

# Uso de la Técnica de Microdifracción (tts- $\mu$ XRD) para la Identificación de Fases Minerales Asociadas a la Aerinita

/ ANNA CRESPI (1\*), JORDI RIUS (1)

1) Institut de Ciències de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193-Bellaterra, Catalunya (España)

## INTRODUCCIÓN

La difracción de rayos-x es una herramienta básica en el campo de la mineralogía que permite tanto la identificación de fases cristalinas como su determinación estructural.

Sin embargo la caracterización por difracción de rayos-x se complica cuando las fases de interés no son homogéneas, tienen poco volumen o se encuentran en zonas muy reducidas de la muestra. Esta situación se da por ejemplo en el estudio de láminas delgadas. Para este tipo de muestras se ha desarrollado una variante de la técnica de microdifracción denominada tts- $\mu$ XRD (las siglas tts siglas corresponden a 'though-the-substrate' en inglés (Rius et al., 2011).

Dicha variante consiste en medir la lámina delgada a través del soporte de vidrio (en modo transmisión). A fin de poder atravesar cómodamente el soporte se necesita una radiación dura por lo cual el uso de radiación sincrotrónica es muy conveniente. El alto brillo del haz también permite reducir el área iluminada (microfoco de hasta 15 x15  $\mu\text{m}^2$  en la estación de microdifracción/altas presiones de la línea MSPD del sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, Barcelona)).

La técnica tts- $\mu$ XRD tiene como principal ventaja la posibilidad de analizar las fases minerales directamente sobre la lámina delgada. Como la zona de interés permanece intacta es fácilmente aplicable e ideal en el análisis cualitativo de asociaciones minerales.

Un ejemplo lo constituye el estudio de las asociaciones minerales de la aerinita. Al estudiar el contexto mineralógico de esta última se ha constatado la presencia de una fase de poco volumen, que coexiste con la

aerinita. Hasta el momento la aplicación de microdifracción de rayos-x (en modo de reflexión) había sido infructuosa.

En este trabajo se muestra como la microdifracción tts- $\mu$ XRD permite la caracterización completa del mineral.

## MATERIAL

Las muestras observadas son dos láminas delgadas de diabasa con mineralización de aerinita (Fig. 1a) de la zona de Tartareu (Lleida, España). La aerinita es un silicato azul asociado con la alteración de diabasas toleíticas (ofitas). Este mineral no sólo tiene un interés puramente mineralógico sino también cultural, ya que fue usado entre los siglos XI-XV como pigmento azul en un gran número de pinturas románicas (Rius et al., 2004). Por esta razón es interesante conocer las asociaciones minerales que acompañan a dicho mineral y poder conocer las condiciones de formación.

Hasta ahora se ha observado que la aerinita se forma como relleno de vetas, en muchas ocasiones acompañado por prehnita y laumontita, minerales de calcio que reemplazan minerales de la roca encajante. En el estudio de estos minerales asociados también se observa un mineral con comportamiento óptico diferente al resto y de tonalidad azul. Inicialmente se pensó que este era el color propio del mineral pero mediante microscopía electrónica se observó que era causado por fibras de aerinita incluidas en su interior (se observan las fibras de composición diferente en la imagen de microscopía electrónica Fig.1b).

Los datos de EDAX y microsonda dan una composición química ligeramente variable como la que resultaría de una mezcla no homogénea de fibras de aerinita con cristales del mineral

problema. Por este motivo se decide realizar la caracterización mediante tts- $\mu$ XRD para poder identificar el mineral.

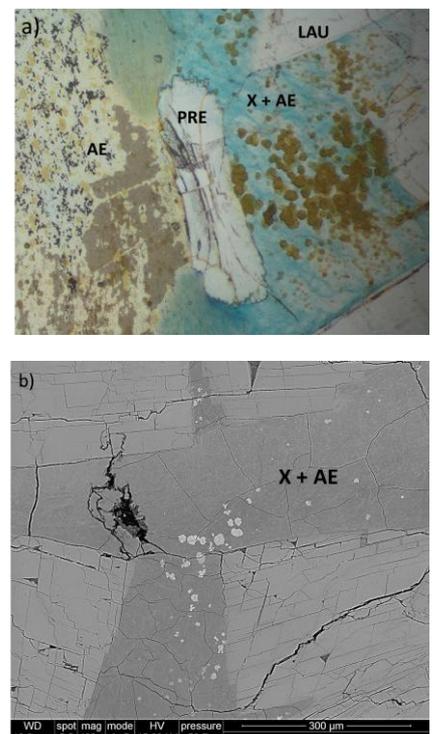


Fig 1. a) Lámina delgada, donde se observa el mineral de estudio (X) relleno de fibras de aerinita (AE) y rodeado por prehnita (PRE) y laumontita (LAU). b) Imagen de microscopía electrónica de la zona donde coexisten el mineral desconocido (X) y la aerinita.

Las medidas de microdifracción se realizan en zonas previamente seleccionadas (en este caso con microscopía óptica y microscopía electrónica). Para la localización sobre la lámina delgada de los puntos a irradiar se necesita un sistema de microvisualización (como el existente en MSPD de ALBA).

En el caso que nos ocupa, la zona de interés está constituida por fibras de aerinita (policristalinas) y por varios

**palabras clave:** Microdifracción, Aerinita, Lámina delgada

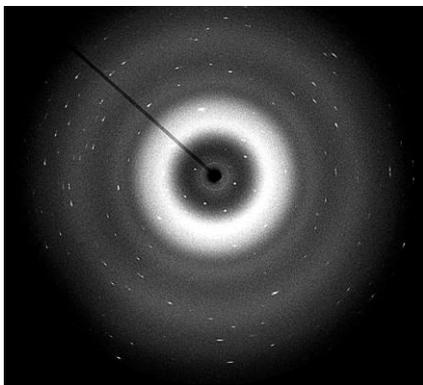
**key words:** Microdiffraction, Aerinite, Polished thin Section

resumen SEM 2017

\* corresponding author: [acrespi@icmab.es](mailto:acrespi@icmab.es)

dominios microcristalinos de la fase problema (la técnica puede aplicarse en los dos tipos de zonas).

Se han seleccionado ocho puntos de la lámina delgada con el objetivo de identificar zonas que correspondan a un solo dominio microcristalino de la fase. A fin de aumentar el número total de reflexiones medidas, se ha realizado, para cada punto, siete barridos (con incrementos angulares de  $\pm 7.5^\circ$ ) centrados en los ángulos  $-15, -10, -5, 0, 5, 10, 15^\circ$ . El aspecto del patrón de difracción 2D resultante de uno de estos barridos se muestra en la Fig. 2.



**fig 2.** Patrón de difracción 2D de un microcristal del mineral problema orientado al azar obtenido girando la lámina delgada durante la medida. Se observa en la imagen la coexistencia de la señal policristalina de la aerinita con la señal monocristalina del mineral problema y una señal amorfa intensa provocada por el vidrio del portamuestras.

Para poder sustraer el fondo debido al vidrio se ha medido un segundo patrón que solo contenía la contribución de éste.

Las condiciones de medida de los patrones de difracción 2D adquiridos en la estación de microdifracción/altas presiones de la línea MSPD de ALBA (ver Fig.2) son: detector bidimensional Rayonix SX165 CCD, 29.2KeV ( $\lambda=0.4246\text{\AA}$ ), separación muestra-detector= 183.5mm, tiempo de adquisición de 5s por imagen, área iluminada=  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ .

### PROCESADO Y RESULTADOS

La imagen de difracción 2D confirma la coexistencia de las dos fases cristalinas. El único pico de la aerinita con intensidad remarcable en la imagen no se solapa con los picos de la segunda fase, por lo cual no afecta el procesado de datos de ésta.

Este procesado se inicia con la suma de

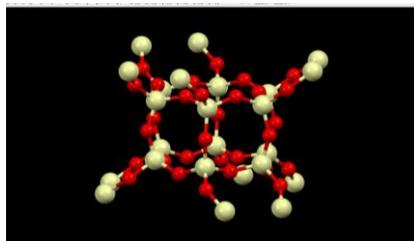
las siete imágenes para generar un diagrama 1D. Con esta información se ha identificado (indexado) la fase y se realizado el afinamiento de la métrica mediante un ajuste de perfil completo. Acto seguido se determina la orientación del dominio monocristalino (o en su caso las orientaciones de los múltiples dominios existente en cada punto). Se finaliza con el escalado y la combinación de los juegos parciales de reflexiones en uno final completo que es usado para la determinación o afinado de la estructura cristalina.

Una vez realizado el procesado de las imágenes 2D se identifica el mineral problema como cabasita rica en Ca y K (Fig. 3).



**fig 3.** Detalle de una de las zonas medidas de la lámina delgada, donde se observa el mineral identificado como cabasita relleno de fibras de aerinita.

Para este caso concreto el mejor punto seleccionado de los ocho puntos medidos ha sido una zona formada simplemente por dos dominios de microcristales. Finalmente la estructura cristalina de la cabasita se ha generado con un juego final de intensidades que incluye al 65% de reflexiones únicas posibles a  $1.04 \text{\AA}$  de resolución. El resultado de su procesado mediante métodos directos (algoritmo  $\delta$  recycling) se muestra en la Fig.4, con parámetros  $a=13.8016(1)$ ,  $c=14.9637(2)\text{\AA}$ ,  $R=3m$ ,  $V=2468\text{\AA}^3$  siendo coincidente con el modelo publicado (Rius et al., 2017). Más detalles sobre la resolución y del afinamiento pueden encontrarse en Rius, et al., 2015.



**fig 4.** Unidad estructural básica de la cabasita obtenida con datos adquiridos mediante tts- $\mu$ XRD (amarillo y rojo representan Si y O).

### CONCLUSIÓN

La técnica tts- $\mu$ XRD ha posibilitado la identificación del mineral cabasita como fase integrante de la asociación mineral de la aerinita junto con la prehnita y laumontita. Aparte de su simplicidad experimental, una ventaja de esta técnica es que no es destructiva (una vez hecha la muestra obviamente) lo que permite almacenar la muestra y analizar posteriormente la misma zona mediante otras técnicas de analíticas.

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto NANOXRED: MAT2015-67593-P del 'Ministerio de Economía, Industria y Competitividad' y "Severo Ochoa" SEV-2015-0496 del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad.

### REFERENCIAS

- Rius, J., Labrador, A., Crespi, A., Frontera, C., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C. (2011): Capabilities of through-the-substrate micro-diffraction: application of Patterson-function direct methods to synchrotron data from polished thin sections. *J. Synchrotron Rad.*, **18**, 891-898.
- Rius, J., Elkaim, E., Torrelles, X. (2004): Structure determination of the blue mineral pigment aerinite from synchrotron powder diffraction data: The solution of an old riddle. *Eur. J. Mineral.*, **16**, 127-134.
- Rius, J., Vallcorba, O., Frontera, C., Peral, I., Crespi, A., Miravittles, C. (2015): Application of synchrotron tts-microdiffraction to crystals in polished thin sections. *IUCrJ*, **2** 452-463.
- Rius, J., Vallcorba, O., Crespi, A., Colombo, F. (2017): Increasing data completeness in synchrotron tts-microdiffraction experiments for  $\delta$ -recycling phasing of low-symmetry compounds. (enviado)