

Mineralogía II de Grado en Geología. Prácticas.

10. Introducción a la difracción de Rayos X

Nuria Sánchez-Pastor. Francisco Javier Luque del Villar.

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense.
c/ José Antonio Nováis nº 2. 28040-Madrid.
nsanchez@geo.ucm.es jluque@geo.ucm.es

Resumen: Dentro del espectro radiaciones electromagnéticas, los rayos X ocupan un pequeño intervalo de frecuencias comprendidas entre los rayos ultravioleta, en la zona de frecuencias bajas, y los rayos gamma, en la zona de más altas frecuencias. La difracción de rayos X es una poderosa herramienta para la identificación de las fases cristalinas presentes en un determinado compuesto. En esta práctica se muestra una introducción al método del polvo cristalino ideado en 1916 por P. Debye y P. Scherrer en Alemania y casi simultáneamente por A.W. Hull en los Estados Unidos.

Palabras clave: Difracción. Rayos X. Método polvo cristalino. Identificación de fases cristalinas.

INTRODUCCIÓN

Dentro del espectro radiaciones electromagnéticas, los rayos X ocupan un pequeño intervalo de frecuencias comprendidas entre los rayos ultravioleta, en la zona de frecuencias bajas, y los rayos gamma, en la zona de más altas frecuencias.

La radiación X se origina siempre que una partícula de pequeña masa y dotada de suficiente energía cinética (electrón), choca con la materia. Parte de dicha energía se emplea en la producción de rayos X debido a la perturbación que crea la colisión en el estado energético de los átomos del material.

EL MÉTODO DEL POLVO POLICRISTALINO

Este método es el único procedimiento de difracción de rayos X que permite abordar el estudio cristalográfico de especies que no se presentan o no se tienen en monocristales pero sí en agregados cristalinos. Este método consiste en la irradiación por un haz monocromático de rayos X sobre un material formado por diminutos cristales distribuidos al azar en todas las orientaciones posibles. De este modo, siempre habrá algún cristal en una posición adecuada para satisfacer la ley de Bragg (la fórmula de Bragg permite calcular la longitud de onda de los rayos a partir de la constante reticular d , o

inversamente, ésta última si se conoce la longitud de onda, y de aquí su doble aplicación al estudio de los rayos X y de la estructura de los cristales). En la técnica de monocristal, éste rota en todas las direcciones posibles y esto es lo que conseguimos al tener muchos cristales orientados al azar. Este método del polvo cristalino no presenta todas las ventajas en cuanto a análisis estructural que podemos encontrar en el método del monocristal aislado. Sin embargo, el modo en el que tiene lugar la difracción en el método del polvo tiene ciertas ventajas como:

- La facilidad de preparación de la muestra.
- Todo el registro de la difracción puede realizarse con un solo experimento.
- Proporciona una medida muy precisa de los espaciados hkl de los distintos planos reticulares.

Los diagramas de difracción de rayos X que se estudiarán en estas prácticas se han realizado mediante la técnica del polvo policristalino. En esta técnica se usan preparados de muestras molidas y tamizadas a tamaño inferior a las 53 μm . La muestra pulverizada se deposita sobre un portamuestras, evitando, en lo posible, la orientación preferente de los cristalitos.

Cada sustancia cristalina produce su propio diagrama de difracción, que es característico para esa sustancia. De esta forma, en una mezcla, cada una de las sustancias que la componen da lugar a un diagrama propio y característico. El diagrama global corresponderá al conjunto acumulado de diagramas que se habrían obtenido de cada una de las fases minerales por separado. Para la identificación de fases puede utilizarse el fichero Hanawalt o las fichas ASTM.

INTERPRETACIÓN DE LOS DIAGRAMAS

En un diagrama de difracción de rayos X los picos que aparecen corresponden a reflexiones producidas por planos reticulares que cumplen la ley de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$). Cada uno de estos planos tiene un espaciado (d) característico. Para conocer este espaciado es necesario averiguar el ángulo θ . En la escala inferior del diagrama se recoge el ángulo 2θ , por lo que puede calcularse sin dificultad el valor de d para cada efecto de difracción (pico). λ corresponde a la longitud de onda de la radiación empleada; en este caso se utiliza la radiación $\text{Cu K}\alpha$, cuya λ es de 1.54 Å.

Para la interpretación de un diagrama de rayos X se han de seguir los siguientes pasos:

1. Numerar todos los picos del diagrama, empezando por los que aparecen a ángulos más bajos.

2. Empleando las tablas de conversión, se calculan los espaciados en Å de cada efecto de difracción y se anota su valor al lado del número correspondiente al pico.
3. En la siguiente columna se indica la intensidad relativa de cada pico. Para ello, se asigna el valor 100 al pico de mayor intensidad del diagrama (la intensidad corresponde a la altura del pico en el diagrama).
4. Se busca en los ficheros un mineral cuya reflexión de intensidad 100 coincida en espaciado con la determinada en el diagrama problema. Una vez encontrado este mineral se comprueba que el resto de las reflexiones de mayor intensidad (en el fichero Hanawalt) o todas las reflexiones restantes (fichas ASTM) correspondan con las de nuestra muestra problema.

EJEMPLO DE INTERPRETACIÓN DE UN DIAGRAMA MONOMINERAL

En la figura 1 se representa el diagrama de difracción de rayos X del cinabrio. Para la interpretación de este diagrama, en primer lugar construiríamos una tabla como la que aparece en la parte superior de la figura, indicando los valores de los ángulos 2θ , espaciado en Å y señalando el pico de máxima intensidad, al que se le asigna el valor 100.

El fichero de Hanawalt (Fig. 2) recoge los ocho picos más intensos de cada mineral, ordenados según intensidad decreciente e intercambiando las posiciones de los tres picos de mayor intensidad, con el fin de reducir posibles problemas de orientación preferente de las muestras.

Estos espaciados están tabulados en intervalos (p. ej., espaciados comprendidos entre 3.30 y 3.40 Å, entre 2.85 y 2.89 Å, etc.). Dentro de cada intervalo, los minerales aparecen ordenados según espaciado decreciente en la segunda columna. Los subíndices que aparecen al lado de cada espaciado corresponden a la intensidad relativa (en una escala de 1 a 10; x representa el pico de máxima intensidad).

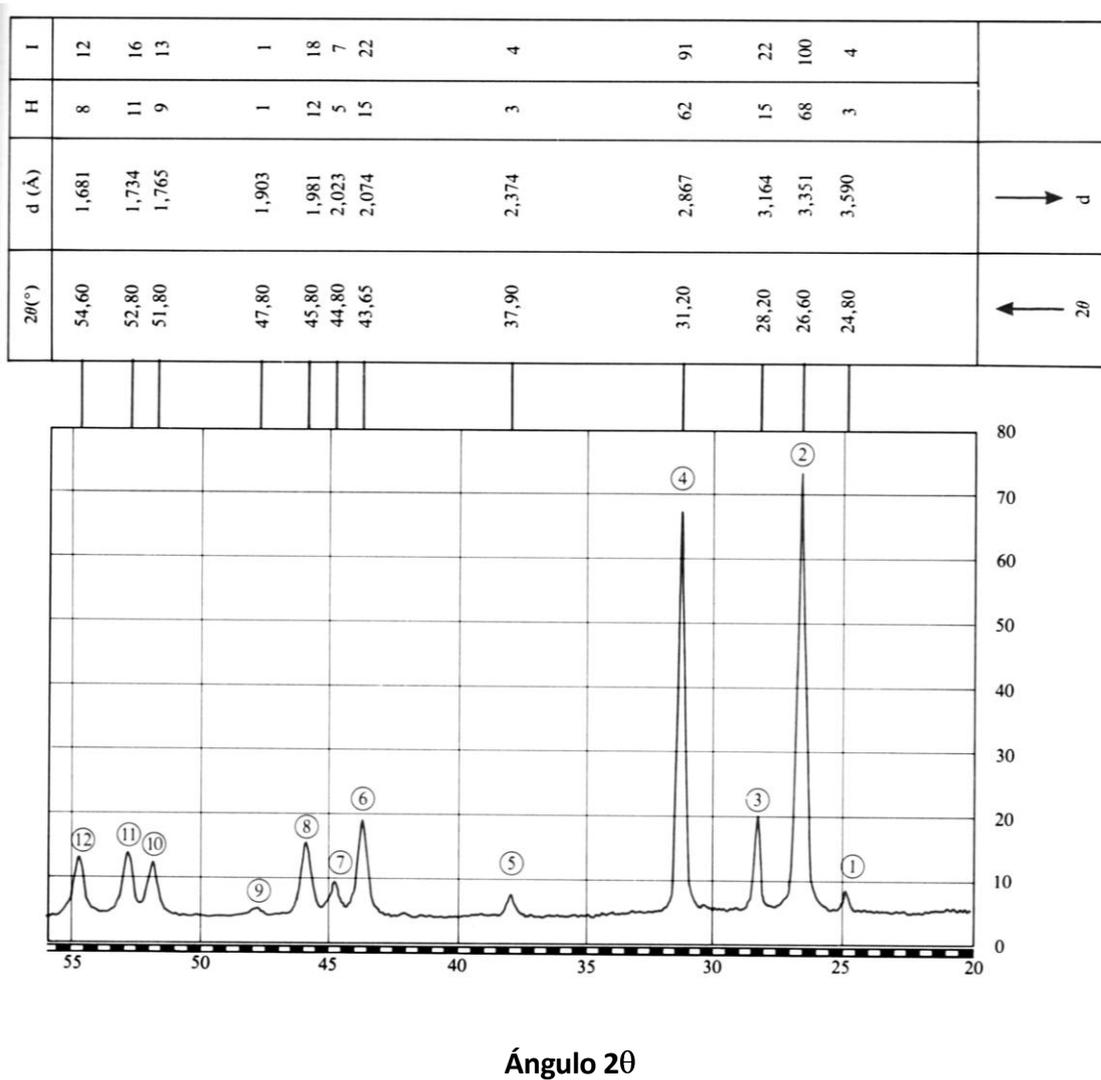


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos X del cinabrio.

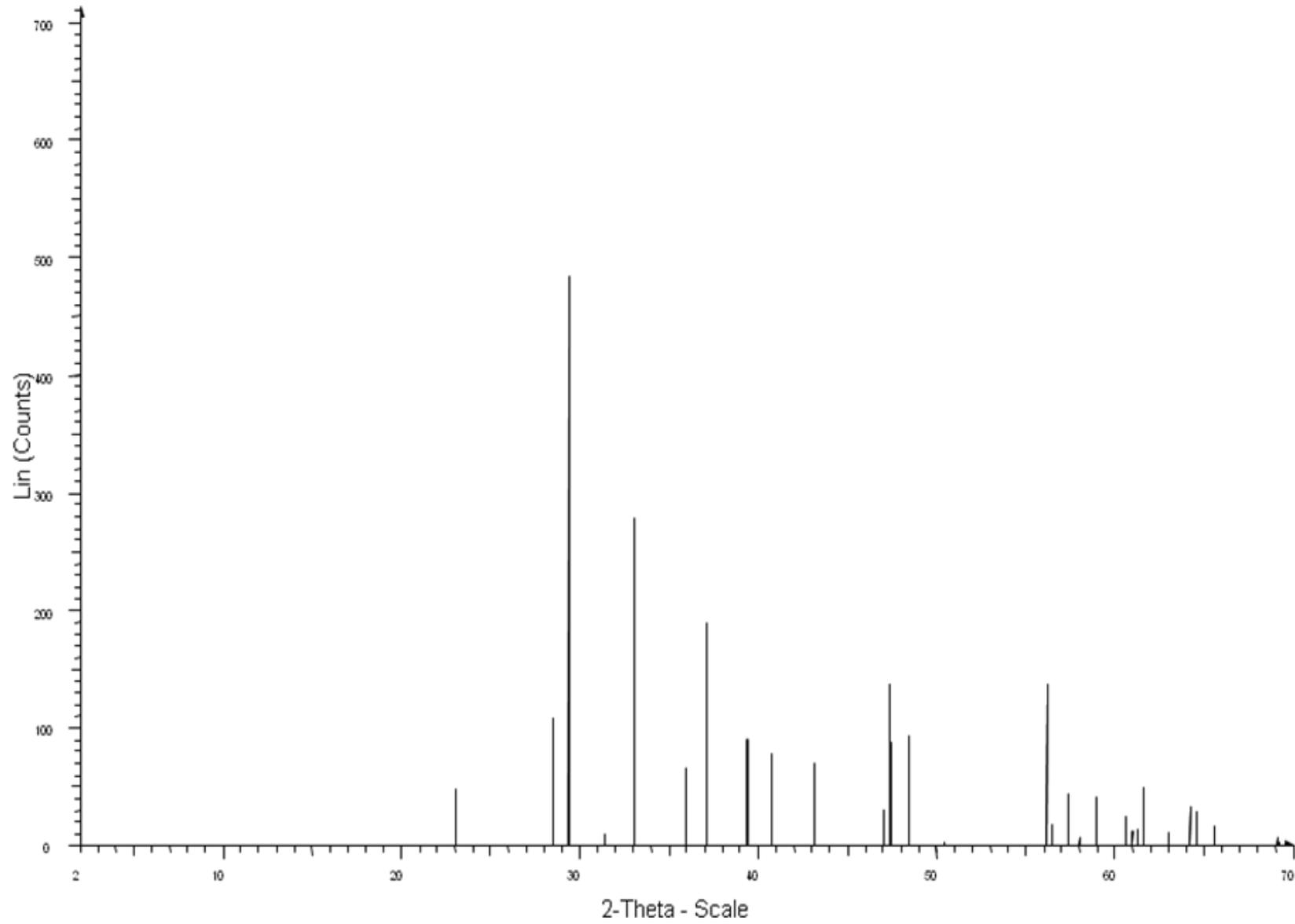
i	3.30x	2.89 ₈	3.42 ₆	2.74 ₅	3.72 ₄	3.00 ₄	2.86 ₄	1.88 ₄	Andorite, cuprian	Ag ₃ CuPb ₄ Sb ₁₂ S ₂₄	13- 462
*	3.40 ₉	2.88 ₇	4.38x	5.76 ₄	2.61 ₄	4.09 ₄	2.76 ₄	1.76 ₃	Shcherbinaite syn	V ₂ O ₅	9- 387
i	3.39x	2.88x	2.13x	2.84 ₈	2.24 ₈	1.80 ₃	3.04 ₆	2.78 ₈	Crichtonite	(Sr,Lo)(Ti,Fe) ₂ O ₃₈	22-1121
i	3.34x	2.88 ₈	2.53 ₈	4.24 ₈	2.28 ₁	2.19 ₁	2.07 ₁	1.78 ₁	Taenite, ordered	γ-(Fe,Ni)	18- 877
*	3.31x	2.88 ₆	4.16 ₇	5.21 ₅	2.74 ₅	4.50 ₄	3.78 ₃	3.00 ₃	Milarite	K ₂ Ca ₈ Be ₄ Al ₂ Si ₂₄ O ₆₀ ·H ₂ O	12- 450
i	3.32x	2.87x	1.74x	2.04 ₉	1.11 ₉	2.57 ₈	1.02 ₈	0.98 ₈	Irsarite	(Ir,Ru)AsS	19- 591
*	3.36x	2.86x	1.98 ₈	3.17 ₇	2.07 ₃	1.74 ₃	1.68 ₃	1.77 ₂	Cinnabar syn	HgS	6- 256
i	3.31x	2.86 ₆	3.40 ₈	3.57 ₇	4.54 ₄	4.28 ₃	3.75 ₂	3.68 ₂	Hatchite	PbTlAgAs ₂ S ₅	25- 463
c	3.31x	2.86 ₈	3.33 ₈	2.81 ₇	2.64 ₅	4.51 ₄	3.72 ₄	3.62 ₄	Wallisite	PbTlCuAs ₂ S ₅	27- 279
i	3.38 ₅	2.85x	9.16 ₇	4.56 ₄	2.61 ₃	1.94 ₃	4.84 ₃	4.41 ₃	Hopeite	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	26-1397
i	3.35 ₈	2.85x	10.9 ₉	2.67 ₇	2.15 ₇	1.58 ₇	1.69 ₆	1.91 ₅	Beyerite	CaBi ₂ O ₂ (CO ₃) ₂	22-1067
i	3.34 ₈	2.85 ₇	2.75x	2.94 ₆	4.83 ₅	3.21 ₅	2.25 ₅	3.28 ₄	Sarcolite	(CaNa) ₄ Al ₃ (AlSi) ₂ Si ₂ O ₂₄	17- 754
*	3.33 ₈	2.85 ₇	2.95x	2.05 ₂	1.84 ₂	2.26 ₂	4.42 ₁	3.69 ₁	Lanarkite	Pb ₂ (SO ₄)O	18- 702
i	3.40x	2.84 ₉	1.74 ₆	4.41 ₃	1.70 ₃	4.24 ₄	3.01 ₄	2.14 ₄	Hallimondite syn	Pb ₂ (UO ₂)(AsO ₄) ₂	18- 706
i	3.37 ₆	2.84 ₈	8.20x	3.32 ₇	3.10 ₇	3.07 ₇	1.71 ₇	3.42 ₆	Penkviksite	Na ₄ Ti ₂ Si ₈ O ₂₂ ·5H ₂ O	26-1386
o	2.86x	2.05 ₄	1.97 ₄	1.62 ₂	1.53 ₂	1.42 ₂	3.13 ₁	1.25 ₁	Breithauptite	NiSb	2- 783
i	2.90 ₆	2.04 ₈	3.38x	2.99 ₆	2.13 ₄	3.63 ₃	2.75 ₃	1.75 ₃	Wittite, argentinian	(Pb,Ag) ₃ (Bi,As) ₆ (S,Se) ₁₄	25- 460
i	2.90x	2.04 ₆	1.55 ₅	1.30 ₄	1.18 ₄	3.34 ₃	1.60 ₃	1.24 ₃	Borovskite	Pb ₃ SbTe ₄	26-1426
*	2.89x	2.04 ₆	1.67 ₂	1.29 ₁	1.18 ₁	3.33 ₁	1.44 ₁	1.33 ₁	Bromargyrite	AgBr	6- 438
*	2.87x	2.03 ₉	2.35 ₈	1.44 ₄	1.66 ₃	4.69 ₂	1.28 ₁	1.09 ₁	Elpasolite syn	K ₂ NaAlF ₆	22-1235
i	2.86x	2.03 ₈	3.43 ₇	4.31 ₆	3.83 ₅	3.23 ₄	3.12 ₄	2.06 ₄	Incaite	(Pb,Ag) ₄ FeSn ₄ Sb ₂ S ₁₃	27- 277
i	2.85x	2.03 ₈	3.54 ₈	1.87 ₇	1.28 ₆	1.66 ₅	1.17 ₅	1.13 ₅	Thorbastnaesite	Th(Ca,Ce)(CO ₃) ₂ F ₂ ·2-3H ₂ O	18-1362
*	2.85x	2.01 ₇	1.64 ₂	1.27 ₂	1.16 ₁	1.42 ₁	0.95 ₁	0.90 ₁	Oldhamite syn	CaS	8- 464
i	2.84 ₈	2.01 ₈	3.27x	2.76 ₇	1.71 ₇	4.63 ₆	4.02 ₆	1.80 ₆	Cliffordite	UTe ₂ O ₉	25- 999
*	2.86x	1.98 ₄	3.36x	3.17 ₃	2.07 ₃	1.74 ₃	1.68 ₃	1.77 ₂	Cinnabar syn	HgS	6- 256
i	2.85 ₆	1.98x	2.92 ₉	2.47 ₆	3.21 ₅	2.56 ₄	2.16 ₄	2.50 ₂	Larosite	(Cu,Ag) ₂₁ (Pb,Bi) ₃ S ₁₃	25- 311
*	2.86x	1.93 ₆	1.82 ₄	1.76 ₅	3.72 ₃	2.44 ₃	2.41 ₃	3.07 ₃	Gehlenite	Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇	25- 123
o	2.90x	1.88 ₆	4.65 ₄	3.50 ₄	2.18 ₄	1.75 ₄	3.06 ₃	3.20 ₂	Coffinite, yttrian	(U,Y,Ca,Mg)(SiO ₄ (OH)) ₄	17- 460
i	2.85 ₆	1.84 ₇	3.15x	4.23 ₆	2.65 ₆	3.51 ₅	19.0 ₄	3.03 ₄	Reyerite	NaCa ₇ Si ₁₁ AlO ₂₆ (OH) ₄ ·H ₂ O	29-1039
o	2.87 ₇	1.83 ₇	2.97x	2.58 ₄	1.63 ₄	2.43 ₃	2.25 ₃	1.76 ₃	Seidozerite	Na ₄ MnTiZr ₂ O ₂ (Si ₂ O ₇)F	13- 576
i	1.95 ₃	3.47 ₄	2.95x	2.83 ₄	2.69 ₄	3.31 ₄	3.11 ₃	2.80 ₃	Cerite	Ca ₂ La ₈ (SiO ₄) ₇ (OH) ₃	11- 126
i	1.99 ₃	3.45x	2.80 ₄	1.83 ₃	3.02 ₂	2.13 ₂	2.06 ₂	3.95 ₁	Zinkenite, Zinckenite	PbSb ₂ S ₄	7- 334
i	1.98 ₇	3.44x	3.57 ₈	1.87 ₇	1.79 ₇	7.10 ₆	3.81 ₆	2.66 ₆	Calclorite	CaB ₂ O ₄	27- 67
o	1.95x	3.43 ₈	2.78x	1.98 ₈	1.82 ₈	1.26 ₅	1.61 ₄	1.52 ₄	Bastnaesite-(Y)	YCO ₃ F	25-1009
*	2.02 ₆	3.37x	2.52 ₄	5.05 ₅	10.1 ₃	1.68 ₃	3.16 ₁	2.93 ₁	Kinoshitalite, 1M	BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	29- 180
*	1.98 ₄	3.36x	2.86x	3.17 ₃	2.07 ₃	1.74 ₃	1.68 ₃	1.77 ₂	Cinnabar syn	HgS	6- 256
i	1.99x	3.35x	2.60x	10.0 ₈	5.03 ₈	3.63 ₈	3.10 ₈	2.90 ₈	Illite, 1M	KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂	2- 462
c	1.96x	3.35 ₈	3.36 ₆	2.78 ₆	2.54 ₆	2.54 ₆	2.17 ₄	3.33 ₄	Anilite	Cu ₇ S ₄	24- 58
c	1.96 ₁	3.35x	2.08 ₁	1.67 ₁	1.15 ₁	1.62 ₁	1.23 ₁	0.99 ₁	Graphite, 3R syn	C	26-1079
i	2.00 ₆	3.33x	2.61 ₇	1.66 ₆	3.01 ₅	1.53 ₅	3.23 ₄	2.89 ₄	Chernykhite, 2M₁	Ba ₄ (VAl) ₂ · ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	25- 76
*	2.00 ₃	3.32x	9.96 ₇	2.62 ₂	1.67 ₂	2.43 ₂	2.17 ₂	1.53 ₁	Phlogopite, fluor, 3T syn	KMg ₃ (Si ₂ AlO ₁₀)F ₂	16- 352
i	1.98x	3.31x	2.59x	9.94 ₈	4.98 ₈	3.16 ₈	1.50 ₄	2.90 ₆	Lepidolite, 12O	KLi ₃ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₂	15- 62
*	1.98 ₆	3.29x	9.80 ₈	3.09 ₄	3.34 ₄	2.89 ₃	2.59 ₃	3.63 ₃	Zinnwaldite, 1M	K(Li,Fe) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	13- 227
i	2.01 ₈	3.27x	2.84 ₈	2.76 ₇	1.71 ₇	4.63 ₆	4.02 ₆	1.80 ₆	Cliffordite	UTe ₂ O ₉	25- 999
*	1.98 ₇	3.27 ₅	3.40x	2.70 ₅	2.37 ₄	2.48 ₃	1.88 ₃	2.34 ₃	Aragonite syn	CaCO ₃	5- 453

Figura 2. Fichero Hanawalt. Fuente: Powder diffraction file PDF. Hanawalt search manual for experimental patterns. Inorganic phases :sets 1-56. Newtown Square, Pa. : International Centre for Diffraction Data, ccop. 2006.

Pasos a seguir para identificar el mineral problema:

- En primer lugar se busca el intervalo de espaciados en el que se encontraría la reflexión más intensa de nuestro diagrama. En este caso, puesto que el pico de máxima intensidad del diagrama está a 3.351 Å, buscaríamos un mineral cuya reflexión de intensidad 10 (x) estuviera en el intervalo entre 3.30 y 3.40 Å.
- Posteriormente, en la segunda columna del fichero, buscaríamos la segunda reflexión en intensidad del diagrama (a 2.867 Å).
- Finalmente, comprobaríamos que el resto de los picos estuviera presente para ese mineral (hasta los ocho picos más intensos de nuestro diagrama).

El mineral identificado, en este caso el **cinabrio**, señalado con una flecha en tres tablas posibles, sería el mineral problema.



BIBLIOGRAFÍA

“International Tables for Crystallography” Kluwer Academic Publishers.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Amorós, J.L. 1990. El Cristal. *Morfología, Estructura y Propiedades Físicas*. Ed. Atlas.

Azaroff, L., Buerger, M.J. 1958. *The Powder Method in X-ray Crystallography*. Ed. McGraw-Hill, New York.

Bermúdez Polonio, J. 1981. *Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones*. Ed. Pirámide.

Bish, D.L. y Post, J. E. (eds). 1989. *Modern Powder Diffraction*. Reviews in Mineralogy, 20. Mineralogical Society of America.

Borchardt-Ott, W. 1995. *Crystallography*. (Second Edition). Ed. Springer-Verlag.

Brindley, G. y Brown, G. 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society, London.

Clegg, W. 1998. *Crystal Structure Determination*. Ed. Oxford University Press, New York.

Dinnebier, R.E. y Billinge S.J.L. (eds). 2008. *Powder Diffraction. Theory and Practice*. RSC Publishing.

Eberhart, P. 1989. *Analyse Estructurale et Chimique des Materiaux*. Ed. Dunod. Paris.

Giacovazzo, C. 2000. *Fundamentals of Crystallography*. Ed. Oxford University Press, New York.

Jenkins, R. y Snyder, R.L. 1996. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. Wiley.

Moore, D.M. y Jr.Reynolds, R.C. 1989. *X-Ray Diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.

Pecharsky, V y Zavalij, P. 2005. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer-Verlag New York Inc.

RECURSOS ELECTRÓNICOS

Colección de documentos libres de la IUCr. Fecha de consulta: Marzo 2011. Disponible en:

<http://www.iucr.org/education/pamphlets>

“Commission on Powder Diffraction Newsletters”. Fecha de consulta: Marzo 2011.
Disponible en:

<http://www.iucr.org/resources/commissions/powder-diffraction/newsletter>

Tutoriales de la ICDD sobre el uso de la base de datos PDF para drxp. Fecha de consulta:
Marzo 2011. Disponible en:

<http://www.icdd.com/resources/tutorials/>

Recibido: 23 marzo 2011.

Aceptado: 11 octubre 2011.