

# Empleo de la Fluorescencia de rayos X para la caracterización geoquímica de rocas



Ministerio de  
Economía

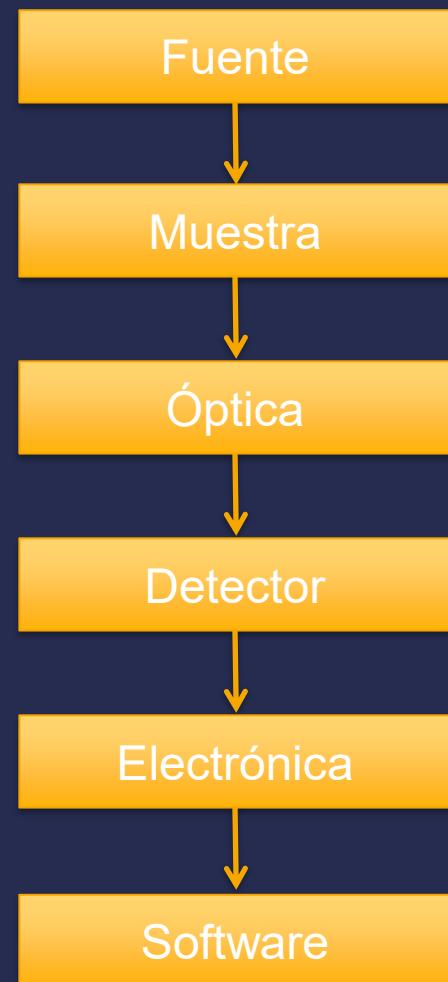
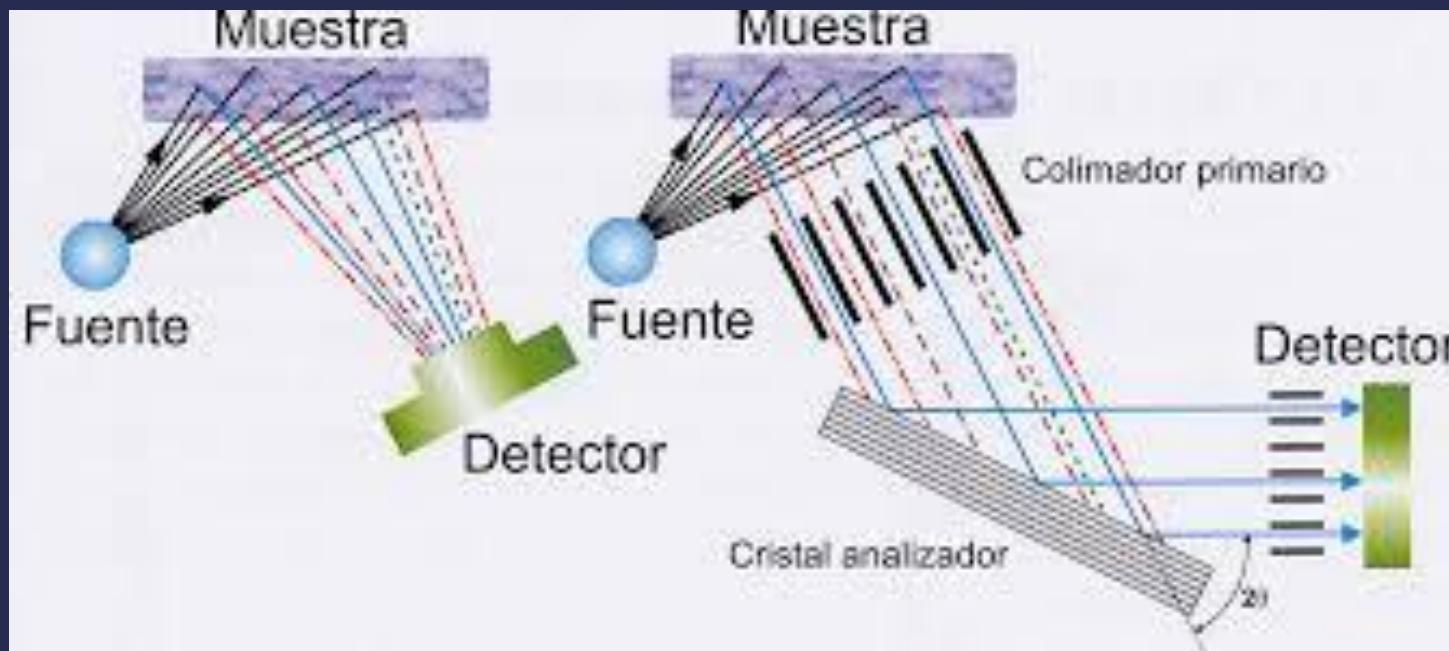
Secretaría de  
Minería

## ¿Qué es FRX?

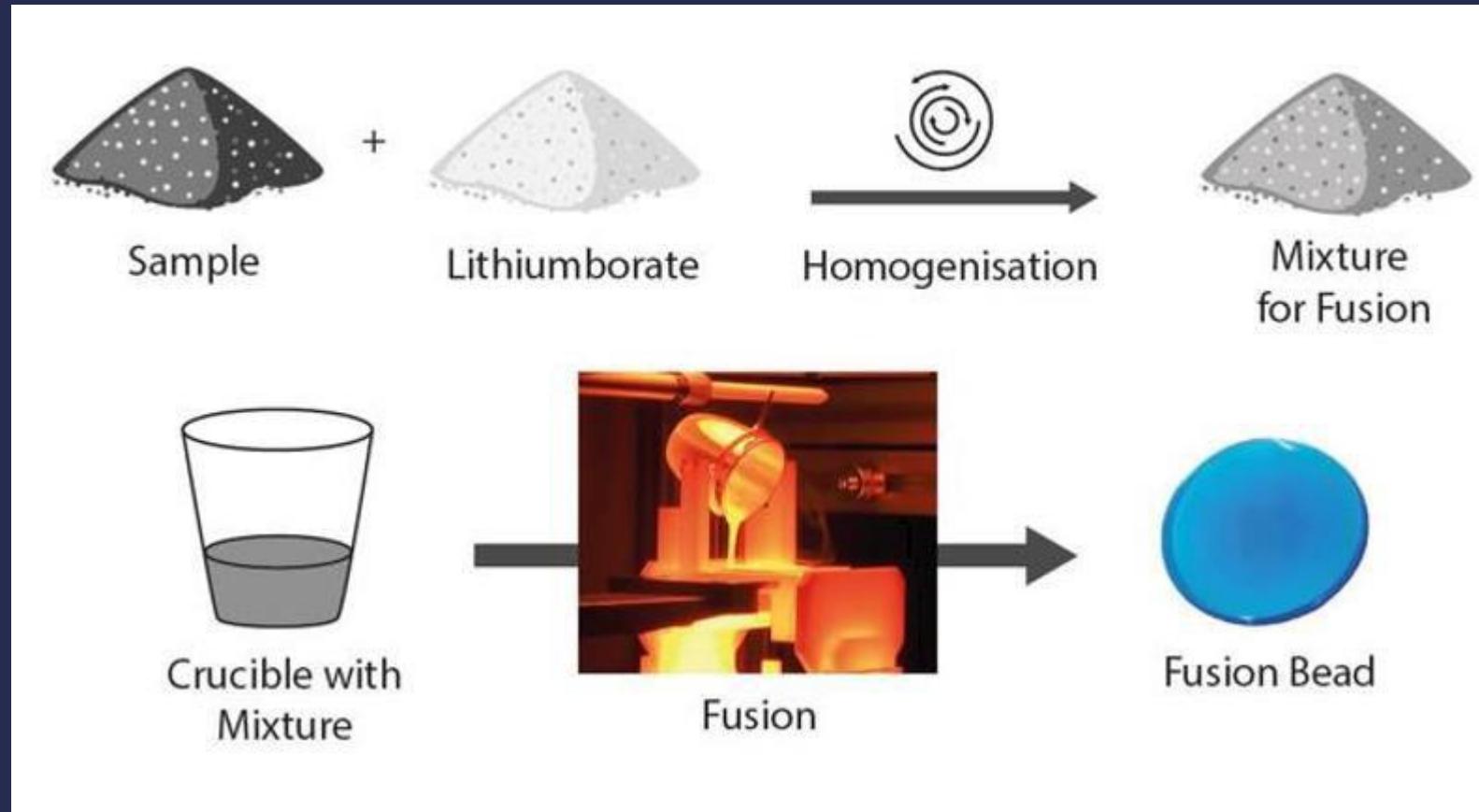
- ▶ La espectrometría de FRX es una técnica rápida, exacta, no destructiva y usualmente requiere un método de preparación de muestra mínimo.
- ▶ El campo de aplicación es muy amplio. En particular es muy importante su uso en geología, minería, ambiental y desechos.
- ▶ Los sistemas de espectrometría son clasificados en dos grupos:
  - ▶ Dispersión por longitud de onda (WD-XRF por sus siglas en inglés)
  - ▶ Energía Dispersiva (ED-XRF por sus siglas en inglés)
  - ▶ Existen otros tipos de configuraciones que pueden ser clasificados en los grupos anteriores ( RT-XRF, equipos portátiles, otros)

## Espectrómetro de fluorescencia de rayos X

- Diseño esquemático del sistema – ED-XRF vs WD-XRF



# Preparación de perla



- Aditivos empleados en la fusión:

- Desmoldantes: LiBr
- Oxidantes: LiNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

- Material del crisol y el molde

- Aleaciones de Pt/Au
- Pt/Au de grano estabilizado (ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; incrementa la vida útil y reduce la deformación (del molde)
- La superficie de la muestra es una imagen del molde; una superficie plana de la perla mejora la exactitud



# Principales Interferencias o inconvenientes en la medición

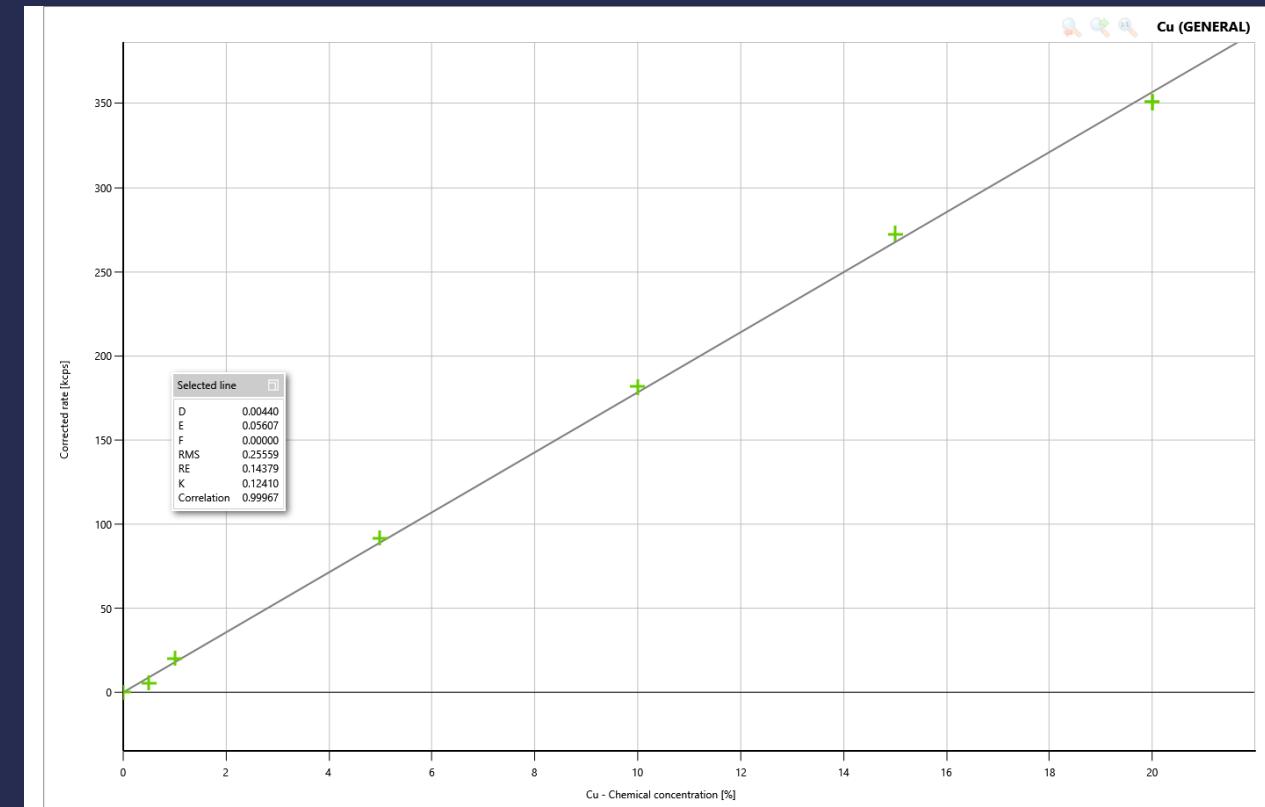
- Heterogeneidad de la muestra
- Solución: spinner
- Perlas concavas o convexas
- Solución: rehacer moldes
- Interferencias espectrales (superposición de picos)
- Solución: software
- Interferencias por efecto matriz (excitación secundaria)
- Solución: Optar por perlas frente a otras preparaciones , aumentar la dilución

# Cuantificación

Para compensar el efecto matriz las curvas de calibración deben ser realizadas empleando materiales de referencia certificados con mineralogía y composiciones similares a la muestra



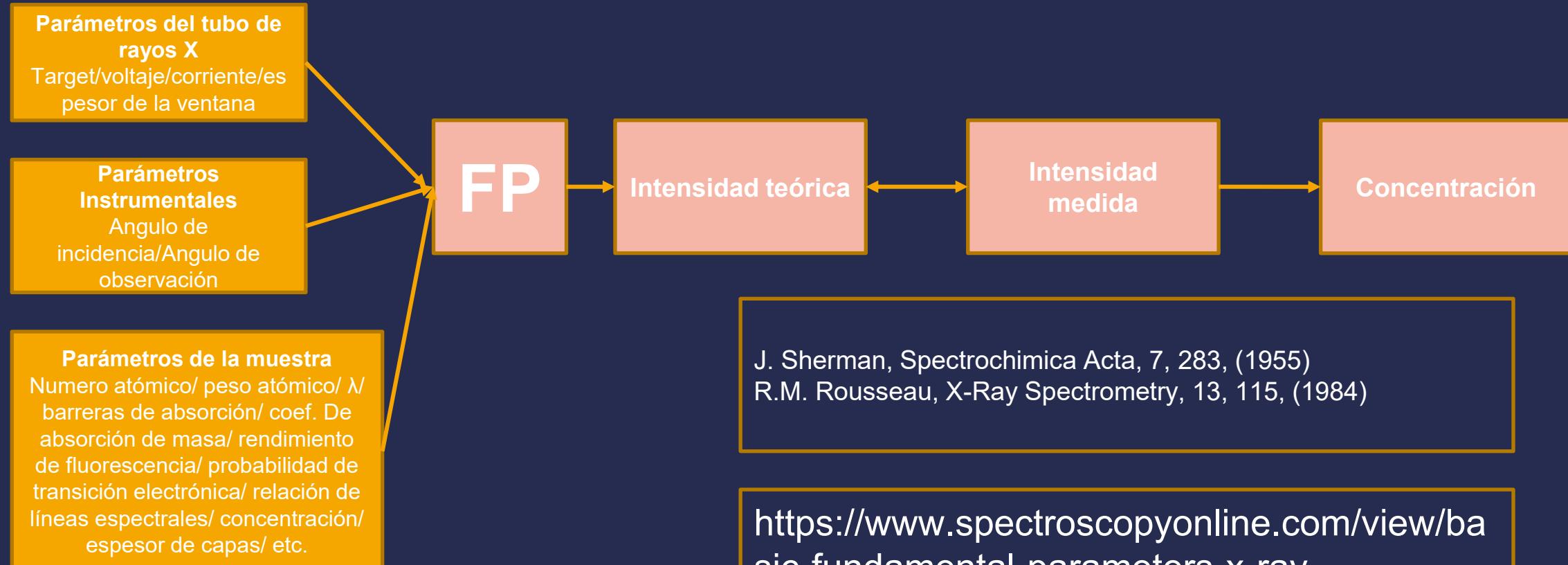
- Cuantificación de Cu en rocas de alta ley (Direct Shipping Ore)



# Cuantificación: Parámetros Fundamentales

- El método de Parámetros Fundamentales (FP) es un método de cálculo a partir de los espectros XRF medidos utilizando parámetros, como los coeficientes de absorción de rayos X, los rendimientos de fluorescencia, y el espectro incidente del tubo de rayos X. Basándose únicamente en estos parámetros físicos, las concentraciones en la muestra se pueden obtener con precisión a pesar de que los espectros XRF se ven muy afectados por los efectos de la matriz, como los efectos de absorción e intensificación (enhancement).
- El método de FP puede dar valores muy cercanos a las concentraciones reales en la muestra si el algoritmo es alimentado con la información necesaria, como por ejemplo % de humedad, % elementos no medibles por FRX, etc.
- El método de FP prescinde de estándares, es una ventaja, pues muchas veces no contamos con ellos pero al mismo tiempo hace que el método no sea “metrológicamente trazable”

# Cuantificación: Parámetros Fundamentales



# Cuantificación: ¿Cuando usar cada método?

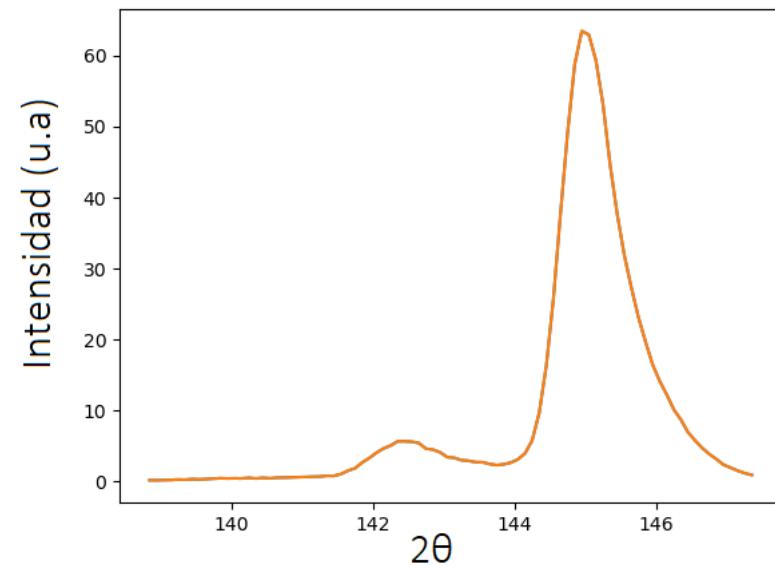
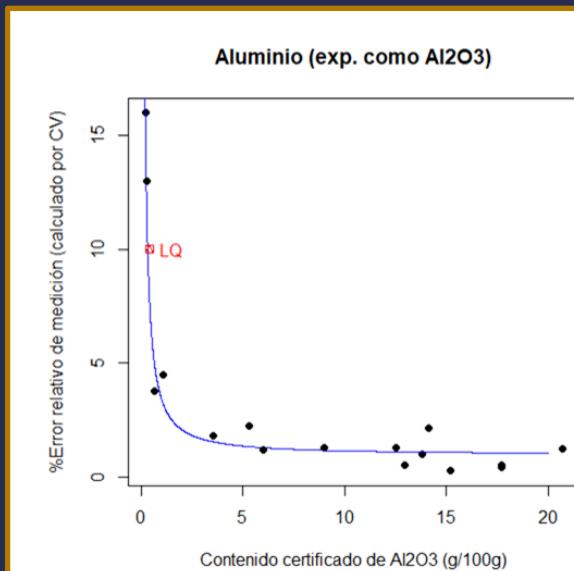
| Curvas de calibración son mejores cuando...                              | Parámetros fundamentales es mejor cuando...                          |
|--|--|
| Hay disponibilidad de estandares   | No hay disponibilidad de estandares                                  |
| Las muestras son conocidas y predecibles                                 | Las muestras no son conocidas ni predecibles                         |
| Elementos no medibles por XRF aprox 1%                                   | Elementos no medibles por XRF (o no son parte de la calibración) <1% |
| La mayoría de los elementos de interés están incluidos en la calibracion | Menor cantidad de elementos son requeridos                           |
| La trazabilidad de los resultados es critica                             |  |

# Determinación de componentes mayoritarios en rocas ígneas por FRX: Estimación de la incertidumbre por cross-validation



XIII CONGRESO ARGENTINO  
**QUÍMICA ANALÍTICA** **2025**  
 Tucumán - Argentina

| Parámetro instrumental (aluminio) | Detalle               |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Línea de emisión de fluorescencia | K $\alpha$ 1,2        |
| Energía (keV)                     | 1,49                  |
| Voltaje kV                        | 25                    |
| Corriente (mA)                    | 160                   |
| Filtro                            | Sin filtro            |
| Cristal analizador                | PE                    |
| Colimador ( $\mu$ m)              | 550                   |
| Detector                          | Proporcional de flujo |
| Ángulo ( $2\theta$ )              | 144.9884              |



| Elemento   | LQ   | LD   | Min  | Max   | Mínima incertidumbre | Máxima incertidumbre |
|--|------|------|------|-------|----------------------|----------------------|
| Aluminio (expresado como Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (g/100g) | 0.32 | 0.10 | 0.21 | 20.69 | 0.032                | 0.27                 |

| Elemento   | LQ   | LD   | Min    | Max    | Mínima incertidumbre | Máxima incertidumbre |
|--|------|------|--------|--------|----------------------|----------------------|
| Aluminio (expresado como Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (g/100g) | 0.32 | 0.10 | 0.21   | 20.69  | 0.032                | 0.27                 |
| Magnesio (expresado como MgO) (g/100g)                             | 0.07 | 0.02 | 0.082  | 42.09  | 0.007                | 0.97                 |
| Hierro (expresado como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (g/100g)   | 0.25 | 0.06 | 0.06   | 24.75  | 0.03                 | 0.59                 |
| Sodio (expresado como Na <sub>2</sub> O) (g/100g)                  | 1.50 | 0.49 | 0.008  | 7.16   | 0.15                 | 0.39                 |
| Calcio (expresado como CaO) (g/100g)                               | 0.19 | 0.64 | 0.0045 | 9.86   | 0.02                 | 0.18                 |
| Fósforo (expresado como P) (g/100g)                                | 0.08 | 0.02 | 0.003  | 0.9464 | 0.008                | 0.02                 |
| Silicio (expresado como SiO <sub>2</sub> ) (g/100g)                | N/A  | N/A  | 15.6   | 90.36  | N/A                  | 2.36                 |
| Azufre (expresado como S) (g/100g)                                 | 0.29 | 0.14 | 0.009  | 0.37   | 0.03                 | 0.22                 |
| Cloro (expresado como Cl) (g/100g)                                 | 0.03 | 0.01 | 0.002  | 0.059  | 0.003                | 0.01                 |
| Potasio (expresado como K <sub>2</sub> O) (g/100g)                 | 0.38 | 0.05 | 0.009  | 7.48   | 0.038                | 0.15                 |
| Titanio (expresado como TiO <sub>2</sub> ) (g/100g)                | 0.09 | 0.04 | 0.004  | 7.69   | 0.009                | 0.04                 |
| Cromo (expresado como Cr) (ppm)                                    | 73   | 22   | 3.6    | 22647  | 7.3                  | 1823                 |
| Manganoso (expresado como Mn) (g/100g)                             | 0.05 | 0.01 | 0.04   | 0.193  | 0.005                | 0.02                 |
| Cobre (expresado como Cu) (ppm)                                    | 24   | 8    | 4      | 47     | 2.4                  | 6                    |
| Cinc (expresado como Zn) (ppm)                                     | 50   | 15   | 20     | 150    | 5.05                 | 11                   |
| Circonio (expresado como Zr) (ppm)                                 | 153  | 49   | 29     | 517    | 15.3                 | 56                   |
| Estroncio (expresado como Sr) (ppm)                                | 30   | 10   | 2.3    | 1191   | 3.0                  | 39                   |



Muchas gracias!!