalizados sobre la superficie de un material conductor gracias a la diferencia de potencial. Mediante la utilización de deflectores electro – magnéticos, este haz de electrones puede barrer de manera sistemática una superficie bidimensional. Las señales generadas en cada punto de barrido pueden ser recolectadas y ensambladas para formar una imagen (Microscopio Electrónico de Barrido - SEM, Microscopio Electrónico de Transmisión - TEM).

Utilizando las tensiones de aceleración del orden de 5 a 50 KeV, es posible de observar las siguientes señales:



**Figura 4 Imagen de cristales de baritina en electrones secundarios.
Los mismos electrones retro difusos (blanco) en compañía de anhidrita (gris oscuro).**

Los electrones secundarios (SE). Dichos electrones son emitidos por la superficie del material en el momento del impacto de los electrones primarios. Ellos son menos energéticos que los electrones incidentes y los más significativos son aquellos emitidos en los primeros nanómetros de la superficie. Los electrones secundarios proporcionan sobre todo una información de la morfología. La intensidad será más fuerte si la superficie esta o no de cara al detector (efecto de sombra).

Los electrones retro difusos (BSE). Estos electrones se forman cuando existe una colisión con el núcleo atómico. Ellos llevan una fracción significativa de la energía del haz incidente. Esta fracción es característica del numero atómico (Z) del átomo que encuentra. La retro difusión se produce sobre la superficie del material en regiones de algunos micrones.

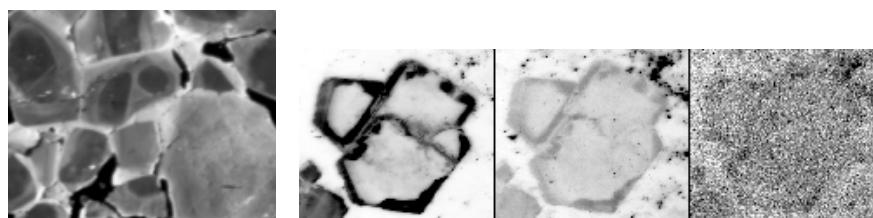


Figura 5 Imágenes de cátodo luminiscencia emitida por los cristales de apatito a diferentes longitudes de onda. Se observan las zonaciones características por las fluctuaciones de tenores de algunos ppm.

Una radiación visible (cátodo luminiscencia). En la cual la intensidad es característica de la presencia y concentración de elementos de transición, tierras raras, etc. Esta propiedad es corrientemente utilizada dentro el estudio de carbonatos para poner en evidencia mineralizaciones formadas por generaciones de fluidos de químismo diferente ($[Mn^{++}, Fe^{++}$, etc.). Otras aplicaciones fueron propuestas en la mineralogía aplicada de cerámicas, refractarios, minerales de fósforo, etc (Hagni, 1986).

Los rayos X, en la cual la energía es característica por la transición de electrones ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, ...) provocados en el seno de los átomos del material por el bombardeo de un haz electrónico primario.

3.4.6.- (micro)scopia a RAYOS X

Igual que la microscopía electrónica, un haz de rayos X suficientemente energético provoca tracciones características en el seno de las órbitas electrónicas ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha, \dots$) en la naturaleza de los átomos presentes. Esta propiedad es corrientemente utilizada en la Fluorescencia – X para obtener un análisis global de los principales átomos presentes en un volumen de algunos mm^2 en superficie por algunos micrones en profundidad. Gracias a una focalización precisa del haz, es posible de obtener una información de la mencionada composición en volúmenes más pequeños.

Otra forma de microscopía que fuertemente ha sido desarrollada en estos últimos años es la microtomografía RX. Los mejores resultados son obtenidos por una radiación muy energética y monocromática desarrollada a partir de ciclotrones (Paktunc, 2001), sin embargo los sistemas de laboratorio utilizan fuentes convencionales que permiten conseguir resoluciones prácticas de algunos $20 \mu\text{m}$, que pueden ser suficientes en problemas tales que el análisis tridimensional de la macro porosidad o la localización de masas de sulfuros dentro los carbones (VanGeet, 2001). Por lo contrario, no es todavía realista de esperar obtener una información mineralógica precisa y tridimensional dentro los materiales de densidades elevadas tal que los metales o los sulfuros.

3.4.7.- Sondas Microscópicas por HACES DE PARTICULAS

Existen hoy en día una gran diversidad de técnicas para abordar los problemas analíticos más precisos dentro los materiales, como el análisis de elementos trazas inferiores a un ppm o la diferenciación del estado de valencia de los elementos. La poca disponibilidad de estos equipos de punta (SIMS, micro-PIXE) hace que nosotros no tenemos en cuenta dentro de este trabajo, sin embargo el lector interesado puede encontrar bastante literatura sobre este sujeto (Mc Mahon y Cabri, 1998).

4.- Principios de minerografía cuantitativa

Nosotros venimos de inventariar un conjunto de técnicas analíticas que utilizan principios físicos muy complejos y que permiten de identificar la naturaleza de las fases mineralógicas que forman un material. Dentro el espíritu de desarrollar (a plazos) un método de mineralogía cuantitativa disponible dentro un laboratorio de control industrial, es indispensable de realizar una selección de los métodos existentes.

Una primera selección consiste en distinguir los métodos que crean imágenes de los métodos no generan imágenes. Por método que generan una imagen se entiende a toda técnica que recurre ya sea a un captor matricial capaz de proporcionar simultáneamente las mensuras de todos los puntos de una superficie o a un captor puntual (o lineal) que construye una imagen por desplazamiento del sistema de adquisición o de la muestra.

El ejemplo más remarcable de una técnica no crea imágenes es la difracción de RX. Este método extremadamente extendido permite la identificación de fases cristalinas por medio de un análisis de desmezcla de espectros y una cuantificación de sus proporciones relativas (Teoría de refinamiento de Rietveld), sin embargo no proporciona ninguna identificación con respecto al tamaño de los cristales o a su organización espacial.

Entre las técnicas candidatas, solo aquellas que respondan a los criterios siguientes serán tomadas en cuenta:

La técnica debe de ser capaz de ofrecer una resolución espacial mínima del orden de 1 à 10 μm permitiendo investigar superficies de dimensiones centimétricas a disímétricas.

La técnica debe de ser productiva, es decir capaz de proporcionar una imagen dentro un plazo razonable (Ej. 10 mm² por minuto).

La técnica debe necesitar una preparación mínima de la muestra y ser la más robusta posible en lo que concierne a las variaciones en la calidad de la preparación.

La técnica debe ser precisa, es decir, responder en base a principios físicos claramente identificados en función a la naturaleza de los minerales a analizar.

La técnica debe de ser sensible, es decir, capaz de discriminar el más grande número de minerales posibles. Este criterio es aplicado a todos para los minerales de primera importancia dentro el proceso industrial.

La técnica debe hacer uso de recursos que tanto por su costo y por su modalidad de puesta en marcha pueden ser disponibles en el seno de un laboratorio industrial modesto.

La técnica debe ser fácilmente automatizada, es decir, no necesitar que un mínimo de manipulaciones técnicas de la parte del operador. Ella debe de poder ser pilotada tanto a nivel de la progresión del análisis que a nivel de recolección y archivo de resultados por un sistema informático.

Siguiendo los criterios establecidos en las líneas precedentes, cuatro técnicas de imaginería pueden ser retenidas. Las cuales han dado lugar al desarrollo científico y comercial, a continuación nosotros las presentaremos brevemente.

5.- Técnicas de Mineralografía que proporcionan Imágenes.

5.1.- Imagería en electrones retrodifusos (Backscattered Electrons Imaging - BEI).

Esta forma de imaginería es proporcionada por un detector tipo Robinson, disponible en la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido. La intensidad de la respuesta en electrones retrodifusos es proporcional al numero atómico medio (\bar{Z}) de la región analizada. A titulo indicativo los valores teóricos obtenidos para algunos minerales importantes son los siguientes:

MINERAL	\bar{Z}
Pirita	20.7
Pirrotina	22.4
Calcopirita	23.5
Pentlandita	23.4 ±0.1
Esfalerita	25.4
Arsenopirita	27.25
Casiterita	41.1
Galena	73.2
Hematita	20.58
Goetita	19.2
Magnetita	21.02

La calidad del detector, el tamaño de su superficie, la velocidad del barrido del haz electrónico y su estabilidad son parámetros que tienen una gran influencia sobre el

contraste obtenido dentro la imagen final. En la práctica, la imagen aparece si las condiciones son buenas, una diferencia teórica de \bar{Z} del orden de 0.1 unidades son suficientes para permitir la discriminación entre los minerales (Lastra et al., 1998). La técnica ofrece interesantes perspectivas para el reconocimiento de numerosos minerales, en particular dentro la mineralización de metales de base (Cu, Pb, Zn), sin embargo no resuelve los problemas de la microscopía de minerales de hierro sedimentario (confusión magnetita / hematita) o de sulfuros de níquel (confusión calcopirita / pentlandita).

Las muestras deben ser preparadas sobre la forma de secciones pulidas. En el caso de productos granulares, es importante de intentar de evitar una gran aglomeración e impedir que ninguna segregación por densidad se produzca después de la confección. Caso contrario, existe un riesgo de que la superficie expuesta al análisis no sea representativa del material a estudiar. Los defectos del pulido, en particular los desgarramientos al mismo tiempo que los poros o las burbujas dentro la resina de preparación son factores que alteran la intensidad de los electrones y crean errores en la identificación.

5.2.- Cartografía RX en dispersión de energía (Energy Dispersion X-Ray Mapping - EDX)

Los microscopios electrónicos de barrido pueden ser equipados de detectores de Si-Li de rayos X. Estos detectores son capaces de discriminar los RX impactantes en función de su energía y por consecuencia proporcionan en algunos segundos un espectro energético de los RX. Este espectro una vez limpiado el ruido de fondo (bremstrahlung) y de otros artefactos, se puede identificar los rayos característicos de los átomos impactados por el haz electrónico ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$,...). Si el tiempo de conteo del detector es suficiente y que los rayos no muestren cabalgamientos importantes, es posible de obtener (semi-) cuantitativamente la abundancia de un elemento. Sin embargo se debe hacer notar que la región de emisión de los RX no se limita a la superficie más bien ella toma la forma de una pera que penetra algunos micrones dentro el material. Realizando un aislamiento de un rayo particular y a medida que el haz electrónico barre la superficie, es posible de construir una carta de abundancia del elemento elegido (imagen EDX).

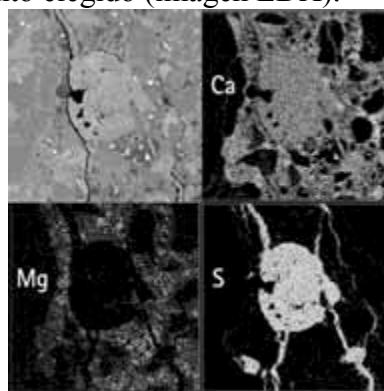


Figura 6 Cartografía elemental (EDX) de Ca, Mg y S.

Sobre los sistemas con mejores prestaciones, por ende los más costosos (QEM-SEM), cuatro captores son montados en paralelo para poder de esta manera obtener una imagen simultánea de cuatro elementos seleccionados. Recalculando una estequiométría aproximativa por cada píxel de una imagen, es posible de identificar una fase mineral y por consecuencia obtener una imagen mineralógica.

La imaginería EDX requiere la misma preparación de muestras que la BEI pero es menos sensible a los defectos de pulido. En principio ella ofrece una discriminación más precisa entre los minerales ya que esta apoya sobre una mensura de composición química. Sin embargo, existe una relación entre el tiempo de integración y la calidad del análisis. Una diferencia entre los sulfuros y óxidos será inmediata, mientras que el análisis preciso de una composición intermediaria (Ej. ilmenita – leucoxeno – rutilo) necesita más tiempo de conteo.

En razón de la existencia de una ventana de protección del captor, la detección de los elementos ligeros ($< F$) es limitada. La calidad de la cuantificación de un elemento dependerá no solamente de su numero atómico y de su concentración, sino también de la tensión de aceleración del haz y de la presencia o no de elementos o rayos vecinos.

Los sistemas que explotan el análisis EDX son implementados dentro los grandes laboratorios de investigación de la industria minera. Ellos han demostrado su capacidad dentro el análisis automático de minerales auríferos, de minerales metálicos de base o de minerales de titanio. Recientemente, ellos han hecho el objeto de aplicaciones convincentes dentro el dominio de los carbones, minerales industriales o argamasas hidráulicas. Su utilización rutinaria en la identificación de minerales de hierro es todavía limitada, en razón de las dificultades de discriminación entre las fases concernientes.

5.3.- Imaginería multiespectral en luz reflejada

Paradójicamente la imaginería en microscopía óptica reflejada es aquella que menos ha sido el objeto de un desarrollo comercial. La abundancia de sistemas de imaginería video a bajo precio adaptables sobre un microscopio standard y acoplados a softwares gratuitos, han hecho que pocas sociedades proporcionen soluciones integras. Las más serias proporcionan soluciones basadas en cámaras 3CCD color de alta resolución.

Ahora bien, las respuestas espectrales de los minerales opacos demuestran que el color en el sentido de la percepción visual humana no será jamás un criterio suficiente de identificación. Esta insuficiencia estimula a desarrollar un sistema de imaginería multiespectral, es decir capaz de tomar simultáneamente o secuencialmente una serie de imágenes de una misma escena a longitudes de onda diferentes (Pirard, 2003). A termino, un tal sistema puede ser completado por un modo de imaginería multiradial, es decir capaz de adquirir una misma escena sobre condiciones de polarización variables de la luz incidente o reflejada. La preparación de las muestras debe ser objeto de un esmero particular ya que toda alteración en el pulido de la superficie perturbara la respuesta espectral. Los principios evocados para la imaginería BEI son aplicados también en este método.

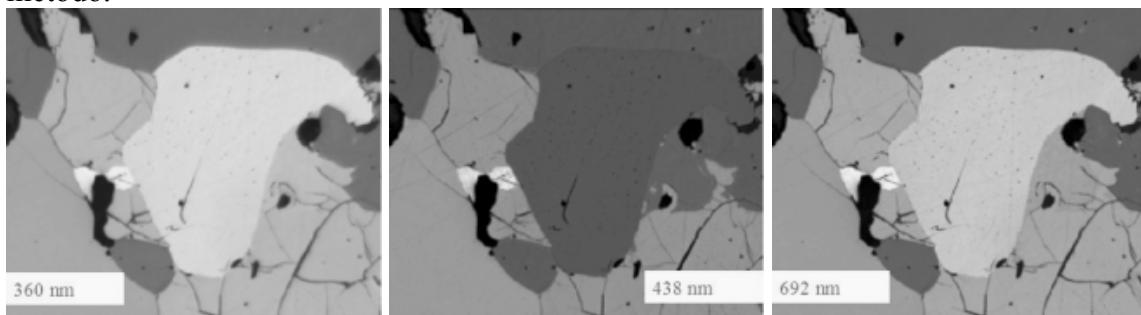


Figura 7 Imágenes en luz reflejada de la mineralización de Kipushi a 360 nm - 438 nm y 692 nm.

En la práctica, la imaginería multiespectral ha demostrado su superioridad sobre las imágenes a color de regiones idénticas. Igualmente ella ha abierto las posibilidades para la discriminación automática entre minerales confusos en BEI como es el caso de la calcopirita y pentlandita. A pesar que la fineza de algunas texturas o la variación de la firma espectral con la orientación cristalina (bireflectancia, pleocroismo) continúan siendo fuentes de confusión que justifican investigaciones suplementarias.

Otros inconvenientes de la imaginería a luz reflejada son : la limitación para la identificación de minerales de baja reflexión y la discriminación entre los minerales de ganga y la resina protectora que puede ser una fuente de problemas, las cuales no son encontradas en BEI o EDX.

5.4.- Principios de adquisición de imágenes en fluorescencia RX.

Recientemente el desarrollo significativo dentro la automatización y la focalización de la fluorescencia RX, ha permitido el desarrollo de sistemas de adquisición de imágenes en fluorescencia RX. La técnica se basa fundamentalmente en que un haz de RX es focalizado ($50 \mu\text{m}$) en la superficie de la muestra. El cual puede ser desplazado según dos direcciones ortogonales, permitiendo de esta manera la construcción de una imagen de algunos cm^2 (máx. $20\text{cm} \times 30\text{cm}$). La fluorescencia inducida por el haz es captada por un detector Si-Li en un tiempo de duración del orden de 5 segundos, lo que permite cuantificar los elementos mayores comprendidos entre Na y U.

De esta manera se constituye una cartografía elemental, que combinadas por operaciones lógicas pueden conducir a la identificación de minerales mayores. La preparación de las muestras es reducida a un pulido tosco de la superficie.

Este tipo de sistema puede ser útil en el análisis de mineralizaciones a escala mesoscópica (Ej., testigos). El tiempo de adquisición de una imagen suficientemente detallada no obstante queda un serio handicap (Rammler et al., 2002).

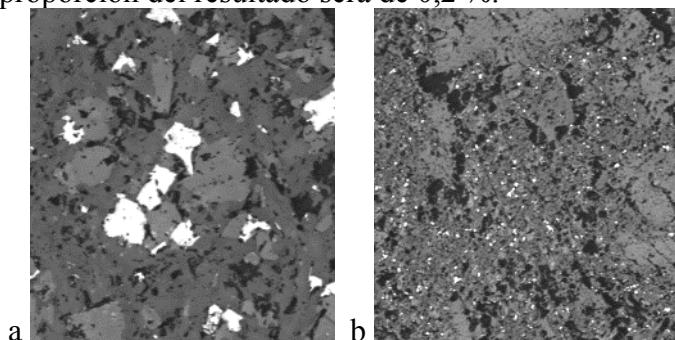
6.- Principios generales del análisis de imágenes

El análisis de imágenes propiamente dicho es la operación de mensura del contenido de una imagen. Esta estimación puede ser realizada ya sea sobre propiedades de intensidad, de color medio o sobre propiedades puramente geométricas como la superficie, el perímetro o la forma de un objeto delimitado dentro la imagen. Es falso de creer que tales mensuras son inequívocas, el carácter discreto (digitalizado) de una imagen numérica levanta problemas algorítmicos y geométricos muy específicos.

El análisis de imágenes también debe de inscribirse dentro un enfoque de un análisis estadístico; problema siempre olvidado. La imagen como tal no es que una ínfima parte del producto a caracterizar. Ella es comúnmente tomada al azar, dentro una muestra que ella misma resulta de un complejo protocolo de muestreo. A esto se debe adjuntar, que la mencionada imagen es una representación bidimensional de un objeto que posee propiedades tridimensionales. Por todas esas razones, el análisis de imágenes entra en relación muy estrecha con la geoestadística y la stereología. Con la geoestadística en lo que concierne al análisis y la estimación de datos con referencia espacial. Con la stereología, que es la disciplina que tiene por objeto de estimar las propiedades a $N+1$ dimensión a partir de mensuras realizadas dentro el espacio a N dimensiones.

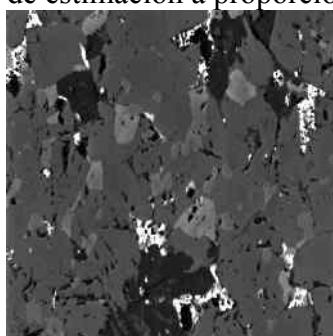
6.1.- Análisis modal global

Entre las aplicaciones más corrientes del análisis de imágenes figura la mensura de las proporciones en superficie que ocupan los diferentes componentes de la escena. Sin recurrir a conceptos estadísticos complejos, es posible demostrar que la proporción en superficie puede ser estimada (sin sesgo) contando los píxeles correspondientes a cada dominio mineral. Así, la figura 8 que presenta los cristales de magnetita dentro una roca, muestra que después del conteo de los píxeles que sobrepasan el umbral de intensidad de 184, la proporción en superficie de la magnetita es de 6,9 %. Esta estimación conlleva a la reflexión, de una parte ella está en función del aumento utilizado y de otra parte se trata de una estimación en base a una sección bidimensional. Si se repite la misma mensura con un aumento medio, la proporción del resultado será de 0,2 %.



**Figura 8 Magnetita dentro una roca a un aumento de 200 x (a) : el tenor es de 6,9 %
La misma microfotografía tomada a un aumento de 25x (b) : el tenor es de 0,2 %**

Esta dependencia del tenor en función de la escala de observación es un problema clásico en geoestadística. En la práctica no es conveniente de integrar dentro un mismo cálculo estadístico mensuras efectuadas a escalas significativamente diferentes en productos heterogéneos. En lo que concierne al problema de estimación de las proporciones volumétricas, felizmente ellas son más simples a considerar, ya que el primer principio de la stereología demuestra que la proporción de píxeles dentro la imagen es un estimador no sesgado de la proporción volumétrica a condición que la sección sea realizada al azar. Difícilmente se puede prejuzgar el carácter aleatorio de una sección efectuada sobre un material desconocido, pero se puede disponer de un número suficiente de imágenes obtenidas en un número considerable de secciones diferentes, para de esta manera reducir el error de estimación a proporciones razonables.



<i>Análisis Modal</i>	(% vol)
<i>Fayalita</i>	71 %
<i>Wüstita</i>	11 %
<i>Vidrio</i>	8 %
<i>Hercynita</i>	5 %
<i>Pirrotina</i>	3.15 %
<i>Sulfuros Cu</i>	0.85 %

**Figura 9 Escoria cuprífera otomana y su análisis modal
obtenido por una serie de análisis de imágenes en luz reflejada .**

La figura 9 ilustra la aplicación del análisis modal en el estudio de una escoria de la época Otomana. Los resultados obtenidos en cincuenta imágenes demuestran que sin ninguna corrección, la estimación de las proporciones modales de los minerales corresponde a los tenores de los elementos mayores obtenidos por un análisis químico. La validación supone bien entendido, convertir las proporciones volumétricas en proporciones ponderadas adoptando una masa volumétrica standard por cada mineral(Pirard, 1991).

6.2.- Análisis modal local (análisis de liberación).

Antes que de interesarse a las propiedades globales de una imagen, el análisis puede realizarse en regiones individuales, delimitadas dentro la imagen. De esta manera y transponiendo el principio del análisis modal global a la escala de un grano se accederá al calculo de las tasas de liberación.

Esta información es muy valiosa dentro la dirección de un circuito de tratamiento de minerales, ya que ella permite estimar la calidad de la molienda y llegado el caso de explicar la presencia de minerales valorizados dentro los desechos de flotación, de separación gravimétrica y/o magnética, etc.

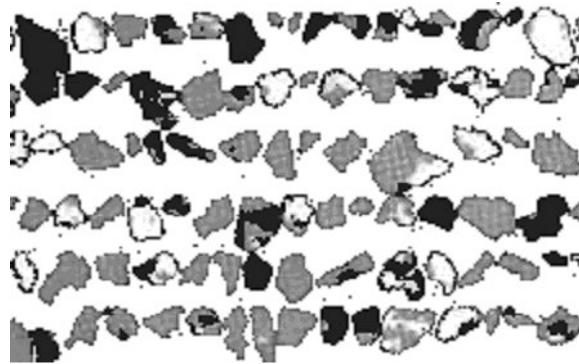
Dado que el análisis de la liberación es un problema stereológico sesgado, es preferible de limitar los errores analizando fracciones granulométricas restringidas. En el seno de cada fracción granulométrica se calcula la proporción volumétrica (o ponderada) de los minerales que forman una misma partícula. Si se considera el caso simple de una mineralización binaria, los resultados pueden ser tabulados sobre la forma de porcentajes (en numero) de granos que constituyen cada clase de liberación. La mayoría de los autores reagrupan las clases de liberación en deciles (0-10, 10-20, 20-30, etc.). Todo mineral puede ser categorizado como binario ya que el análisis conduce a una distinción entre las especies minerales valorizables / especies minerales de la ganga. Un análisis más detallado consistirá en realizar tablas de liberación, considerando todos los conjuntos binarios – ternarios – o más... disponibles en el seno de una partícula. La tabla 1 muestra una parte de los resultados obtenidos sobre un circuito de flotación de una mina en Indonesia (Lastra et al., 1998).

Tabla 1 Resultados de liberación calcopirita / no-calcopirita obtenidos para una fracción 50-75 µm que representan el 15.77 % de las partículas del concentrado de flotación (Lastra et al.).

	<10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
50µm-75µm	0.12	0.2	0.38	0.65	0.76	1.30	3.02	4.29	3.65	1.40	15.77%

Tabla 2 Un análisis mineralógico más detallado indica que entre las partículas la calcopirita constituye un 50-60 % y que forman el 10% del total de partículas mixtas, la mayoría están asociadas a sulfuros de cobre (SCu) (Lastra et al., 1998)

	50%-60%
Cp-G	1.16
Cp-Py	0.54
Cp-SCu	7.94
Cp-M	0.36
	10%



**Figura 10 Partículas analizadas por el sistema QEM-SEM,
el cual permite visualizar las tasas de liberación.**

El análisis de liberación es clásicamente reducido a una fracción ponderada de minerales. Sin embargo, el análisis de imágenes puede ir más lejos y permite distinguir las diferentes texturas de inclusión. Este procedimiento se puede realizar mediante el cálculo de las proporciones de minerales que forman el contorno exterior de una partícula o también por el cálculo del perímetro común entre dos especies minerales dadas.

6.3.- Análisis Individual

Si los granos están bien delimitados, es posible de acceder a mensuras geométricas extremadamente precisas como el área o todavía mejor el diámetro. Estas medidas pueden ser reagrupadas en histogramas y dar lugar a la estimación de curvas granulométricas o morfométricas.

La definición de las clases de un histograma es determinada libremente por el usuario y generalmente es dictado por las prácticas más corriente en esta materia. En granulometría algunos prefieren utilizar las progresiones aritméticas (175-250-325-...), otros las progresiones geométricas (175-250-350-...), etc. Sin embargo aparte de elegir la malla virtual es importante de concebir que el análisis de imágenes permite de presentar los resultados en número o en mensura. Dicho de otro modo, es posible de contar el número de partículas presentes dentro de una gama dimensional dada o lo contrario de mensurar esta fracción en área (volumen o peso). La interpretación de los resultados puede ser fundamentalmente diferente.

El análisis granulométrico a partir de imágenes bidimensionales ha sido el objeto de numerosas investigaciones stereológicas a fin de establecer factores correctivos. La solución matemática depende de la geometría de la partícula y solo puede ser correctamente calculadas a partir de las esferas (Exner, 1972). Considerando que las esferas perfectas no existen, es indispensable utilizar una calibración empírica. El conocimiento de la partícula más grande existente dentro el producto es una información esencial.

Repetiendo las mensuras del diámetro según una serie de direcciones, se puede determinar fácilmente el alargamiento aparente de las partículas. A pesar de los problemas que suscita en stereología de llevar estas medidas a tazas de aplastamiento y de alargamiento en 3-D, la información sesgada puede proporcionar un conocimiento suplementario del material. Entre los ejemplos más convincentes figura la caracterización de un producto sometido a lixiviación. La medida del alargamiento aparente puede explicar la diferencia del comportamiento de algunos minerales con relación al shrinking core que supone una forma

esférica. Por ultimo, gracias a la existencia de algunos algoritmos rigurosos es eventualmente posible de abordar el análisis de la rugosidad o de la cristalización de las partículas, que puede convertirse en una herramienta dentro la predicción del comportamiento matemático de un material granular o dentro la suspensión del proceso de cristalización.

7.- Perspectivas y Conclusiones

La demanda industrial en materia de análisis mineralógico cuantitativo ha abierto una basta cantera para el desarrollo tecnológico. Resta sin embargo un largo camino a recorrer para el reconocimiento de estas herramientas y su validación dentro de condiciones industriales. Actualmente los métodos con mejores prestaciones necesitan investigaciones costosas y una formación adicional de alto nivel profesional. Se puede pensar que el nacimiento de nuevos captores proporcionara una simplificación y una gran difusión de las tecnologías indispensables.

El conocimiento de los minerales y de los materiales beneficiaria grandemente la caracterización de la materia que complementa de este modo la química analítica y ofrece una percepción “proceso orientado” del material a analizar.

Es importante de considerar que no es el análisis de imágenes como tal la que ofrece una mejor solución a los problemas, mas bien la investigación de una perfecta adecuación entre la adquisición de la imagen, su tratamiento y su análisis.

8.- Referencias

- Lamberg P., 1997, GalMinx – Software for mineralogical analysis from dissolution kinetics, Outokumpu Oy.
- Ramanaidou E., 1995, Application of field spectrometry to the characterisation of iron oxides : hematite and goethite, *in Proc. Int. Congress for Applied Mineralogy, Warsaw*.
- Wickert L., 1995, Quantitative Phase Analysis of Bauxites, *in Proc. Int. Congress for Applied Mineralogy, Warsaw*.
- Criddle A.J. y Stanley C.J., 1993, Quantitative Data File for Ore Minerals, 3rd Ed., Chapman & Hall, London, UK, 635 pp.
- Hope G., Woods R. Y Munce C., 2001, Raman microprobe mineral identification, *Minerals Engineering, Vol.14, n°12*.
- Hagni R., 1986, Process Mineralogy VI (Editor), TMS-AIME.
- Paktunc D., 2001, Synchrotron based 3-D microtomographic imaging of synthetic particles for stereological corrections of liberation measurements and modal analysis, *Proc. 4th UBC-Mc Gill Symp. Fundamentals of Mineral Processing*.
- Van Geet M., Swennen R. y Wevers M., 2001, Towards 3-D petrography : application of microfocus computer tomography in geological science, *Computers and Geosciences, V.27, N°9*.
- Mc Mahon G. y Cabri L.J., 1998, The SIMS technique in ore mineralogy, *in Modern approaches to ore and environmental mineralogy, Cabri L.J. and Vaughan D.J. eds, Mineralogical Association of Canada - Short Course Series – V.27, Ottawa*.
- Lastra R., Petruk W. y Wilson J., 1998, Image analysis techniques and applications to mineral processing, *in Modern approaches to ore and environmental mineralogy, Cabri L.J. and Vaughan D.J. eds, Mineralogical Association of Canada - Short Course Series – V.27, Ottawa*.
- Pirard E., 2003, Multispectral imaging of ore minerals in optical microscopy, *Mineralogical Magazine (sub.)*
- Rammlmair D., Reinhardt L. y Kleinmann A., 2002, High resolution EDXRF-scanning deciphering seasonal variation in laminated marine and varved lacustrine sediments *in Proc. Int. Min. Assoc. Congress Edinburgh 2002*.
- Pirard E., 1991, Quantitative mineralogical analysis of Cu and Co distribution in historical slags from Kûre (Turkey), *Can. Inst. Min. Bull., V.84, 946*.
- Exner, 1972, Analysis of grain and particle-size distributions in metallic materials, *Int. Metal. Rev., v.17, pp. 25-42.*