



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESTUDIO DE ARCILLAS Y CERAMICAS POR  
DIFRACCION DE RAYOS X.**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**F I S I C O**

**P r e s e n t a :**

**MANUEL SALVADOR GUTIERREZ GONZALEZ**

México, D. F.

1962



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCION.....	i
 CAPITULO I DIFRACCION DE RAYOS X Y SU TECNICA DE ANALISIS.  	
I.1. Naturaleza de los rayos X y Ley de Bragg.....	1
I.2. Aplicaciones de la difracción de rayos X.....	9
I.3. El espectrómetro de rayos X.....	11
I.4. Técnicas fotográficas de polvos y difractométrica.....	16
 CAPITULO II ESTRUCTURA Y COMPOSICION DE LOS PRINCIPALES MINERALES PRESENTES EN LAS ARCILLAS.  	
II.1. Arcilla y minerales de la arcilla.....	27
II.2. Estructura y composición de los principales minerales arcillosos.....	27
II.3. Estructura y composición de los principales minerales no arcillosos.....	33
 CAPITULO III ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES MINERALES ARCILLOSOS Y NO ARCILLOSOS POR DIFRACCION DE RAYOS X.  	
III.1. Procedimientos básicos para la identificación de minerales arcillosos y no arcillosos.....	36
III.2. Descripción de los diagramas de los principales minerales arcillosos y no arcillosos más frecuentes en las arcillas.....	39
 CAPITULO IV NATURALEZA Y CARACTERISTICAS DE LA CERAMICA.  	
IV.1. La cerámica.....	45
IV.2. Estudio de la cerámica por difracción de rayos X.....	48
 CAPITULO V ESTUDIO DE LAS ARCILLAS Y CERAMICAS UTILIZANDO LA TECNICA COMBINADA DE TRATAMIENTO TERMICO Y DIFRACCION DE RAYOS X.  	
V.1. Cambios debidos al tratamiento térmico de los principales minerales arcillosos.....	50
V.2. Cambios debidos al calentamiento de la caolinita.....	50
V.3. Cambios debidos al calentamiento de la montmorillonita.....	54

	Pag.
V.4. Cambios debidos al calentamiento del cuarzo.....	56
V.5. Estudio de arcillas y cerámicas por tratamiento térmico y difracción de rayos X.....	57
Apéndice.....	62
Referencias.....	65

## INTRODUCCION

El creciente desarrollo de nuevas técnicas de análisis y su amplia aplicación, hacen necesario el difundir trabajos que expliquen tales técnicas de una manera sencilla y que estén dirigidos a un gran sector de especialistas.

El objetivo de este trabajo consiste en introducir a la difracción de rayos X y presentar el estudio de arcillas y cerámicas basado en esta metodología.

Podemos dividir este trabajo en dos partes principales: una teórica y otra experimental.

En la parte teórica discutimos la naturaleza de los rayos X, destacando sus características ondulatorias; la estructura cristalina y la Ley de Bragg. Mencionamos las principales aplicaciones de la difracción de rayos X. Describimos el espectrómetro de rayos X y las técnicas fotográficas de polvos y difractométrica, considerando sus ventajas y desventajas. Lo anterior abarca el Capítulo I. En el Capítulo II tratamos sobre la estructura y composición de los principales minerales presentes en las arcillas (minerales arcillosos y no arcillosos). Consideramos los procedimientos básicos para la identificación de minerales arcillosos y no arcillosos y hacemos una descripción de los diagramas de los que se presentan con mayor frecuencia en las arcillas. Mostramos los diagramas obtenidos por nosotros (Cap. III).

Siendo la cerámica una mezcla de minerales arcillosos y no arcillosos que han experimentado un tratamiento térmico, en el Capítulo IV mencionamos sus características y su estudio por difracción de rayos X. En este capítulo presentamos varios diagramas de cerámicas obtenidos por nosotros.

Dentro de la parte experimental destaca el Capítulo V en donde

presentamos el estudio de arcillas y cerámicas utilizando la técnica combinada de tratamiento térmico y difracción de rayos X. En este capítulo consideramos los cambios por efecto del calentamiento de la caolinita, montmorillonita y cuarzo por ser minerales que con mayor frecuencia se presentan en arcillas y cerámicas. Mostramos los resultados en base a los diagramas obtenidos por difracción de rayos X de la arcilla y cerámica de un mismo sitio. También hacemos énfasis en la necesidad de otras metodologías para complementar el estudio. Una de estas metodologías es la Espectroscopía Mössbauer.

## CAPITULO I

### DIFRACCION DE RAYOS X Y SU TECNICA DE ANALISIS.

#### I.1. Naturaleza de los rayos X y Ley de Bragg.

Al igual que la luz, los rayos X son una radiación electromagnética. Presentan la dualidad onda-partícula. Esto significa que podemos explicar debidamente algunos fenómenos considerando a los rayos X como partículas. Para estudiar la difracción de los rayos X los consideraremos como ondas.

Supongamos un haz monocromático de rayos X que viaja en la dirección del eje coordenado  $x$ . Como se trata de radiación electromagnética, tiene asociado un campo eléctrico  $E$ , que consideramos en la dirección del eje  $z$ . Y perpendicular a ésta, está un campo magnético  $H$ , en la dirección del eje  $y$  (fig. I-1).

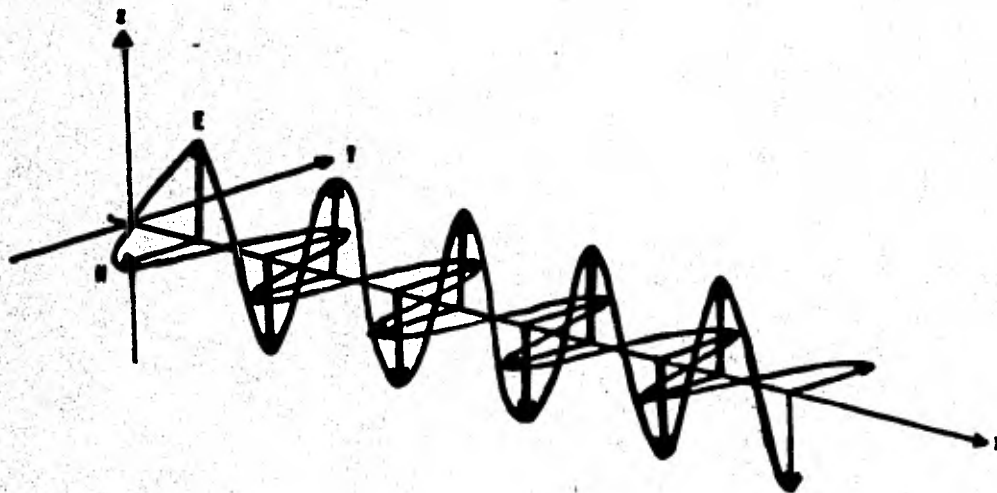


Fig. I-1

Consideremos también, que tratamos con una onda polarizada en un plano. En este caso el campo eléctrico está confinado en el plano formado por los ejes coordenados  $z$  e  $y$ . Aquí es suficiente considerar sólo el campo eléctrico, puesto que los efectos producidos por el campo magnético son despreciables. Entonces, en lo que sigue, mencionaremos solamente el vector de intensidad del campo eléctrico que varía de un valor máximo a un valor mínimo, en cualquier punto del espacio.

Ya que hablamos de ondas, es conveniente recordar sus características. En la Fig. I-2 mostramos una onda senoidal lineal, cuyas características son las siguientes

tes: la elongación (e) es la distancia entre el punto de equilibrio y un punto de la onda; la amplitud (A) es la elongación máxima; las crestas (c) son las partes altas de la onda; los valles (v) son las partes bajas de la onda; los nodos (N) son los puntos de la onda que ocupan la posición de equilibrio; la longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia comprendida entre una cresta o un valle completos o cualquier distancia equivalente; el período (T) es el tiempo que tarda en pasar una longitud de onda completa por un punto dado; la frecuencia ( $\nu$ ) es el número de longitudes de onda completas que pasan por un punto, en un segundo.

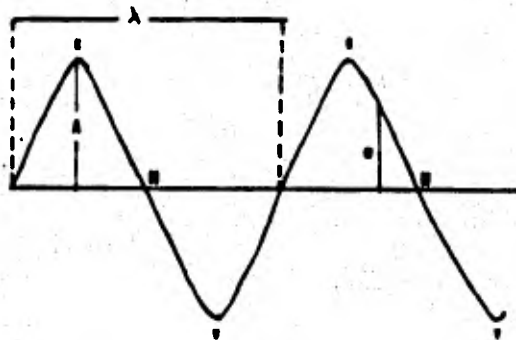


Fig. 1-2

Mencionamos anteriormente la variación que experimenta el vector de intensidad del campo eléctrico. Si consideramos que tal variación es senoidal, dicho vector se puede expresar por medio de la ecuación

$$E = A \text{ sen } 2 \pi (x/\lambda - \nu t)$$

donde A es la amplitud de la onda,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\nu$  la frecuencia.

La radiación electromagnética, tal como los rayos X, lleva energía. Llamamos intensidad I a la razón de flujo de energía que pasa por unidad de área perpendicular a la dirección en la que se mueve la onda. El valor promedio de la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, esto es, proporcional a  $A^2$ .

Con lo expuesto hasta aquí, podemos ahora referirnos al concepto de diferencia de fase.

Dos ondas estarán en fase sí, en el caso de los rayos X, sus vectores de intensidad del campo eléctrico tienen la misma magnitud y dirección en el mismo instante y en cualquier punto x, medido a lo largo de la dirección de propagación de estas. También diremos que dos ondas estarán en fase si sus crestas y valles coinciden en cualquier parte. En la Fig. I-3, las ondas (1) y (5) están en fase puesto que sus crestas y valles coinciden en cualquier punto.



Si analizamos la Fig. I-3, considerando que las ondas se mueven de izquierda a derecha y tomando como origen el punto A y como punto final el B, vemos que la onda (1) y la onda (2) difieren en  $\lambda/4$ , la onda (1) y (3) en  $\lambda/2$ , la onda (1) y (4) en  $3/4\lambda$  y la onda (1) y (5) en  $\lambda$ , en cuanto a la diferencia de camino. En los casos (2), (3) y (4) las ondas no están en fase con respecto a la onda (1), ni entre ellas. Al considerar la llegada de las ondas al punto B, las crestas y los valles no coinciden como resultado de una diferencia de camino. Diremos que entre dos ondas habrá una diferencia de fase, cuando exista una diferencia de camino entre ellas.

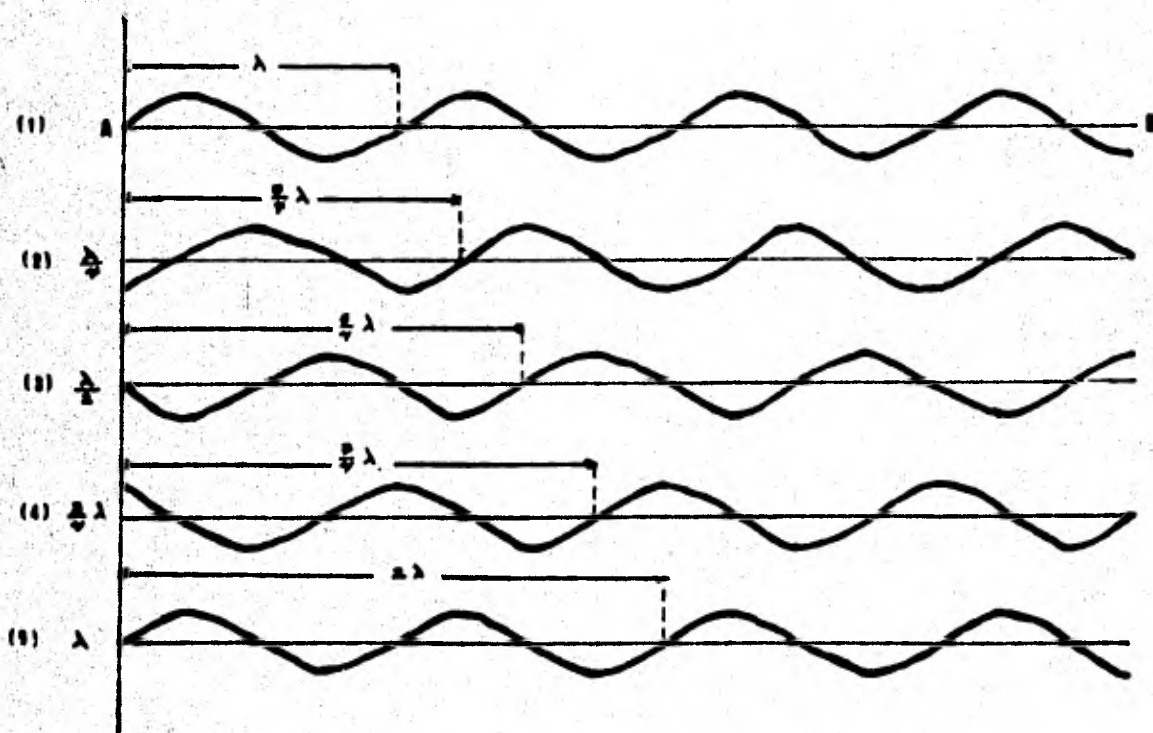


Fig. I-3

Vemos que las diferencias de fase involucran diferencias en el camino recorrido por las ondas. Dependiendo de que tan grande sea la diferencia de caminos recorridos, así será la diferencia de fase. La diferencia de caminos recorridos y la diferencia de fase se miden en términos de longitudes de onda.

Dos ondas estarán completamente en fase cuando sus caminos recorridos (longitudes de camino) difieran, ya sea por cero o por un número entero de longitudes de onda. Este es el caso de las ondas (1) y (5) de la Fig. I-3, las que difieren por  $\lambda$ .

Aparte de mencionar lo referente a la diferencia de fase, para entender el fenómeno de difracción, es necesario que hagamos alusión al principio de superposición, la interferencia constructiva y la interferencia destructiva.

El principio de superposición establece que la elongación de un punto en una onda cualquiera resulta ser la suma de las elongaciones de las ondas individuales que la componen. Lo anterior significa que si tenemos dos ondas superpuestas con elongaciones  $e_1$  y  $e_2$  respectivamente, la elongación de la onda resultante será  $e_r = e_1 + e_2$  (Fig. I-4). En realidad se trata de un proceso de adición algebraica de elongaciones.

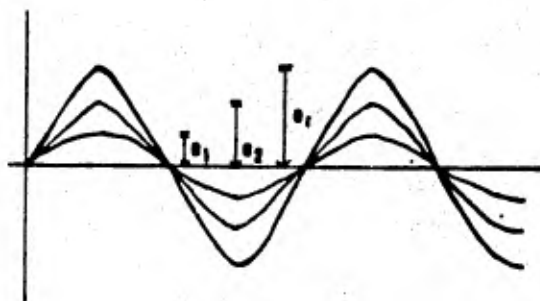


Fig. I-4

La interferencia es un fenómeno que resulta del paso de dos o más ondas por un mismo punto, en el que se combinan o sobreponen sus efectos.

La difracción se debe a la interferencia que experimentan los rayos X al ser dispersados por los electrones de los átomos de un cristal. En la Fig. I-5 mostramos la interferencia de dos rayos de la misma longitud de onda para tres relaciones de fase diferentes. En el inciso (a) la diferencia de fase entre los rayos es de media longitud de onda (cresta a valle y valle a cresta) teniéndose una interferencia de

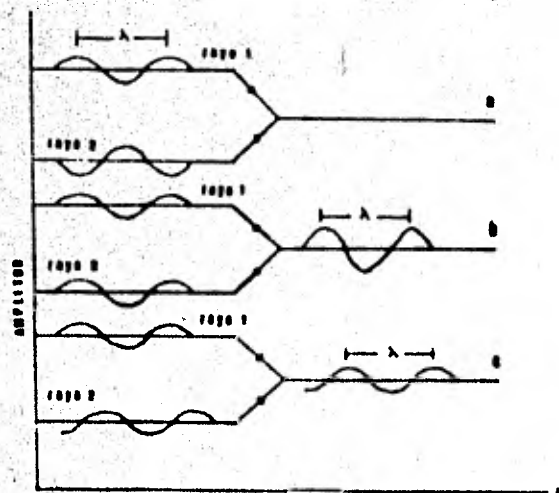


Fig. I-5

tructiva en donde los efectos de uno de los rayos cancelan los del otro. En (b) los rayos están en fase (cresta a cresta y valle a valle) teniéndose una interferencia constructiva en donde los efectos de uno de los rayos refuerzan los del otro. El rayo resultante tiene la misma longitud de onda que la de los rayos individuales y la suma algebraica de sus amplitudes. En (c) se tiene una diferencia de fase intermedia (de  $1/4$  de longitud de onda). El rayo resultante tiene la misma longitud de onda que la de los rayos individuales y la suma algebraica

de sus amplitudes.

Cuando los rayos X inciden sobre un átomo, los electrones que lo componen empiezan a oscilar debido a la interacción que tienen con el vector de intensidad del campo eléctrico. Si los rayos X tienen una longitud de onda  $\lambda$  y una frecuencia  $\nu$ , los electrones del átomo oscilan a la misma frecuencia dando lugar a rayos X de la misma longitud de onda que la de los incidentes.

Debido a la interacción de los rayos X con los átomos, es necesario que mencionemos el arreglo de estos en un cristal.

Un cristal es un representante del estado sólido o cristalino en donde los átomos que lo componen se encuentran ordenadamente arreglados. De los diferentes arreglos en los que se pueden encontrar los átomos en la naturaleza, el de un cristal es un patrón periódico en tres dimensiones. En este patrón los átomos se repiten periódicamente en las tres direcciones espaciales, como lo ilustramos en la Fig. I-6 (a).

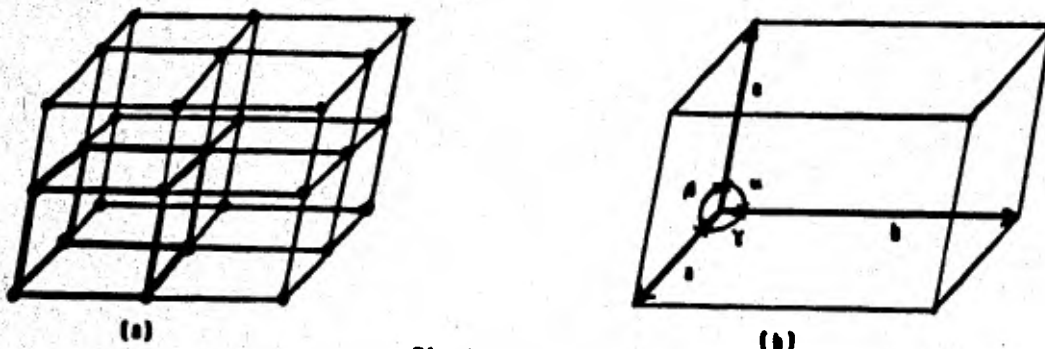


Fig. I-6

En un cristal la unidad que se repite se considera como una celda unidad cuyo volumen y forma las designamos por tres distancias  $a$ ,  $b$  y  $c$  que representan la longitud de las aristas de la celda y tres ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que representan los ángulos entre dichas aristas (Fig. I-6 (b)). A las distancias  $a$ ,  $b$  y  $c$  se les conoce como los ejes cristalográficos de la celda y junto con los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  como los parámetros de la red. Es posible pasar un plano a través de una celda unidad tal que corte al eje  $a$  una distancia de  $a/h$ , al eje  $b$  en  $b/k$  y al eje  $c$  en  $c/l$ , donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  son números enteros. Tales números se conocen como índices de Miller y se designan por  $(hkl)$ . Los planos indicados por  $(312)$  y  $(100)$  se muestran en la Fig. I-7.

Los cristales difieren de los líquidos y gases en que éstos últimos no poseen periodicidad en el arreglo de los átomos que los componen. Sin embargo no todos los

sólidos son cristalinos. Decimos que el vidrio es un amorfo puesto que sus átomos no se encuentran arreglados ordenadamente.

En vez de considerar los átomos de un cristal, es conveniente introducir un conjunto de puntos imaginarios. Estos puntos representan una estructura o esqueleto sobre el cual se asienta el cristal. Una propiedad importante de tales puntos es la de constituirlo que llamamos un punto de la red, el cuál definimos como aquél perteneciente a un arreglo de puntos en el espacio acomodados de forma tal que cada punto tiene idénticos alrededores. Al conjunto ordenado de puntos lo llamamos una red espacial y la podemos definir geoméricamente como una distribución regular e ilimitada de puntos idénticos en el espacio.

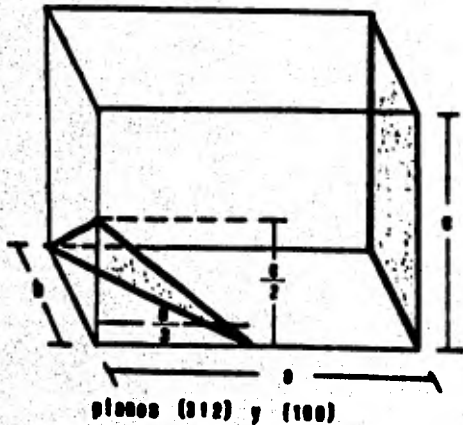


Fig. I-7

A partir de la red espacial podemos trazar varias familias de planos con diferentes espacios interplanares para cada una de ellas. Los planos con un espaciamiento grande pasan por una gran densidad de puntos de la red, mientras que planos con un espaciamiento pequeño pasan por un número menor de puntos de la red. En la Fig. I-8 mostramos una red en dos dimensiones donde ilustramos diferentes familias de planos. Podemos extender la figura anterior a tres dimensiones.

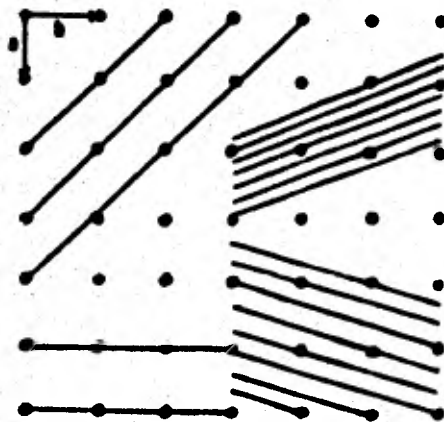


Fig. I-8

La ley de Bragg se refiere a la interacción entre los rayos X y las familias de planos de un cristal.

Consideremos una familia de planos del cristal con una distancia  $d'$  entre ellos, como lo indicamos en la Fig. I-9. Sobre estos planos incide un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  a un ángulo  $\theta$ . El haz está compuesto por los rayos 1 y 2. Estos rayos son dispersados en todas direcciones. De éstos solamente el 1' y el 2' están en fase y forman un ángulo  $\theta$  con los planos. Los rayos 1 y 2 viajan distancias iguales hasta la línea  $\overline{AC}$  y los rayos 1' y 2' viajan distancias iguales a partir de la línea  $\overline{AD}$ . La diferencia de caminos recorridos entre los rayos 1A1' y 2B2' resulta ser

$$CBD = CB + BD = 2AB \text{ sen } \theta = 2d' \text{ sen } \theta$$

Si los rayos están en fase, su diferencia de caminos debe ser un número entero de longitudes de onda, esto es

$$n\lambda = 2d' \text{ sen } \theta$$

La expresión anterior se conoce como la Ley de Bragg. En ésta,  $n$  es el orden del haz difractado y es numéricamente igual a la diferencia de camino medida en longitudes de onda. La distancia interplanar  $d'$  se mide en anstrongs ( $\text{\AA}$ ). Y  $\theta$  es el ángulo formado por los rayos X y los planos del cristal y se mide en grados.

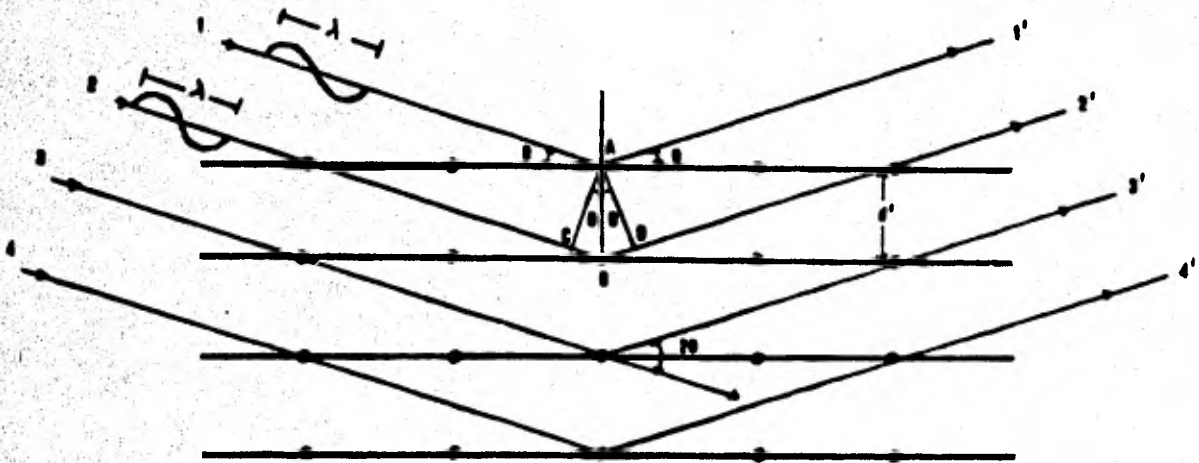


Fig. I-9

Para valores fijos de  $\lambda$  y  $d'$  pueden haber varios ángulos de incidencia  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , etc., a los que ocurre la difracción dependiendo de los valores de  $n$  ( $n = 1, 2, 3$ , etc.). Para  $n = 1$  tenemos difracción a primer orden por lo que los rayos 1 y 2 de la figura I-9 difieren en el camino recorrido por una longitud de onda, los rayos 1 y 3 por dos longitudes de onda, los rayos 1 y 4 por tres longitudes de onda y así sucesivamente al recorrer el cristal. Los rayos difractados por los átomos de todos los planos están en fase y se refuerzan uno a otro (interferencia constructiva) formando un haz difractado en la dirección indicada. En las demás direcciones del espacio los rayos difractados no están en fase anulándose uno a otro (interferencia destructiva). El haz difractado es intenso comparado con la suma de todos los rayos dispersados en la misma dirección debido al reforzamiento. En cambio es tenue comparado con el haz incidente ya que los átomos del cristal difractan solamente una fracción pequeña de la energía que incide sobre ellos.

Debemos mencionar dos aspectos geométricos importantes de la Ley de Bragg. Uno se refiere a que el haz incidente, la normal al plano que difracta y el haz difractado están siempre en el mismo plano. El otro en que el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre  $2\theta$  ( $2\theta$  es el ángulo que se mide experimentalmente).

Podemos reescribir la Ley de Bragg en la siguiente forma

$$\lambda = 2 d' / n \text{ sen } \theta$$

En la expresión anterior el coeficiente de  $\lambda$  es uno, por lo que podemos considerar un haz difractado de cualquier orden, como uno de primer orden difractado por planos, reales o ficticios, espaciados por una distancia de  $1/n$  con respecto al espaciamiento previo. Esto es muy conveniente y es lo que sucede experimentalmente. La expresión de la Ley de Bragg resulta entonces

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

donde  $d = d'/n$ .

El orden de los rayos difractados se define por los enteros  $h, k$  y  $l$  que son, como ya mencionamos, los índices de Miller (ver pag. 5).

Con el fin de ilustrar los ordenes de difracción (o reflexión), consideremos la estructura del cloruro de sodio (Fig. I-10). Los ejes de la estructura los denota-

mos por los intervalos  $\overline{OA}$ ,  $\overline{OB}$  y  $\overline{OC}$  en los que se repite el patrón. En el esquema de la izquierda el primer haz difractado que aparece debido a los planos perpendiculares a  $\overline{OA}$ , será aquél que tenga una diferencia de camino de dos longitudes de onda entre O y A. Lo anterior se explica por el hecho de que hay dos planos de átomos en el intervalo  $\overline{OA}$ . Con respecto al intervalo  $\overline{OA}$  la difracción (o reflexión) inicial es una reflexión a segundo orden. Esta misma reflexión, con respecto a los intervalos  $\overline{OB}$  y  $\overline{OC}$ , es de orden cero, ya que los planos que dan lugar a ésta son paralelos a dichos intervalos. La reflexión de segundo orden la denotamos por (200) lo que indica que  $h=2$ ,  $k=0$  y  $l=0$ . De igual manera la reflexión inicial debida a los planos ilustrados en el esquema central es (220). En el esquema de la derecha es (111). En general una reflexión de orden  $n$  originada en los planos (hkl) de espaciamiento  $d'$ , podemos considerarla como una reflexión de primer orden originada en los planos (nh nk nl) de espaciamiento  $d = d'/n$ . (nh nk nl) son los índices de Miller de planos paralelos a los planos (hkl) pero que difieren en  $1/n$  con respecto al espaciamiento de éstos últimos.

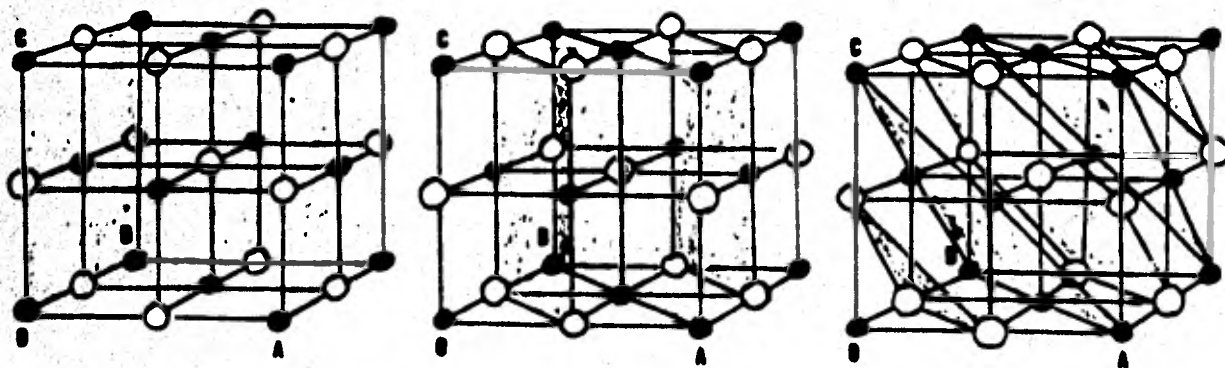


Fig. I-10

## I.2. Aplicaciones de la difracción de rayos X.

El examen por medio de la técnica de difracción de rayos X comprende el análisis y la identificación de compuestos químicos. Lo anterior es posible puesto que el haz de rayos X, de una longitud de onda definida, es difractado por muchos conjuntos de planos al incidir sobre un polvo compuesto de partículas finas orientadas al azar. Los planos son característicos del compuesto por lo que podemos identificarlo.

Como lo ilustramos en la Fig. I-11, todos los rayos difractados por conjuntos

de planos con una distancia  $d_1$  entre ellos, dan lugar a un cono de un semiángulo  $2\theta_1$  medido en el ápice. Así también, planos con espaciamento  $d_2$  generan un cono de semiángulo  $2\theta_2$ , etc.

Los conos formados por los rayos difractados producen un patrón de anillos concéntricos que es característico de cada compuesto. Tal patrón se obtiene al ser intersectada una película fotográfica por los rayos difractados (Fig. I-12).

No debemos confundir la técnica de análisis por difracción de rayos X con la espectroscopía de rayos X (análisis de fluorescencia). En ésta última se identifican los elementos químicos que constituyen los compuestos que analizamos. En cambio, por medio de la difracción de rayos X, podemos detectar la presencia de caolinita, cuarzo, diversos tipos de feldspatos y cualquier otro mineral. En el capítulo III discutimos ésta última técnica.

El trabajo de identificación de compuestos por difracción de rayos X, se simplifica mucho gracias al uso de un sistema de tarjetas publicado por la American Society of Testing and Materials (A. S. T. M.). En éstas tarjetas pueden hallarse los diagramas de difracción que equivalen por así decirlo a las "huellas dactilares" de miles de compuestos.

La difracción de rayos X presta un excelente servicio en la identificación de sustancias que tienen la misma composición química, pero diferente estructura cristalina. Por ejemplo el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que aparece como calcita o aragonita.

Entre otras aplicaciones de la difracción de rayos X destacan las siguientes:  
 Identificación de fases en estudios de diagramas de fase (Cullity, cap. 12).

Identificación de estructuras cristalinas (Cullity, cap. 10).

Determinación del efecto del tratamiento térmico en las propiedades de un mate-

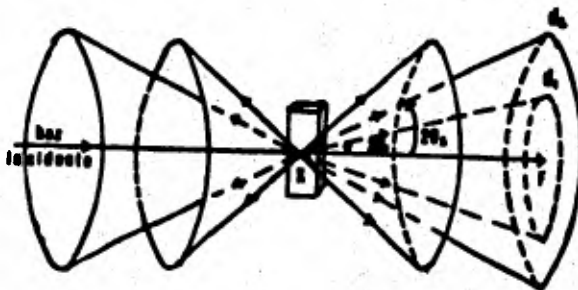


FIG. I-11



Fig. I-12



rial.

Diferenciación entre los estados cristalino y amorfo (ver el capítulo V, p.51).

### I.3. El espectrómetro de rayos X.

El espectrómetro de rayos X mide la longitud de onda de éstos. Dependiendo de la manera en que el espectrómetro de rayos X es utilizado podemos decir que consiste en dos instrumentos. Uno de ellos sirve para medir las longitudes de onda de los rayos X (líneas espectrales o espectro de los rayos X) por medio de un cristal de estructura conocida. El otro es un instrumento que sirve para estudiar materiales cristalinos y no cristalinos al analizar la manera en que difractan a los rayos X de longitud de onda conocida. El término espectrómetro se usa para describir ambos instrumentos pero debería aplicarse solamente al primero. Al segundo instrumento se le conoce como difractómetro.

Al método instrumental relacionado con el espectrómetro de rayos X se le conoce como fluorescencia de rayos X. Es un método no destructivo de análisis cuantitativo y cuantitativo de elementos químicos. Se basa en medir las longitudes de onda e intensidades de las líneas espectrales de los rayos X emitidas por excitación secundaria. El haz primario de un tubo de rayos X que irradia a la muestra, excita a los elementos químicos que la componen. Debido a esto, los elementos emiten líneas espectrales secundarias que tienen longitudes de onda características de cada uno de ellos (ésta es la base del análisis cualitativo). Las líneas espectrales son de diferentes intensidades dependiendo de la concentración de los elementos (en esto se basa el análisis cuantitativo). El método es aplicable a todos los elementos químicos cuyo número atómico es menor a 4 (berilio). Algunos instrumentos comerciales es tán limitados al número atómico 9 (flour). La muestra puede tener prácticamente cualquier forma como sólido, polvo, líquido, pasta y formas fabricadas.

Las partes principales de un espectrómetro las mostramos en la figura I-13. El haz de rayos X primario irradia a la muestra A que se encuentra sujeta en el contenedor B. Este se encuentra en el compartimiento de muestras C. La radiación secundaria pasa a través del colimador D y llega al cristal analizador E. Un segundo colimador F y el detector, están montados en un brazo común G. El detector convierte cada fotón de rayos X que absorbe, en pulsos de corriente eléctrica. Los pulsos son amplificados por el preamplificador que se encuentra colocado cerca del detector y en el mismo brazo que éste.

Cuando se miden longitudes de onda mayores a  $2\overset{\circ}{\text{A}}$ , es necesario reducir la absor

ción presente en la trayectoria de la radiación por medio de un recinto que contiene helio o que está al vacío (H). Indicamos por I y J los colimadores que pueden ser colocados cuando se analizan muestras pequeñas. Para ampliar la información sobre el espectrómetro ver Bertin, p. 93.

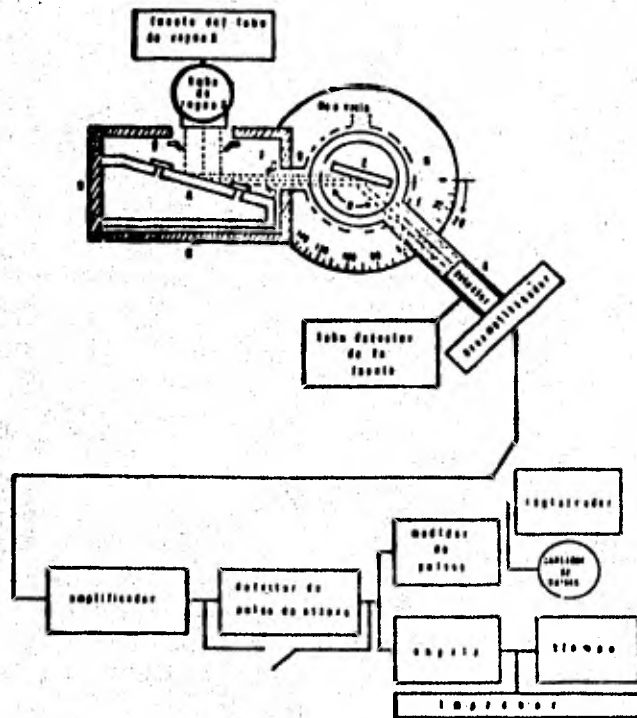


Fig. I-13

El difractómetro es el otro modo alternativo de operación. El cristal y el brazo del detector pueden girar en un plano horizontal o vertical. El eje del goniómetro (mecanismo de manejo para el cristal y el brazo del detector) puede ser vertical u horizontal.

Aunque el espectrómetro y el difractómetro se basan en la Ley de Bragg para analizar las muestras, sus modos de operación son diferentes. En el difractómetro el contenedor B de la muestra y el compartimiento C se omiten. El tubo de rayos X gira alrededor de su eje por lo que el haz primario pasa a través del colimador D. El cristal particular E se reemplaza por la muestra policristalina que se quiere analizar (ver Fig. I-14).

Una longitud de onda conocida (la línea  $K_{\alpha}$  del tubo de rayos X)<sup>\*</sup> se hace inci-

\* Ver apéndice.

dir sobre la muestra. Como ésta se gira a través de valores sucesivos de  $\theta$ , cada conjunto de planos del cristal (hkl) con su espacio interplanar  $d$  característico, satisface la Ley de Bragg y difracta la longitud de onda incidente.

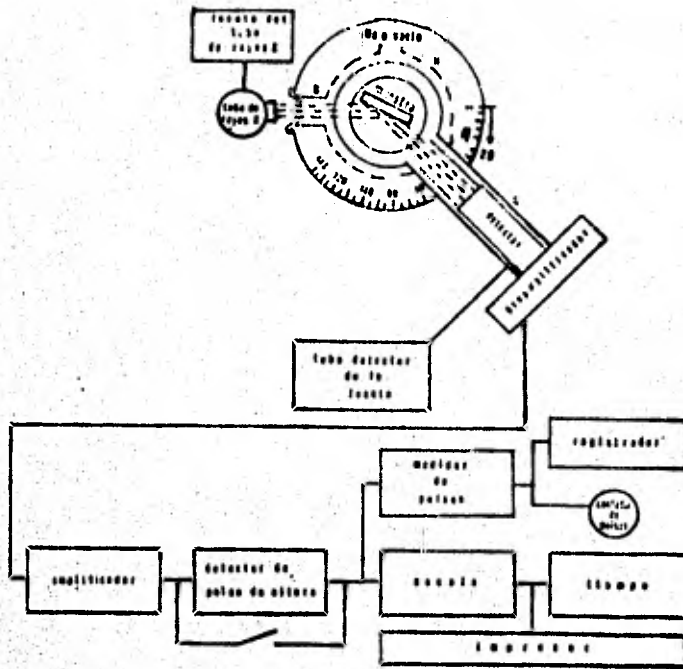


FIG. 1-18

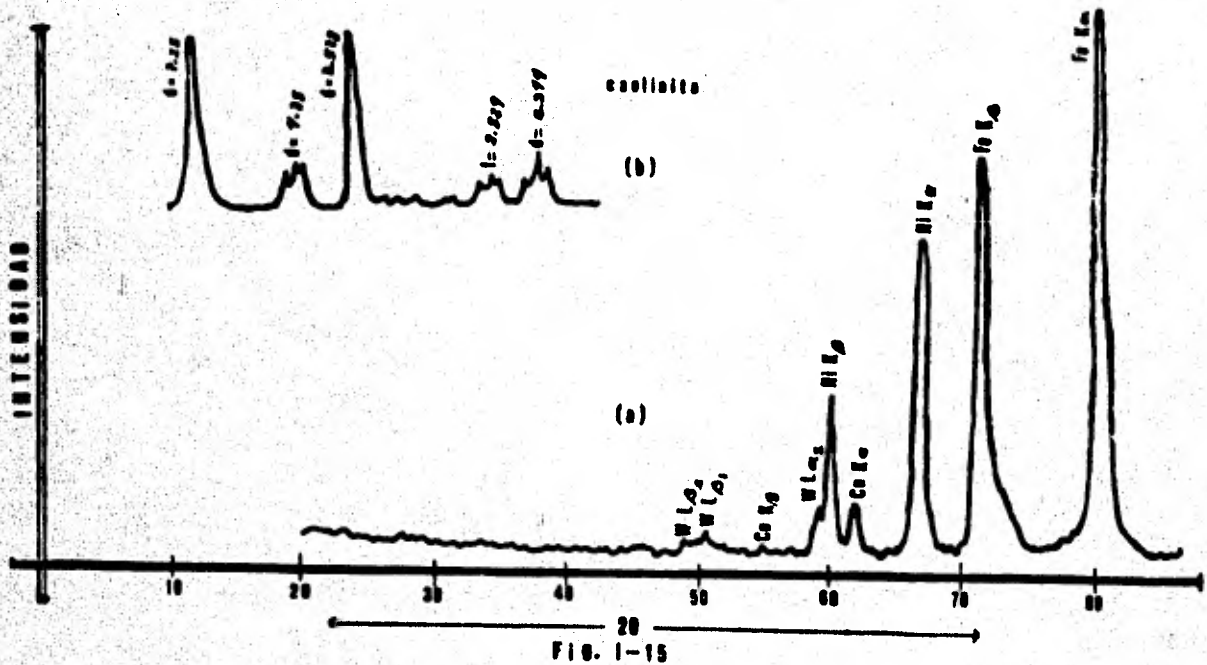
Las funciones del espectrómetro y del difractómetro pueden compararse en términos de la Ley de Bragg como lo mostramos en la siguiente tabla

Tabla I-1

Ley de Bragg	$n\lambda$	$2d$	$\text{sen } \theta$
Espectrómetro	calculada	conocida	medido
Difractómetro	conocida	calculada	medido

Ambos instrumentos dan como resultado gráficas que consisten en picos donde el eje vertical representa la intensidad relativa difractada y el eje horizontal el ángulo  $2\theta$ . En la gráfica del espectrómetro cada pico representa una longitud de onda diferente, difractada por el mismo conjunto de planos del cristal analizador. En la

gráfica obtenida en el difractómetro, cada pico representa la misma longitud de onda (la línea  $K_{\alpha}$ ) pero difractada por un conjunto de planos diferentes pertenecientes a la muestra cristalina. En la figura I-15 mostramos los diagramas de muestras obtenidos en un espectrómetro (a) y en un difractómetro (b).



El aparato que utilizamos en el análisis por difracción de rayos X, es un sistema espectrométrico semiautomático de rayos X PW 1410/20 de Philips, que se encuentra en el laboratorio de rayos X del Instituto de Geología de la UNAM. Consta de un generador de rayos X, espectrómetro, difractómetro, equipo eléctrico de mediciones y de registro y accesorios opcionales. En la Fig. I-16 mostramos el equipo completo.

El generador es el PW 1130/96 y genera una potencia máxima de 3 KW y un voltaje que varía de 20 a 60 KV en intervalos de 5 KV. La corriente del tubo se ajusta entre 5 y 80 mA en intervalos de 5 mA (Fig. I-17).

El equipo electrónico de mediciones y de registro, está constituido por una unidad de control de canal PW 1390 y una unidad de registro PM 8203 respectivamente (Fig. I-18).

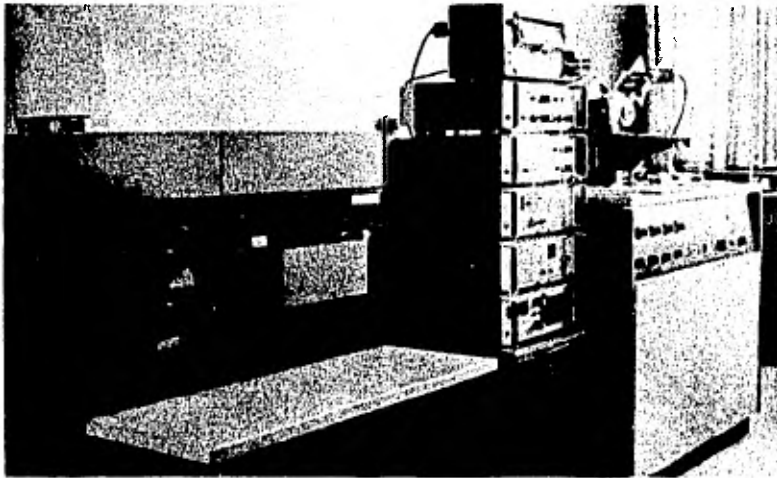


Fig. 1-16



Fig. 1-18

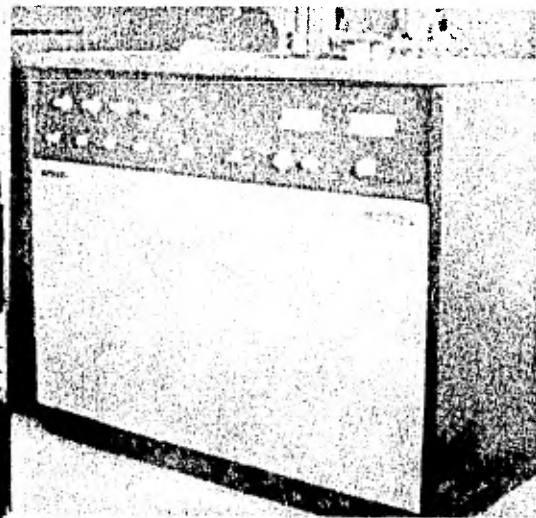


Fig. 1-17

#### I.4. Técnicas fotográficas de polvos y difracción.

A continuación mencionamos otras técnicas de análisis basadas en la difracción de rayos X. También ampliamos la información de la técnica desarrollada a partir del difractómetro y hacemos una evaluación de ésta última y la técnica fotográfica de polvos de Debye-Scherrer.

##### Métodos de polvos por difracción de rayos X.

Los métodos de polvos se caracterizan por utilizar un haz estrecho de rayos X monocromático, esto es, de una longitud de onda definida, que incide sobre un polvo compuesto de partículas finas orientadas al azar. Bajo estas condiciones y como lo ilustramos en la Fig. I-19, todos los rayos difractados por conjuntos de planos con una distancia  $d_1$  entre ellos, generan un cono de un semiángulo  $2\theta_1$  en el ápice. Planos con espaciamentos  $d_2$  generan un cono de semiángulo  $2\theta_2$  y así sucesivamente. Aquellos conos formados por los rayos difractados que intersectan una película fotográfica colocada perpendicularmente al haz XF, producen un patrón de anillos concéntricos (Fig. I-12).

Si el número total de orientaciones de las partículas irradiadas por el haz de rayos X es muy pequeño, los anillos de difracción serán discontinuos y difusos. Esta dificultad la podemos remediar incrementando el número de partículas o moviendo la muestra de tal manera que cada partícula asuma una gran variedad de orientaciones con respecto al haz de rayos X.

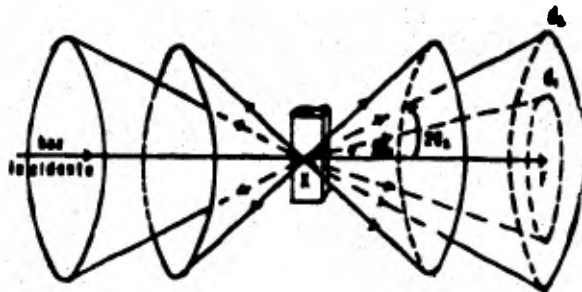


Fig. I-19

Existen tres métodos principales de polvos que se diferencian entre sí por la posición relativa de la muestra y de la película fotográfica. Estos métodos son el de Debye-Scherrer, el de enfocamiento y el de agujero pequeño. Discutiremos sólo el primero por destacar en la identificación de compuestos. Para ampliar la información sobre los otros métodos ver Cullity, pp. 156 y 163.

##### Método de Debye-Scherrer.

En el método de Debye-Scherrer colocamos la película fotográfica sobre la superficie de un cilindro y la muestra en el eje de éste. Los rasgos geométricos de

éste método los mostramos en la Fig. I-20. El haz incidente pasa a través de un filtro F, para eliminar la radiación característica  $K_{\beta}$ .<sup>\*</sup> Después de esto los rayos  $K_{\alpha}$  son colimados por medio del dispositivo C. El haz estrecho resultante incide sobre la muestra cilíndrica X y las secciones de los diferentes conos de difracción son intersectados por la tira de película fotográfica P. Es conveniente girar la muestra en polvo alrededor de su eje, con el fin de incrementar el número de partículas que contribuyen en cada haz difractado.

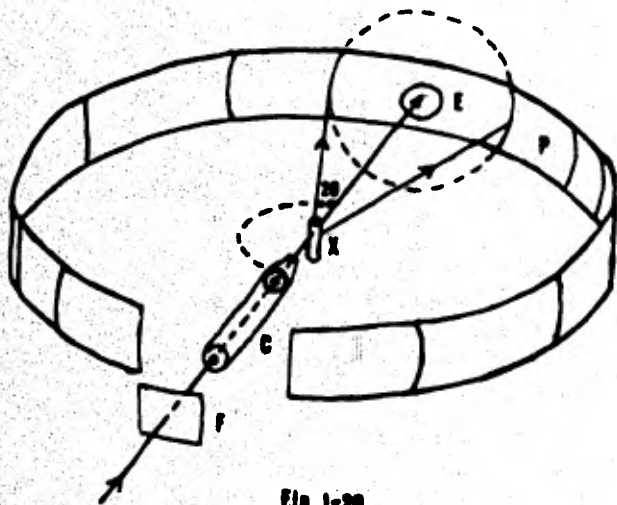


Fig. I-20

dispositivo para detener y confinar el haz transmitido, un soporte para sostener la película fotográfica con seguridad en la circunferencia interior de la cámara y un soporte para la muestra que puede girar.

Los diámetros de las cámaras varían de aproximadamente 5 a 20 cm. Si el diámetro es grande, la resolución o separación de un par de líneas particular, de la película fotográfica, será grande.

La duración óptima de una exposición para obtener un patrón de difracción bien definido, depende de varias variables. Entre ellas tenemos: (1) el poder de absorción de la muestra en polvo y el soporte de la misma; (2) la longitud de onda de los rayos X; (3) las dimensio

Las principales ventajas del método de Debye-Scherrer son: (1) la pequeña cantidad de muestra en polvo que requerimos (podemos usar 0.1 mg); (2) se cubren prácticamente todos los haces difractados producidos por la muestra y (3) la simplicidad del aparato y la técnica que empleamos.

En la Fig. I-21 mostramos una cámara de Debye-Scherrer. Consiste esencialmente de una cámara cilíndrica con una cubierta que la protege de la luz, un colimador para admitir y definir el haz incidente, un

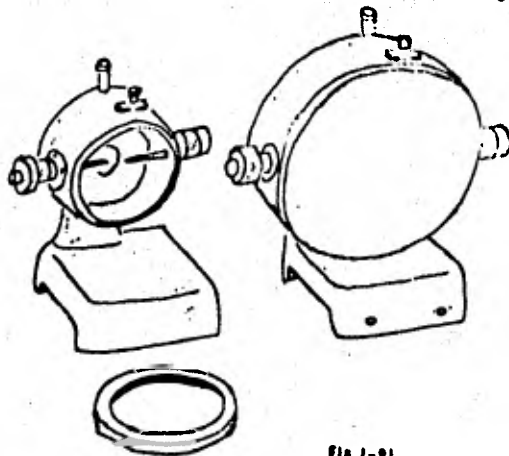


Fig. I-21

\* Ver apéndice.

nes de la muestra; (4) el radio de la cámara; (5) el tipo de película fotográfica utilizada; (6) el voltaje al que opera el tubo y la presencia o ausencia de un filtro. De lo anterior resulta que no podemos proponer reglas definidas para el tiempo de exposición que podamos aplicar en todas las situaciones experimentales. A continuación presentamos una tabla como guía para ayudar a escoger periodos de exposición correctos.

Tabla I-2

Exposiciones en donde se consideran varias condiciones experimentales para cámaras de Debye-Scherrer.

Diámetro de la cámara (mm)	Diámetro de la abertura (mm)	Filtro	Limaduras de metal	Sales simples y minerales	Compuestos orgánicos e inorgánicos y minerales
57.3	1.0	no	5 min.	10 min.	20 min.
57.3	1.0	si	10 min.	20 min.	40 min.
57.3	0.5	no	15 min.	30 min.	1 hr.
114.6	1.0	"	"	"	"
57.3	0.5	si	30 min.	1 hr.	2 hr.
114.6	1.0	"	"	"	"
114.6	0.5	no	1 hr.	2 hr.	4 hr.
114.6	0.5	si	2 hr.	4 hr.	8 hr.

Las condiciones en la obtención de la tabla fueron: voltaje del tubo de rayos X de 30 KV; energía operacional de 800 a 1000 W; el blanco puede ser Mo, Ag, Cu, Fe o Co; la muestra en forma de cilindro con el polvo montado en la parte de afuera de una fibra muy fina o dentro de un tubo capilar (ver p. 24).

#### Técnica difractiva de polvos.

Como ya hemos mencionado (p. 12), el difractor está diseñado para difractar los rayos X de una longitud de onda definida, al incidir estos sobre la muestra en polvo. Además se caracteriza por emplear un detector que mide la intensidad



local de los haces difractados, a diferencia de la película fotográfica. También consta de un arreglo especial para incrementar la intensidad y resolución.

En una cámara de polvos (cámara de Debye-Scherrer), la intensidad de un haz difractado la medimos por el ennegrecimiento que produce sobre la película fotográfica. En el difractómetro, la intensidad de un haz difractado la medimos directamente por medio de un detector, al producirse la ionización de un gas o la fluorescencia de un sólido. El detector convierte la radiación difractada en impulsos eléctricos que se registran en una gráfica (diagrama o difractograma) en la que se forma el patrón de difracción.

Básicamente, el diseño de un difractómetro es parecido al de la cámara de Debye-Scherrer con la diferencia de que el detector movable sustituye a la tira de película fotográfica. En ambos instrumentos utilizamos radiación monocromática y el detector de rayos X esta colocado sobre la circunferencia de un círculo centrado en la muestra en polvo. Las características esenciales de un difractómetro las indicamos en la Fig. I-22. La muestra en polvo C, en la forma de una placa plana, esta sujeta en el compartimiento H que puede girar alrededor del eje O perpendicular al

plano del dibujo. S es la fuente de rayos X y T el blanco del tubo de estos. Los rayos X divergen de la fuente y son difractados por la muestra, formandose un haz convergente que tiene su foco en la rendija F. Finalmente, el haz difractado llega al detector G. Con el fin de definir y colimar, tanto el haz incidente como el difractado, se tienen dos rendijas especiales A y B. Las rendijas B y F, así como el detector G, se encuentran en el brazo del goniómetro E que puede girar también alrededor del eje O y cuya posición angular  $2\theta$  podemos leer en la escala graduada K. Los soportes E y H es tan acoplados mecánicamente de tal mane-

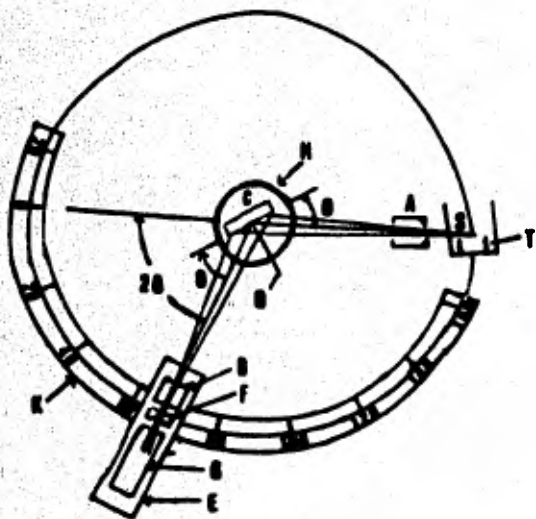


Fig. I-22

ra que un giro del detector de  $2x$  grados, es acompañado automáticamente por un giro de la muestra  $x$  grados. Este acoplamiento asegura que los ángulos de incidencia so-

bre y de difracción de la muestra plana, sean siempre iguales uno a otro e iguales a la mitad del ángulo total de difracción. El arreglo es necesario para preservar las condiciones de enfocamiento. El detector lo podemos manejar a una velocidad angular constante alrededor del eje del difractómetro o mover a mano a cualquier posición angular deseada.

En la Fig. I-23 mostramos el instrumento comercial utilizado, cuyo eje es horizontal, moviéndose el detector en un plano vertical.

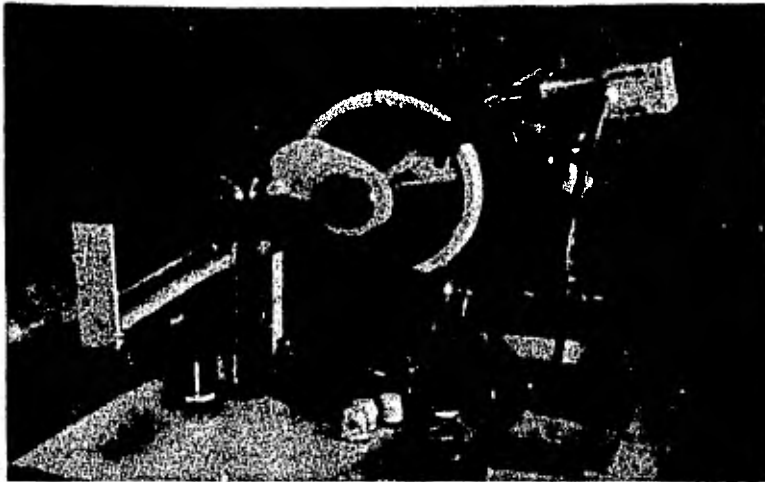


Fig. I-23

A continuación describimos la manera en que obtenemos un patrón de difracción a partir de una sustancia desconocida, por medio del difractómetro. Colocamos el detector en  $2\theta = 0^\circ$  y lo conectamos a un medidor de pulsos. El detector se mueve a una velocidad angular constante barriendo valores crecientes de  $2\theta$  hasta completar todo el rango angular. Al mismo tiempo el papel graficador, que se encuentra en el instrumento de registro, se mueve también a una velocidad constante de tal manera que las distancias a lo largo de la longitud del papel graficador son proporcionales a  $2\theta$ . El resultado que obtenemos es un diagrama como el que ilustramos en la Fig. I-15 (b). En el diagrama se da un registro de los conteos por segundo (proporcionales a la intensidad difractada), contra el ángulo  $2\theta$  formado por el haz transmitido y por el difractado (ver Fig. I-9).

Comparación de los métodos difractométrico y fotográfico.

Las técnicas de polvos difractométrica y fotográfica, tienen ventajas y desventajas. A continuación hacemos referencia a ellas.

Difractómetros: (1) los difractómetros son más rápidos que los métodos fotográficos. En muchos estudios de minerales arcillosos es suficiente medir de  $2^{\circ}$  a  $62^{\circ}$  para  $2\theta$ , utilizando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a razón de  $2^{\circ}$  por minuto. De esta manera obtenemos un registro en 30 minutos. (2) en las investigaciones donde sea suficiente medir un intervalo angular corto (para analizar la variación de una línea particular difractada), el difractómetro es superior al método fotográfico. (3) las intensidades y los contornos de la línea se registran cuantitativamente y evitamos el consumir tiempo en los procesos fotográficos. (4) la preparación y montaje de la muestra es fácil (ver p. 25). (5) los espaciamientos interplanares de la muestra mayores a  $30 \text{ \AA}$ , los podemos medir con facilidad. (6) obtener un muestreo estadístico apropiado de los compuestos de la muestra, reduciendo las partículas de ésta a un tamaño suficientemente pequeño, es más difícil de alcanzar con el difractómetro que con el registro fotográfico. El polvo cernido en una malla 300 es suficiente para el trabajo fotográfico. En el difractómetro las dimensiones de las partículas deben ser de alrededor de 5 micras o menos. Estas consideraciones resultan importantes cuando estudiamos materiales asociados a las arcillas (ver p. 27). (7) cuando requerimos analizar muestras con orientaciones al azar, nos conviene utilizar polvos colocados en tubos delgados que hacemos girar en una cámara de polvos, en lugar de utilizar las capas planas de la muestra montada en el difractómetro. (8) generalmente se considera más difícil el reconocimiento de líneas difractadas débiles en los difractogramas que en las fotografías de polvos.

Método fotográfico: (1) el equipo que empleamos en el método fotográfico es simple en su construcción y mantenimiento y su instalación es barata. Podemos modificar el equipo con facilidad cuando sea necesario. (2) las investigaciones donde nos interesa analizar cuidadosamente las líneas de difracción débiles, se facilitan con los registros fotográficos. (3) para registrar espaciamientos interplanares grandes (más allá de  $20 \text{ \AA}$ ) necesitamos cámaras con diseño especial. Estudios de difracción a pequeños ángulos demuestran que podemos registrar espaciamientos de varios cientos de unidades de angstroms (ver Brown p. 7).

#### 1.5. Presentación y preparación de muestras.

A continuación damos algunas consideraciones generales de las técnicas de preparación y presentación de muestras en polvo que utilizamos en en la técnica foto-

gráfica de polvos y difractométrica.

#### Preparación de polvos.

En la preparación de muestras en polvo debemos realizar uno o más de los siguientes tratamientos: secado, calentamiento, inclusión de un aditivo, mezcla y molido.

Secado. Antes de cualquier otro tratamiento, debemos secar el polvo a cierta temperatura. Los polvos inorgánicos se suelen secar a 120° C por varias horas o durante la noche, con el fin de expeler residuos y humedad.

Calentamiento. Podemos calentar el polvo a temperaturas de varios cientos de grados para expeler agua combinada, convertirlo en un óxido y romper su estructura cristalina (ver p. 51).

Inclusión. Puede ser necesario añadir algún material a la muestra en polvo como es el caso del montaje del polvo en una fibra (ver p. 23) o el añadir vidrio para moler una muestra de mica. Entre los diversos aditivos tenemos los abrasivos y pegamentos.

Mezcla. Después de haber añadido ciertas sustancias o compuestos, podemos mezclar u homogeneizar el polvo por medio de una espátula o agitándolo en un recipiente.

Molido. Antes de colocar el polvo en un portamuestras, debemos pasarlo por una malla 325 o 400. Si usamos algún aditivo, debemos agregarlo antes de la operación de molido para uniformizar el tamaño de las partículas del polvo base y los aditivos. El molido lo podemos hacer manualmente con un mortero de ágata, carburo de silicio o carburo de boro. Puede que no sea posible moler polvos de muchas fases (diferentes compuestos) a un tamaño de sus partículas uniforme y pequeño, si aquellas tienen diferentes durezas. En tales casos nos conviene usar técnicas de molido idénticas para todas las muestras relacionadas en el análisis.

Es importante mencionar las principales desventajas que se presentan al trabajar con muestras en polvo. Entre éstas destacan las siguientes: (1) podemos introducir impurezas al realizar la operación de molido, especialmente cuando la muestra es un abrasivo. (2) la intensidad de la línea espectral de un elemento específico, en una muestra en polvo, no solo depende de la concentración de tal elemento, sino también del tamaño de las partículas. La intensidad es constante para partículas extremadamente pequeñas hasta cierto tamaño y decrece al aumentar el tamaño de estas. (3) si el polvo no es homogéneo, las partículas de diferente tamaño, forma, densi-

dad o composición, tienden a segregarse. Es muy importante que en cualquier análisis todas las muestras tengan, en promedio, el mismo tamaño de las partículas y la misma distribución de tamaño-partícula.

#### Presentación y montaje de polvos.

Método de Debye-Scherrer. Debemos montar el polvo de tal manera que no este expuesto ningún material extraño al haz de rayos X. En la práctica es difícil lograrlo. Sin embargo en la mayoría de los trabajos de difracción es suficiente que coloquemos el polvo en el camino del haz junto con una cantidad limitada de material no cristalino como vidrio, polímero o una fibra fina, que solo generan un patrón difuso y tenue. Estos efectos son opacados completamente por el patrón de la muestra o son muy pequeños, no causando errores de interpretación. Los tres métodos principales para preparar una muestra cilíndrica con ayuda de una sustancia extraña son: (a) formar una muestra cilíndrica con el polvo en la parte exterior de una fibra que sirve de apoyo; (b) colocar el polvo dentro de un tubo cilíndrico de paredes delgadas; (c) moldear el polvo en forma de cilindro mezclándolo con un material poco adhesivo. Un cabello o una fibra muy fina constituyen un excelente soporte para el método (a), puesto que no contribuyen en forma apreciable al patrón de difracción, si el diámetro de la muestra ya adherida es de 0.2 mm o más. Podemos mezclar el polvo con bálsamo de canada, goma de tragacanto o algún otro pegamento amorfo adecuado. Debido a la flexibilidad de este tipo de montaje, lo utilizamos en cámaras en donde el eje de la muestra es vertical. Cuando el eje de la cámara es horizontal, necesitamos usar una fibra rígida. Algunas fibras que nos sirven, tienen un diámetro de 0.2 a 0.4 mm y las podemos obtener de una varilla de Pyrex.

Las bases para montar las fibras rígidas, las podemos hacer cortando una varilla de latón de 0.95 cm de largo por 0.32 cm de ancho. La perforamos longitudinalmente con una abertura de 0.18 cm de diámetro. En la parte superior de la base de latón, colocamos un pedacito de plastilina. La terminal larga de la fibra de vidrio la incertamos dentro de la plastilina de tal manera que quede coaxial con la base cilíndrica del latón (Fig. I-24).

Una técnica de montaje satisfactoria, consiste en colocar el polvo dentro de tubos de vidrio de paredes delgadas y de baja absorción. El grosor de la pared debe ser muy fino (del orden de 0.01 mm).

Mezclando el polvo con un pegamento amorfo como colodión o goma de tragacanto,

podemos formar una muestra cilíndrica que se soporte así misma utilizando un equipo muy simple. Hacemos a continuación una descripción de ésta técnica.

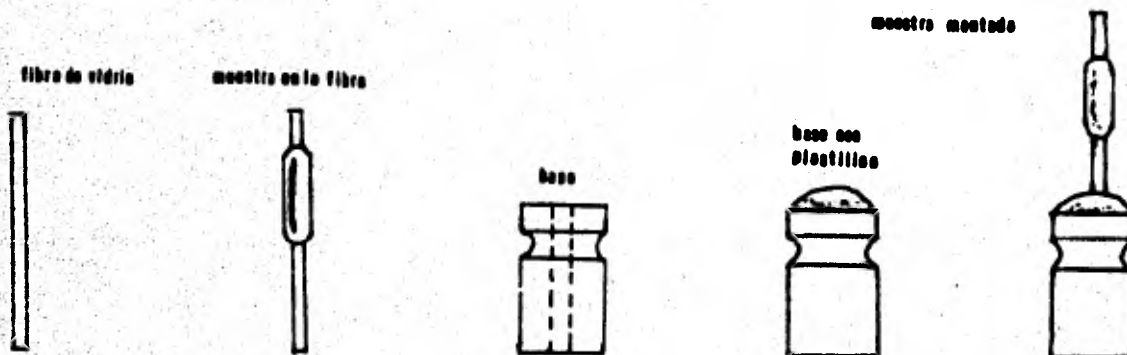


Fig. I-24

En un portaobjetos colocamos una pequeña cantidad de la muestra en polvo (0.05 gr), como lo ilustramos en la Fig. I-25 (a). Le agregamos un poco de pegamento amorfo y la mezclamos (Fig. I-25 (b)). Extendemos la mezcla hasta obtener una película fina con ayuda de otro portaobjetos (Fig. I-25 (c)). Separamos los portaobjetos y desprendemos la película con ayuda de una navaja (Fig. I-25 (d)). Hacemos un pequeño cigarrillo de aproximadamente 1 mm de diámetro y de 1.5 cm de largo (Fig. I-25 (e)). Colocamos el cigarrillo en la abertura del soporte y procedemos a irradiarlo una vez alineado el equipo (Fig. I-25 (f)).

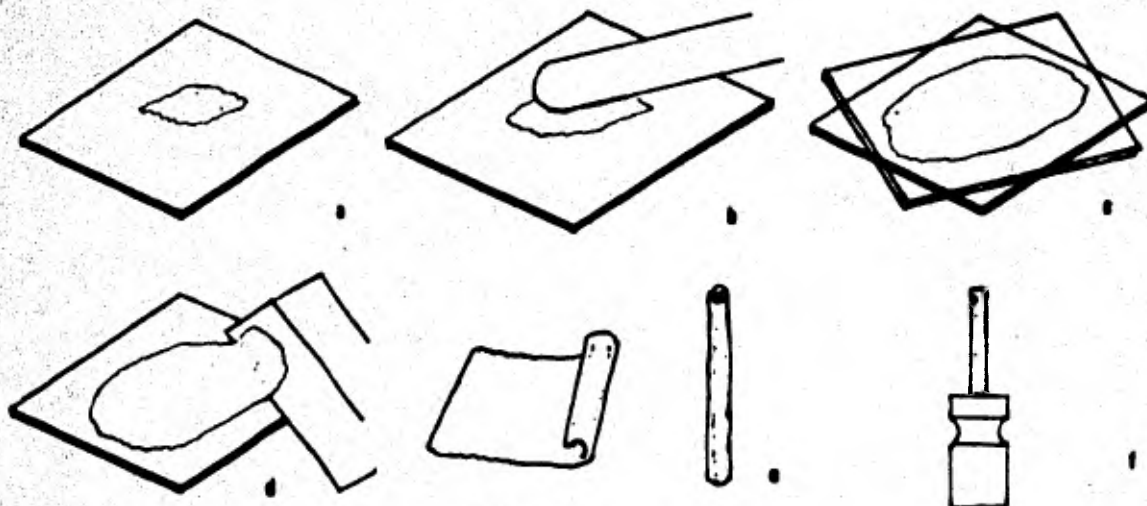


Fig. I-25

**Método difraccionétrico.** Dentro de la variedad de métodos para montar polvos, recomendamos el siguiente procedimiento que reduce la orientación preferencial y da lugar a una superficie plana.

El contenedor de muestras es una celda rectangular de aluminio de 2 x 1.5 cm y de 2 mm de profundidad en el hueco central (Fig. I-26). Otros utensilios empleados en este método incluyen una pequeña espátula, una hoja de rasurar y un portaobjetos. El procedimiento es el siguiente: colocamos el polvo en exceso dentro de la cavidad de la celda de aluminio (Fig. I-27 (a)).

Con el canto de la espátula esparcimos el polvo dentro de la cavidad (Fig. I-27 (b))

Por medio de una hoja de rasurar retiramos el sobrante (Fig. I-27 (c)).

Presionamos suavemente pero con firmeza, con la parte plana de la espátula para comprimir el polvo (Fig. I-27 (d)).

Colocamos el portaobjeto sobre la celda de aluminio presionando para lograr una superficie plana del polvo (Fig. I-27 (e)).

Retiramos el portaobjetos con la hoja de rasurar, teniendo cuidado de no alterar la superficie compuesta por el polvo (Fig. I-27 (f)).

Quitamos cuidadosamente el sobrante quedando lista la muestra para ser colocada en el difractor (Fig. I-27 (g)).

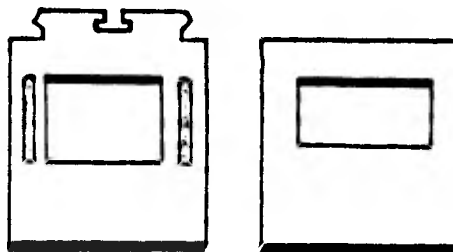


Fig. I-26

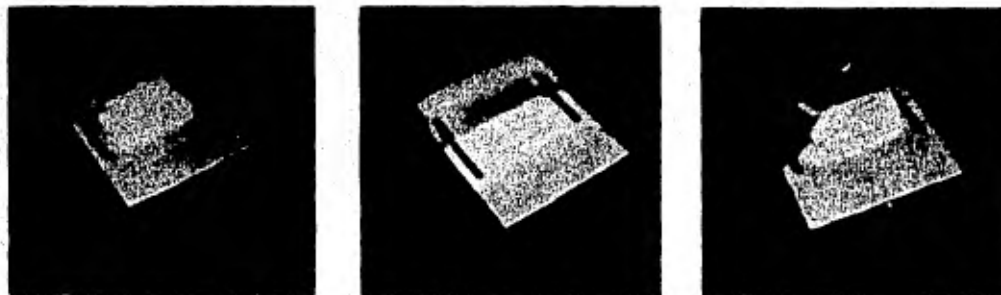
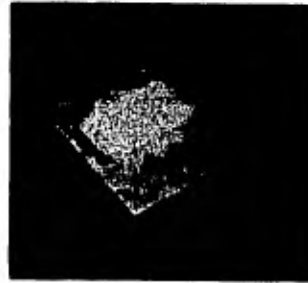


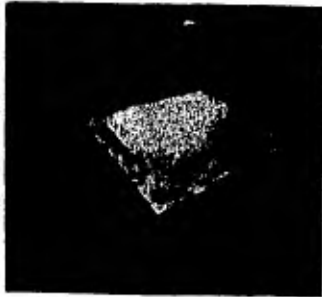
Fig. I-27



1



2



3



4

FIG. 1-27



## CAPITULO II

### ESTRUCTURA Y COMPOSICION DE LOS PRINCIPALES MINERALES PRESENTES EN LAS ARCILLAS.

#### II.1. Arcilla y minerales de la arcilla.

El suelo esta formado por materia orgánica y por pequeñas partículas producto de la descomposición de las rocas. Estas partículas las podemos dividir de un modo general según su tamaño, en arena, lino y arcilla.

Las partículas más finas son la de la arcilla cuyo tamaño se haya estrechamente relacionado con las propiedades de los minerales que la constituyen. La arcilla se define, en las ciencias que tratan del suelo, como la fracción del mismo consistente en partículas cuyo diámetro es menor a  $4 \mu\text{m}$ , aunque existe la tendencia de considerar  $2 \mu\text{m}$  como límite superior de sus dimensiones (Carroll, p.2). Las arcillas no son sólo partículas y agregados de partículas, sino también, rocas constituidas por los denominados minerales de la arcilla.

Podemos hacer una distinción entre los minerales de la arcilla y las arcillas propiamente dichas. Los primeros son los minerales característicos que las componen, mientras que éstas últimas son rocas en las que los minerales de la arcilla se encuentran mezclados en variadas proporciones (en la mezcla puede haber también arena, carbonato de calcio, cuarzo, feldespatos y óxidos de hierro). Es por estas mezclas que tenemos una gran diversidad de arcillas naturales. El término arcilla encierra cuatro acepciones diferentes según hagamos referencia al tamaño de las partículas, los minerales, las rocas o su uso más corriente y extendido como material plástico. En la Fig. II-1 presentamos un diagrama que obtuvimos por difracción de rayos X,

de una arcilla de Tomatlan, Jal., en donde observamos cuarzo (Q), feldespato (F), caolinita (K), ilita (I) y dolomita (D), como sus principales constituyentes.

#### II.2. Estructura y composición de los principales minerales arcilloso.

En un mineral arcilloso representamos a los elementos que lo componen, por medio de esferas

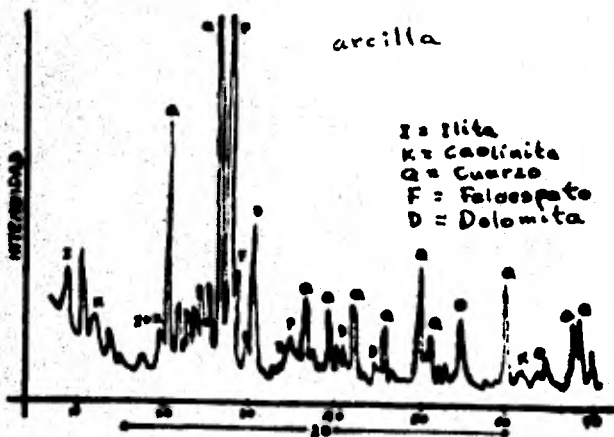


Fig. II-1

dispuestas tridimensionalmente (Fig. II-2). Tales elementos son el oxígeno, silicio, aluminio, hierro, potasio y magnesio, que se encuentran en estado iónico, es

decir, tienen como mínimo un electrón más o un electrón menos que el átomo no ionizado. Poseen por tanto carga eléctrica. Las esferas forman bloques y la disposición de estos determina el tipo de mineral. Según como esten dispuestos los bloques, tenemos un grupo determinado de mineral de la arcilla. En general consideramos siete grupos. Debemos tener en cuenta que en cada grupo un elemento típico puede ser sustituido por otro. Por ejemplo, los átomos de aluminio pueden sustituir a los de silicio o los del magnesio a los del aluminio. Este tipo

de sustitución da lugar a las diferentes especies minerales de la arcilla conociéndose unas cincuenta.

En la mayoría de los minerales arcillosos, consideramos dos unidades atómicas estructurales. Una unidad consiste de dos láminas de átomos de oxígeno o de hidróxilos estrechamente agrupados, en las que átomos de aluminio, hierro o magnesio se encuentran dentro de un octaédro por lo que están equidistantes de seis átomos de oxígeno o hidróxilos (Fig. II-3). La segunda unidad consiste de tetraédros donde



Fig. II-2

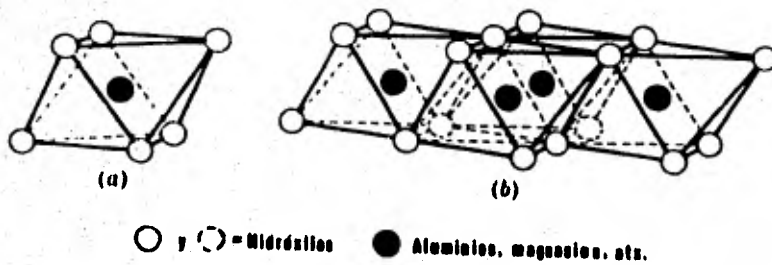


Fig. II-3

un átomo de silicio es equidistante de cuatro átomos de oxígeno o hidróxilos. Los grupos de tetraédros forman una red hexagonal que se repite, formando una capa de

composición  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  (Fig. II-4). Los tetraédros están arreglados de tal manera que las puntas de todos ellos apuntan en la misma dirección y sus bases están en el mismo plano (hay casos excepcionales en los que se encuentra invertido alguno de los tetraédros). Podemos considerar la estructura que forman los tetraédros, co

mo un plano de átomos de oxígeno que constituyen la base del grupo de tetraédros; un plano de átomos de silicio, con cada

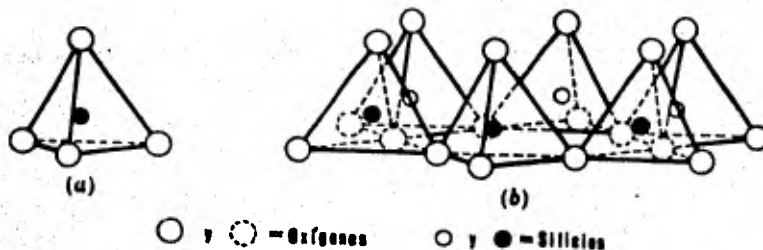


Fig. II-4

uno de estos colocado entre tres átomos de oxígeno formando una red hexagonal; y un plano de hidróxilos colocados, cada uno de ellos, directamente arriba de los átomos de silicio, esto es, en la punta de los tetraédros.

Algunos minerales arcillosos son fibrosos y están compuestos por unidades es estructurales diferentes a las que ya hemos mencionado. La unidad estructural básica de estos minerales esta compuesta por tetraédros de átomos de silicio arreglados en una cadena doble, de composición  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$  como lo indicamos en la Fig. II-5. La estructura es similar a las láminas de tetraédros de átomos de silicio en los minera

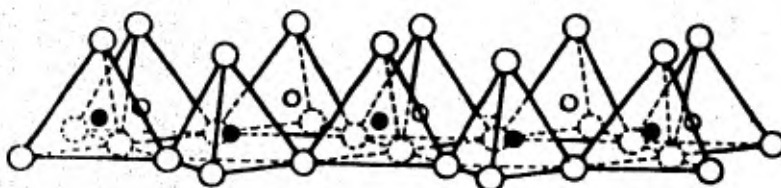


Fig. II-5

les de capas, excepto que en este caso, es continua solamente en una dirección. Las cadenas están unidas por átomos de aluminio y/o magnesio, en donde cada uno de es-

tos están rodeados por seis átomos de oxígeno.

Seis de los siete grupos de minerales de la arcilla se componen de silicatos laminares o en capas. Los minerales del grupo restante tienen forma de bandas.

Los grupos de los minerales arcillosos son los siguientes: 1. grupo del caolín; 2. grupo de la illita; 3. grupo de la esmectita; 4. grupo de la clorita; 5. grupo de la vermiculita; 6. grupo de capas mezcladas; 7. grupo de la zepiolita-attapulgita. Nosotros mencionaremos los tres primeros grupos y dentro de cada uno de estos describiremos la estructura y composición de la caolinita, illita y biotita, y montmorillonita, por ser los que se presentan con mayor frecuencia en las arcillas. Para obtener más información sobre los minerales y grupos restantes, vease a Brown, G., capítulos II, del IV al IX y XI.

Grupo del caolín. En este grupo se encuentran las llamadas arcillas blancas útiles, entre otras cosas, en la fabricación de porcelana y para dar blancura y grameje al papel. Recibe este nombre por una colina de China de donde se extrajo arcilla blanca durante siglos.

La especie principal de este grupo es la caolinita. Su estructura esta compuesta de una lámina de tetraédros de átomos de silicio y de una lámina de octaédros de átomos de aluminio que forman una capa común (Fig. II-6). La distancia entre capas consecutivas es

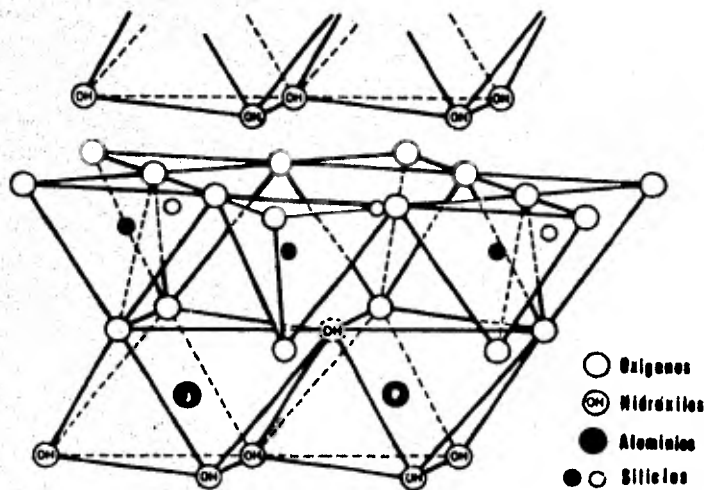


Fig. II-6

de 7 Å. La fórmula química de la caolinita es la siguiente:  $2SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O$ .

Grupo de la illita.

Recibe éste nombre del estado de Illinois, EE.UU. Los minerales de este grupo son muy abundantes.

La unidad estructural básica esta dada por una capa compuesta de dos láminas de tetraédros y una lámina de octaédros en el centro.

Las puntas de los tetraédros en cada una de las láminas, apuntan hacia el centro de la unidad y se cambian

dros en cada una de las láminas, apuntan hacia el centro de la unidad y se cambian

con la lámina de octaédros formando una sola capa. La unidad es similar a la de la montmorillonita con la excepción de que algunos átomos son reemplazados por átomos de aluminio. Las capas que forman la unidad estructural se extienden en las direcciones *a* y *b*, y se apilan en la dirección *c* (ver Fig. I-6 (b), p. 5). En la Fig. II-7 presentamos una estructura de este tipo. La distancia entre capas consecutivas es de 10 Å.

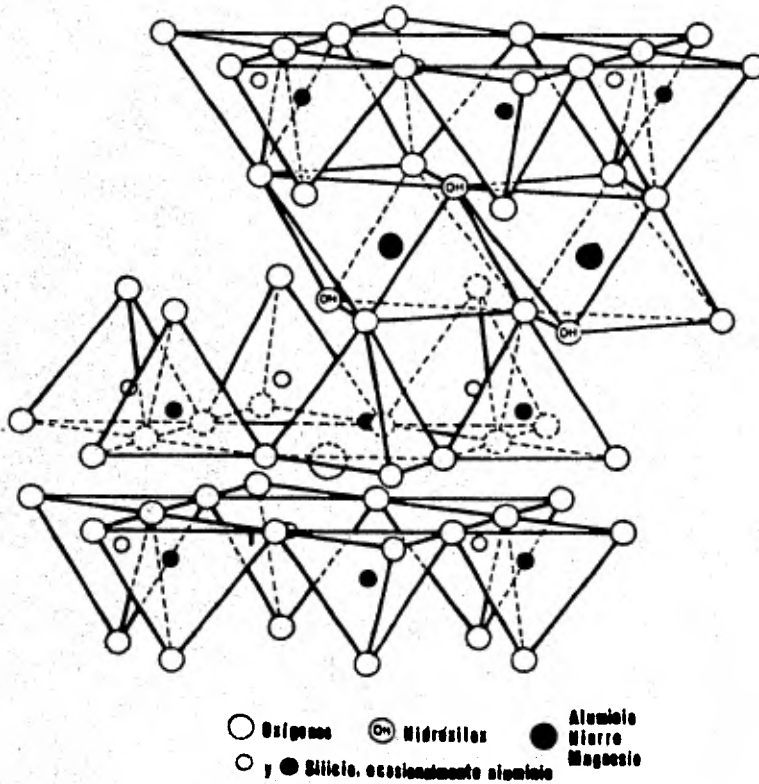
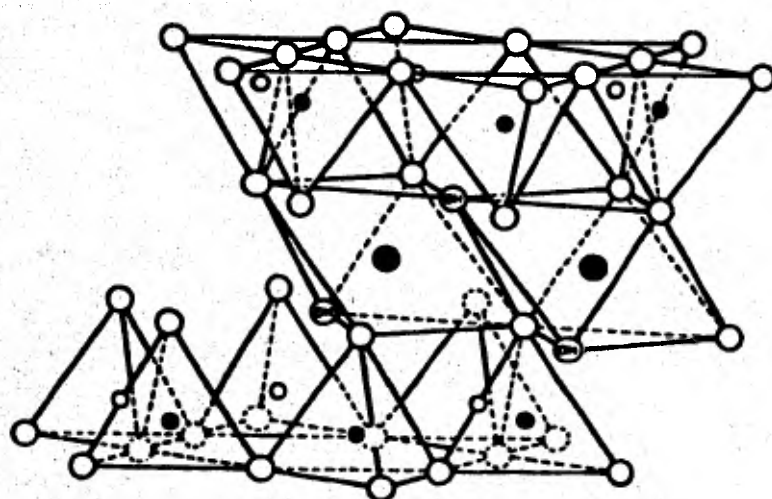


Fig. II-7

La composición química de la illita es similar a la de la mica blanca a diferencia de que la primera contiene más agua y óxido de silicio y menos potasio. Dentro de este grupo tenemos a la biotita cuya estructura es trioctaédrica. Con frecuencia los minerales de la illita se presentan en partículas extremadamente pequeñas mezcladas con otros minerales arcillosos.

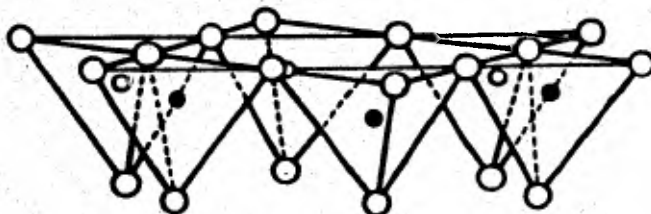
Grupo de la esmectita. Este grupo se conocía hasta hace poco, como grupo de la montmorillonita, nombre que proviene de la ciudad de Montmorillon, Francia. Hoy en día se le conoce también como grupo de la esmectita, denominación que alude su estructura en capas.

La especie de esmectita más familiar es la montmorillonita. Se compone de unidades que consisten de dos láminas de tetraédros y una lámina central de octaédros. Todas las puntas de los tetraédros apuntan en la misma dirección y hacia el centro de la unidad (Fig. II-8). Las unidades son continuas en las direcciones *a* y *b*, y están apiladas en la dirección *c*.



Cationes intercambiables  $nH_2O$

Fig. II-8



En las unidades estructurales de la montmorillonita, las capas de átomos de oxígeno de cada unidad están junto a los átomos de oxígeno de las unidades vecinas, resultando una unión muy débil y una hendidura entre ellas. Lo anterior explica por qué el agua, numerosos elementos y hasta materia orgánica, pueden penetrar por los espacios existentes entre las capas. La distancia entre las capas varía de 10 a 17 Å, lo que da a las esmectitas propiedades de absorción y adsorción muy estimadas.

en la industria.

### II.3. Estructura y composición de los principales minerales no arcillosos.

Entre los principales minerales no arcillosos presentes en las arcillas están el cuarzo, feldespatos, dolomita, calcita, óxidos de hierro y ceolitas. En adición a los anteriores, Brown (1961) presenta los siguientes: óxidos de titanio, piropilita y talco, sulfuros, sulfatos, fosfatos, gibbsita y productos derivados del tratamiento térmico de las arcillas. Aquí sólo mencionaremos los más frecuentes en las arcillas: cuarzo, feldespatos, dolomita, óxidos de hierro y productos derivados del tratamiento térmico de las arcillas. Para más información de los minerales restantes consultar Brown, G., capítulos X y XII.

Cuarzo. El cuarzo es un constituyente común de las arcillas. Su fórmula química es  $\text{SiO}_2$  y existe en diferentes formas teniendo todas ellas la misma fórmula empírica pero diferente arreglo de las unidades estructurales.

Podemos considerar todas las formas de  $\text{SiO}_2$  compuestas por iones  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{O}^{-2}$  los que dan lugar a arreglos de esferas de radio fijo. En general cada ion  $\text{Si}^{+4}$  es rodeado por cuatro iones de oxígeno formando un tetraédro (Fig. II-9). Los tetraédros están unidos entre sí por las esquinas. Las variadas formas se deben a la manera en que están dispuestos los tetraédros. En el cuarzo las ligaduras Si-O-Si que unen tetraédros vecinos, no forman una línea recta. Las ligaduras están dobladas circularmente, formando cadenas en espiral como lo mostramos en la Fig. II-10. La estructura completa se forma por

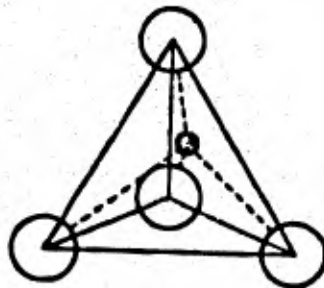
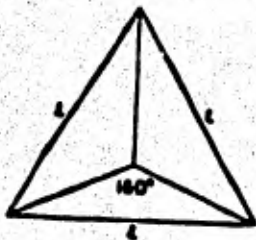


Fig. II-9

el enlace de muchas cadenas en espiral a través de iones comunes de silicio.

La cristobalita y la tridimita son dos formas alotrópicas del cuarzo. La cristobalita probablemente se forma a bajas presiones y existe en bajas y altas temperaturas. La tridimita no es un compuesto de cuarzo puro. Buerguer y Lubesh (1942) la formularon como  $\text{NaCaAl}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{36}$ . Hill y Roy, sin embargo, han mostrado que la tridi-

mita se puede formar a partir de cuarzo muy puro.

Feldespatos. Los feldespatos se encuentran comunmente en las arcillas y pueden ser la parte principal de algunas muestras. Los feldespatos se pueden subdividir en dos grupos de acuerdo con la simetría de sus estructuras. Tenemos la plagioclasa cuyos miembros típicos son la albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) y la anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ); los feldespatos alcalinos en donde se encuentran la ortoclasa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y el celsio ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Su estructura consiste de unidades de  $\text{Si}_4\text{O}_4$ , en las que uno o dos de los cuatro átomos de silicio son sustituidos por átomos de aluminio y en donde la deficiencia de carga se llena por la adición de un átomo de sodio, potasio, calcio o bario.

Los átomos de silicio y oxígeno están unidos de tal manera que forman cuatro anillos teniendo, cada uno de estos, cuatro átomos de oxígeno. Los anillos se unen a otros formando cadenas y éstas dan lugar a estructuras tridimensionales. Los iones de sodio, potasio, calcio y bario se localizan en cavidades dentro de la estructura. En la Fig. II-11 mostramos parte de la estructura de una cadena de feldespato donde los círculos grandes representan átomos de oxígeno y los círculos pequeños negros, átomos de silicio.

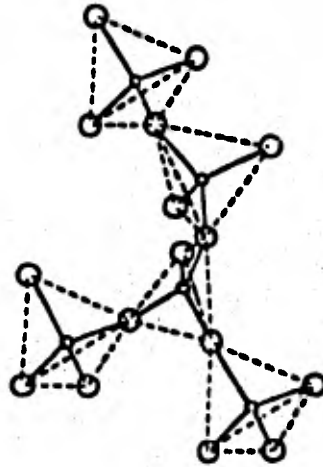


Fig. II-10

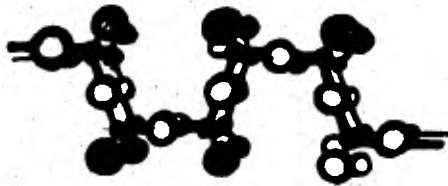


Fig. II-11



Dolomita. La dolomita es un carbonato doble de calcio y magnesio cuya fórmula química es  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . La estructura de la dolomita calcinada corresponde a una mezcla de óxido de calcio y óxido de magnesio los cuales tienen la estructura de la sal de roca (Fig. II-12).

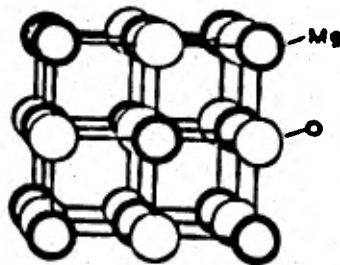
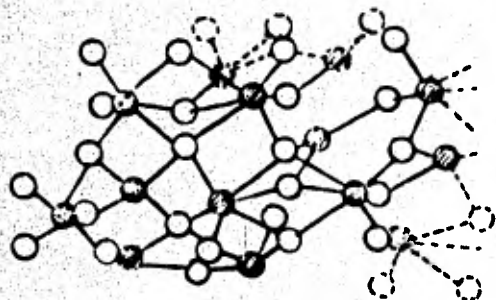


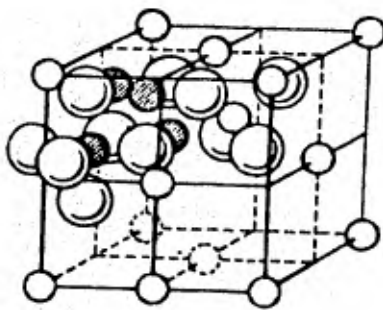
Fig. II-12

Oxidos de hierro. Los óxidos de hierro se dividen en óxidos hidratados de hierro y óxidos anhidricos de hierro. A estos últimos pertenecen la hematita (óxido férrico- $\alpha$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la magnetita (óxido ferroso férrico,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La estructura cristalina de la hematita es similar a la del corindón (Fig. II-13), mientras que la de la magnetita es similar a la del espinel (Fig. II-14).



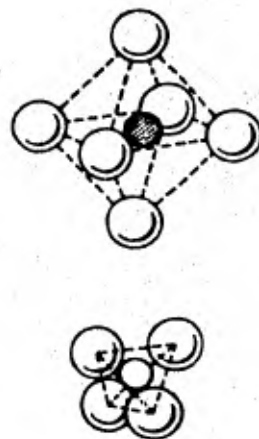
○ Oxígeno    ● Fe

Fig. II-13



○ Oxígeno  
 ● Cation en sitio octaédrico  
 ○ Cation en sitio tetraédrico

Fig. II-14



Productos derivados del tratamiento térmico de las arcillas. En adición a la cristobalita y tridimita; la mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; sillimanita,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ; enstatita,  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ; olivina,  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ; y el espinel,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , son productos derivados del tratamiento térmico de las arcillas.

## CAPITULO III

### ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES MINERALES ARCILLOSOS Y NO ARCILLOSOS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

#### III.1. Procedimientos básicos para la identificación de minerales arcillosos y no arcillosos.

El método de análisis por medio de la difracción de rayos X es de gran utilidad en el estudio de los minerales arcillosos y no arcillosos. Este método se usa en la identificación y determinación de las características cristalinas de dichos minerales.

El principio básico para la identificación de materiales por difracción de rayos X, consiste en que cada sustancia cristalina tiene una estructura atómica característica que difracta a los rayos X formando un patrón también característico. La interpretación de dicho patrón establece qué sustancia le dió origen de una manera inequívoca.

En el análisis por difracción de rayos X requerimos de una cantidad pequeña de material (ver p. 17). Lo podemos utilizar en el estudio de mezclas y es útil en el análisis cuantitativo, pero no es aplicable a sustancias amorfas (ver p. 6).

A continuación mencionamos los principales métodos utilizados en la identificación de los minerales arcillosos y no arcillosos.

Método de comparación directa. Es el más simple y consiste en obtener diagramas estandar de los principales minerales para compararlos directamente con los diagramas de los minerales desconocidos. Todos los diagramas debemos obtenerlos en las mismas condiciones de operación (voltaje, corriente del tubo de rayos X y escala, entre otros). Los diagramas pueden obtenerse utilizando ya sea la técnica fotográfica o la del difractómetro. El equipo de registro, las características del espécimen y el tipo de radiación empleada, deben estandarizarse para facilitar las comparaciones directas. Esta es la mejor manera de atacar el problema en un principio.

#### Tabulación de los espacios interplanares y de las intensidades difractadas.

Podemos expresar la Ley de Bragg como

$$n\lambda = 2d(hkl)\text{sen}\theta$$

donde  $d(hkl)$  es la distancia interplanar real de los planos  $(hkl)$ . La cantidad que podemos medir experimentalmente en un diagrama de una muestra en polvo es (ver p.8)

$$d(hkl)/n = \lambda / 2\text{sen}\theta$$

que se conoce ordinariamente como el espaciamiento que da origen a un haz difractado de orden  $n$  y es la cantidad que se encuentra en cualquier tabulación de espaciamientos (ver tabla III-1).

Los datos presentes en el Archivo de Datos de Polvos por Rayos X (X ray Powder Data File) para cada compuesto, están tabulados en una lista (ver p.38) donde aparece el espaciamiento en  $\text{Å}$ , empezando con el valor más grande, y las intensidades relativas de los haces de rayos X difractados (la intensidad relativa de 100 corresponde al haz difractado más fuerte). También aparecen los índices  $hkl$  cuando se conocen y en algunas ocasiones se incluyen los parámetros de la red, constantes ópticas, densidad y otras propiedades.

Para identificar los minerales a partir del diagrama debemos determinar, para cada pico (su altura representa la intensidad del haz difractado), el ángulo  $2\theta$  y el espaciamiento interplanar correspondiente por medio de unas tablas (Parrish, N. y Mack, M.). Posteriormente pasamos a la lista de los espaciamientos e intensidades relativas para cada mineral, y vemos a cual o cuales de ellos corresponde el diagrama.

Con el fin de ilustrar el método anterior, analizamos el diagrama que obtuvimos a partir de cuarzo puro (Fig. III-4, p.42). Como se ve en el diagrama hemos indicado, para cada pico, el ángulo  $2\theta$  correspondiente en base a un ángulo inicial de  $70^\circ$ . De izquierda a derecha al primer pico le corresponde un ángulo de  $20.7^\circ$ , al segundo de  $26.5^\circ$ , al tercero de  $36.5^\circ$ , etc. Analizando la tabla donde se relacionan el ángulo  $2\theta$  y los espaciamientos interplanares (Parrish y Mack), vemos que a los tres primeros picos les corresponde una distancia interplanar de 4.29, 3.35 y 2.46  $\text{Å}$  respectivamente. Luego pasamos a la Tabla III-1 en donde aparecen los datos de polvos del cuarzo. Comparamos los valores de los espacios interplanares con las intensidades relativas. Nos damos cuenta de que los datos del diagrama coinciden con los de la Tabla III-1 para todos los picos, Si no hay coincidencia, aunque sólo se trate de un pico, podemos afirmar que el diagrama no corresponde al cuarzo.

Hemos ejemplificado el caso del cuarzo puro por resultar muy simple, pero hay que recalcar que si tratamos de analizar una mezcla de diferentes compuestos, como es el caso de una muestra de arcilla o cerámica (Fig. III-1), el trabajo es más difícil. La dificultad radica en la gran cantidad de picos que aparecen y por que uno o varios picos correspondientes a un compuesto dado, "cubre" o "cubren" a

a los de otros compuestos. Esto significa que si un compuesto esta en mayor proporción que otro en una mezcla y tienen uno o varios picos que coincidan o que esten muy cercanos, los del primer compuesto "cubriran" a los del segundo.

d Å	I%	hkl	d Å	I%	hkl
6.24	25	100	1.224	2	201
3.713	100	001	1.199	5	212
2.454	12	110	1.191	2	221
2.282	12	100	1.183	6	114
2.237	6	111	1.182	6	110
2.124	9	200	1.152	2	311
1.980	6	201	1.142	41	204
1.917	17	112	1.134	41	202
1.811	41	002	1.081	6	312
1.672	7	202	1.054	1	422
1.517	3	102	1.027	2	106
1.404	41	220	1.023	2	401
1.341	15	211	1.004	2	114
1.253	3	112	1.000	2	222
1.019	41	200	0.999	2	422, 115
1.242	7	212	.972	2	312
1.235	11	213	.970	41	204
1.222	9	211	.958	1	210
1.204	2	104	.957	2	221
1.154	6	202	.939	41	212

Tabla III-1

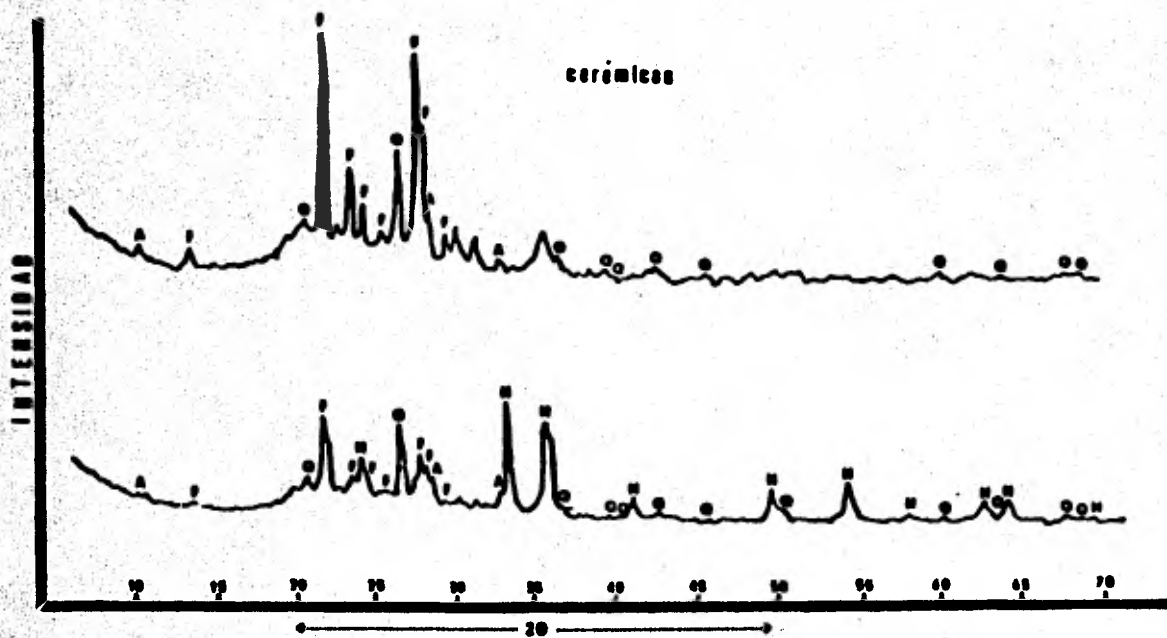


Fig. III-1. Diagramas de cerámicas obtenidas con las siguientes condiciones de operación: radiación Co K $\alpha$ , voltaje 20 Kv, intensidad 20 mA, escala 2 x 10<sup>3</sup>.

En seguida hacemos consideraciones generales de la difracción de rayos X aplicada a los principales minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos de los tres primeros grupos (vease el Cap. II, p. 30) tienen estructuras de capas similares. De ahí que todos presenten rasgos muy parecidos. Sus patrones de difracción dan, en muestras orientadas, los espaciamentos basales (001); en muestras no orientadas se dan los espaciamentos (hkl). Los espaciamentos basales dan periodicidades normales al plano ubicado a lo largo de c. Los espaciamentos hk representan las direcciones a y b de la celda unidad de los minerales.

El alineamiento correcto del instrumento de rayos X y de la muestra son dos factores muy importantes. También lo son el grosor adecuado de la muestra y el tamaño de las partículas del polvo (ver Cap. I, p. 22).

Si estamos utilizando la técnica fotográfica de rayos X, es conveniente hacer los siguientes comentarios: Los minerales arcillosos se caracterizan por tener comunmente espaciamentos de 7, 10 a 15 y 17 Å, existiendo también espaciamentos en el rango de 20 a 30 Å. Las cámaras de polvos que no registran espaciamentos mayores a 10 Å no son adecuadas para la identificación de minerales arcillosos por lo expuesto anteriormente. Si disponemos de un difractómetro podemos utilizar el registro fotográfico para analizar espaciamentos de 10 Å a valores menores y muy especialmente las reflexiones débiles ubicadas a ángulos 2θ grandes.

Las reflexiones más importantes ocurren dentro de un rango para 2θ de 2° a 37°.

Para la identificación de los minerales individuales en un diagrama, se sugieren ciertas pruebas preliminares (Carroll, pp. 51 a 55) y a menudo se requiere de técnicas auxiliares como análisis químicos, microscopía electrónica, análisis petrológico, análisis térmico diferencial y otros (Bridley, 1961; Brown, pp. 33 a 39; Worrall, Cap. 9).

### III.2. Descripción de los diagramas de los principales minerales arcillosos y no arcillosos más frecuentes en las arcillas.

Minerales arcillosos. Mencionamos sólo los grupos del caolín, ilita y esmectita y dentro de estos describimos los patrones de difracción de la caolinita, ilita y biotita, y montmorillonita. Para obtener información sobre los grupos y minerales restantes ver el Brown y Carroll

Patrón de difracción de la caolinita. Obtuvimos un diagrama de caolinita pu-

ra que mostramos en la Fig. III-2. Realizamos las conversiones de  $2\theta$  a las  $d$  correspondientes y comparamos los resultados con los obtenidos por Brindley y Robinson (1946-a) para la caolinita.

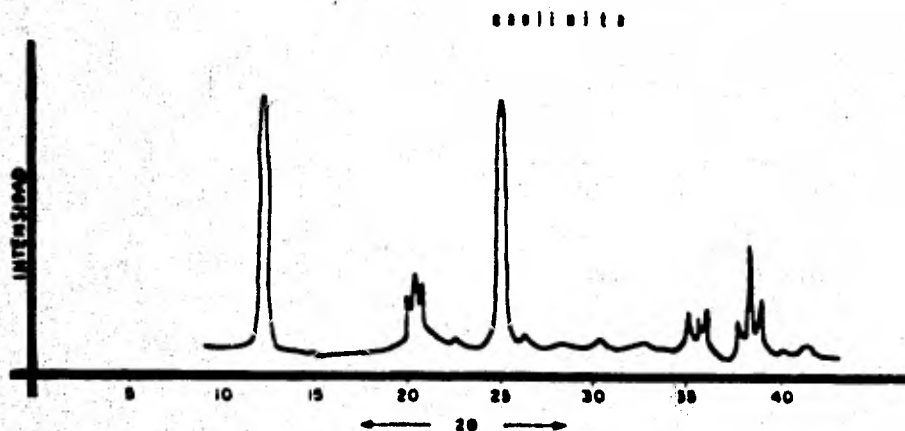


Fig. III-2. Diagrama obtenido con las siguientes condiciones de operación: radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $4 \times 10^3$ .

Los espaciamentos  $d$  se basan en la reflexión (040) correspondiente a  $d = 2.234 \text{ \AA}$ . Fuera de ésta reflexión el número total de posibles reflexiones es muy grande y en general cada una de ellas es una combinación de las demás. Esto trae como consecuencia líneas anchas.

Patrón de difracción de la illita. Las illitas pueden diferenciarse de los otros grupos de minerales arcillosos por las series de reflexiones basales que se presentan en diagramas de agregados orientados. El primer orden de la reflexión basal ocurre para  $10 \pm 0.2 \text{ \AA}$  y si el agregado está orientado, es posible observar series enteras de diferentes ordenes para ésta reflexión. Sólo se presentan las re-

flexiones correspondientes a  $d(001)$ .

Se han obtenido datos de polvos para la illita y biotita por Grim, Bray y Bradley (1937); Mackenzie, Walker y Hart (1949); Levinson (1955); Walker (1950) y Nagelschmidt (1937).

Patrón de difracción de la biotita. El patrón de difracción de la biotita es parecido al de la muscovita con la salvedad de que los espaciamentos interplanares de la primera son diferentes. Lo anterior se debe a las dimensiones de la celda unidad (Brown, 1961, p. 239). Como la biotita es trioctaédrica la  $d(060)$  es de 1.52 a 1.53 Å a diferencia de la muscovita (diocetaédrica con  $d(060)=1.50$  Å).

Los datos de polvos de la biotita se compararon con los que obtuvimos a partir de un diagrama de biotita (Fig. III-3).

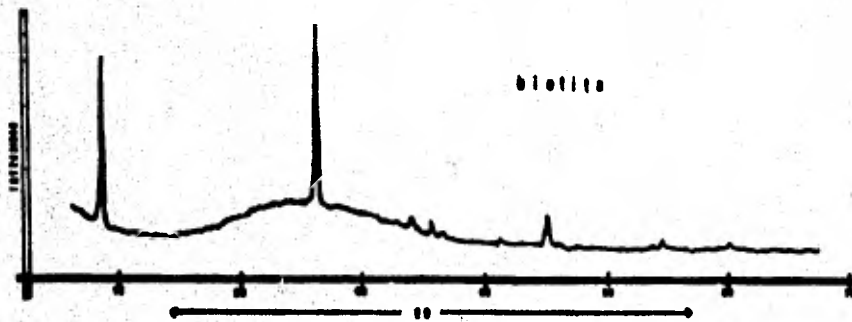


Fig. III-3. Diagrama obtenido con las siguientes condiciones de operación: radiación Cu K $\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $2 \times 10^3$ .

Patrón de difracción de la montmorillonita. El diagrama de polvos por rayos X de la montmorillonita está constituido por dos tipos distintos de reflexiones, la basal y la general. Las reflexiones generales son completamente independientes de las condiciones externas (como la humedad) y dependen de la estructura de las capas que componen la montmorillonita. Las reflexiones basales presentan variaciones muy grandes que dependen del estado en el que se encuentre la muestra. En cualquier día

grama de montmorillonita se tiene una superposición de los dos tipos de reflexiones ya mencionadas. Como regla general tenemos que el sistema de líneas hk dependen del mineral y las líneas 00l dependen de las condiciones de la muestra, esto es, del agua entre sus capas, cationes colocados en posiciones intercambiables, etc. Para obtener más información sobre lo expuesto anteriormente consulte a MacEwan (1961).

El patrón de difracción de la montmorillonita se caracteriza por una serie de reflexiones originadas por el plano (001) en muestras orientadas (Carroll, p. 26).

Una muestra no orientada puede mostrar reflexiones hk débiles por lo que la reflexión para (02), equivalente a  $4.5 \text{ \AA}$ , es generalmente la única que se encuentra en los diagramas.

Minerales no arcillosos. Aquí solamente mencionaremos las características generales de los patrones de difracción del cuarzo, cristobalita, tridimita, algunos óxidos de hierro, feldspatos y productos derivados del tratamiento térmico de las arcillas, por ser los que se presentan con mayor frecuencia en las arcillas.

Patrón de difracción del cuarzo. El cuarzo da lugar a un patrón de difracción bien marcado con líneas agudas bien definidas (Fig. III-4). La línea más fuerte del patrón corresponde a una  $d=3.343 \text{ \AA}$  y puede observarse aun cuando este presente menos del uno por ciento de cuarzo.

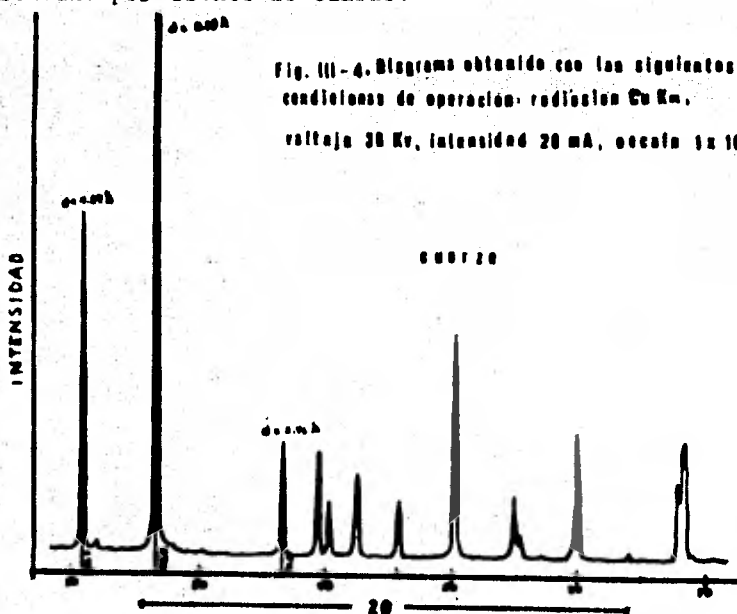


Fig. III-4. Diagrama obtenido con las siguientes condiciones de operación: radiación Cu K $\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $1 \times 10^4$ .



Patrón de difracción de la cristobalita. Estructuras parecidas a la de la cristobalita que se forman en presencia de iones extraños, a menudo muestran desorden por lo que se modifican los patrones de difracción. Así, la cristobalita baja altamente desordenada, da lugar a un patrón que puede confundirse con el de cristobalita alta o con una mezcla de cristobalita alta y tridimita (Flörke, 1955-a y 1955-b).

Patrón de difracción de la tridimita. Hill y Roy (1958) encontraron dos formas de tridimita que pueden persistir a temperatura ambiente y fueron designadas tridimita-M (metaestable) y tridimita-S (estable). Estas dos formas pueden reconocerse por sus patrones de difracción en la región correspondiente a las distancias interplanares de 4.5 a 3.7 Å. La tridimita-M presenta tres reflexiones. Estas son  $d=4.32$  (4),  $d=4.10$  (10),  $d=3.82$  (2). La tridimita-S presenta cuatro reflexiones que son:  $d=4.34$  (10),  $d=4.11$  (10),  $d=3.92$  (2) y  $d=3.83$  (4). Los espaciamentos están dados en angstroms y los números entre paréntesis son las intensidades relativas.

Patrones de difracción de óxidos de hierro. En la Fig. III-5 presentamos los patrones de difracción de la hematita, magnetita, maghemita y goetita obtenidos por nosotros.

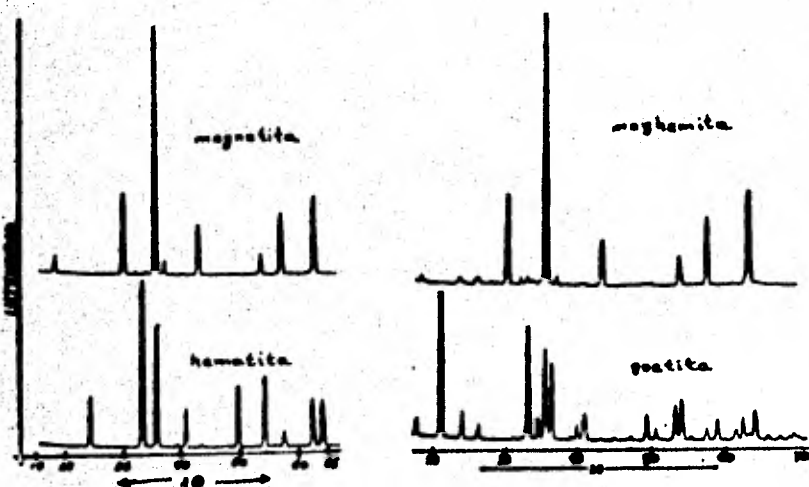
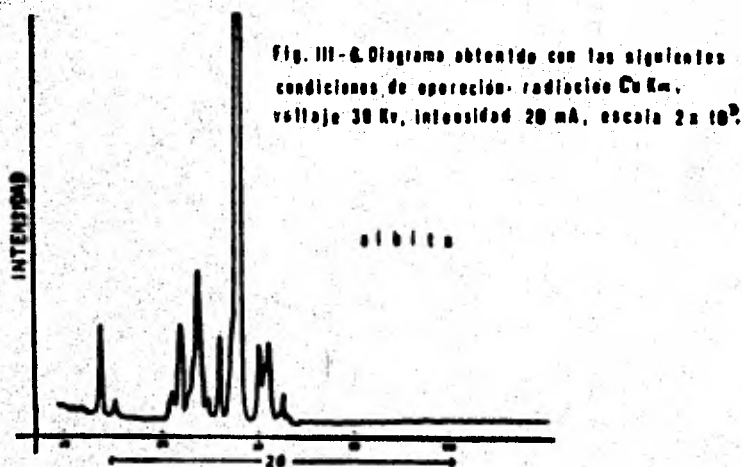
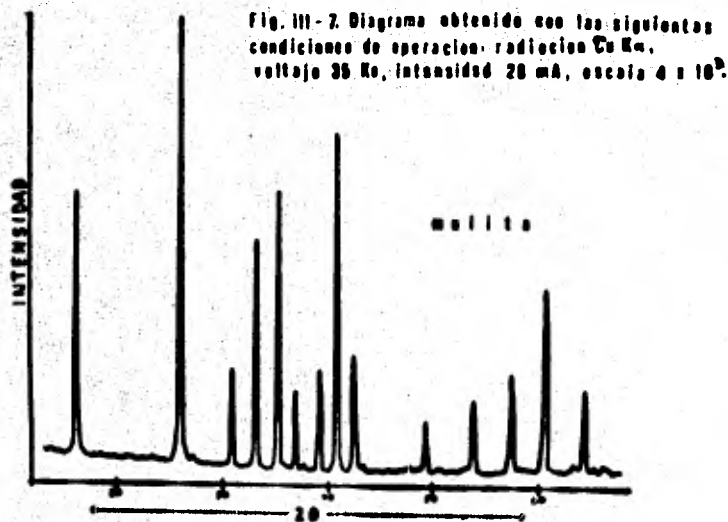


Fig. III-5. Diagramas obtenidos con las siguientes condiciones de operación: radiación Cu K $\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $4 \times 10^3$ .

Patrones de difracción de los feldespatos. Al parecer todos los feldespatos tienen dos o tres líneas fuertes en la región de 3.28 a 3.16 Å. De acuerdo con Good year y Duffin (1954), una plagioclasa puede identificarse y diferenciarse de un fel despato alcalino por dos reflexiones muy fuertes en la región de 3.17 a 3.22 Å, una reflexión media de espaciamento de entre 6.4 a 6.5 Å, tres reflexiones de medianas a fuertes de entre 4.03 a 4.05, 3.74 a 3.78 y 3.61 a 3.67 Å. En la Fig. III-6 presentamos el patrón de difracción de la albita obtenido por nosotros.



Patrones de difracción de los productos derivados del tratamiento térmico de las arcillas. En la Fig. III-7 presentamos el patrón de difracción de la mulita obtenido por nosotros.



## CAPITULO IV

### NATURALEZA Y CARACTERISTICAS DE LA CERAMICA.

#### IV.1. La cerámica.

La cerámica es un material sólido formado por la acción del calentamiento de arcilla y consiste en una mezcla de fases cristalinas y vidrios cada una de diferente composición y en una gran variedad de proporciones (en la Fig. IV-1 mostramos un diagrama de una muestra de cerámica obtenido por nosotros). Los componentes de la arcilla son principalmente minerales arcillosos como caolinita, montmorillonita e illita, que están mezclados con minerales no arcillosos como cuarzo, feldspatos y óxidos de hierro principalmente.

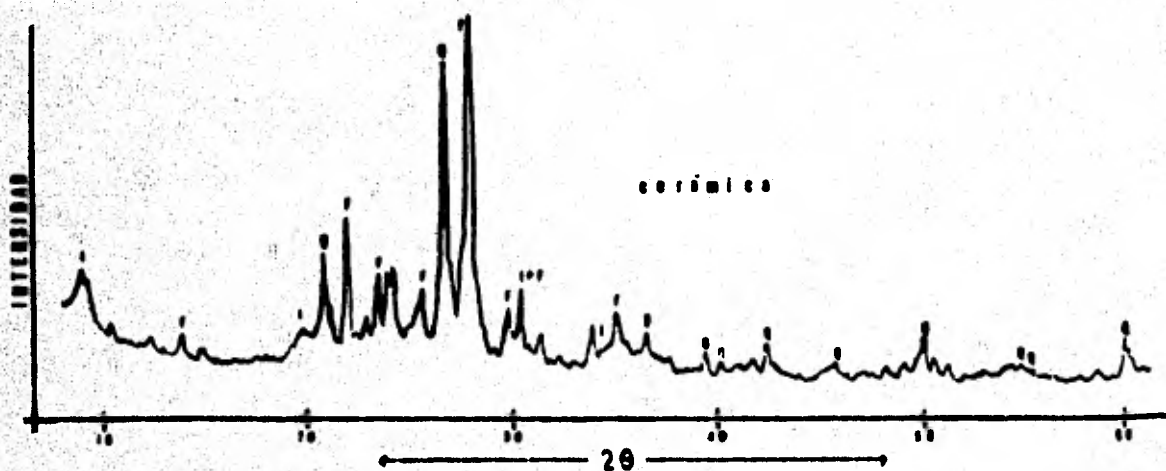


Fig. IV-1. Diagrama de cerámica obtenido con las siguientes condiciones de operación: radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $2 \times 10^3$ .

La combinación que se presenta en la cerámica es de uno o más elementos metálicos, con uno no metálico que usualmente es el oxígeno. Los átomos de oxígeno, comparativamente grandes, sirven como una matriz con los átomos metálicos pequeños (o átomos semimetálicos pequeños como el silicio) colocados entre los oxígenos (Fig. IV-2).

Los minerales arcillosos desarrollan plasticidad al ser mezclados con agua. Estos minerales varían en sus características químicas, físicas y mineralógicas (ver Cap. II). Una característica común es su estructura cristalina de capas de aluminio y silicio eléctricamente neutras que dan lugar a partículas de tamaño fino y

a una morfología semejante a láminas. Lo anterior permite a las partículas moverse fácilmente una sobre otra, dando lugar a propiedades físicas tales como la blandura, sensación de material jabonoso y el poderse tajar fácilmente. Los minerales arcillosos efectúan dos funciones importantes en la cerámica. En primer lugar su plasticidad es básica en muchos procesos de formación comunmente usados. En segundo lugar, éstos se funden a cierto rango de temperatura que depende de su composición,

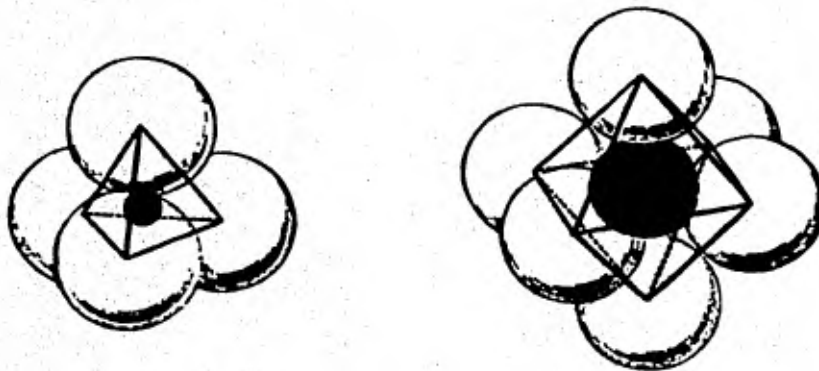


Fig. IV -2. ○ oxígenos ● átomos metálicos

de tal manera que se vuelven densos y sólidos sin perder su forma.

Por lo que respecta a los minerales no arcillosos presentes en la cerámica, el cuarzo es ampliamente utilizado por duro, químicamente estable, relativamente infusible, económico y por tener la propiedad de formar vidrios; los feldspatos, que en general actúan como fundentes, por contribuir a la formación de la fase del vidrio. Como barnices y esmaltes se utilizan principalmente óxidos de plomo, de estaño, de hierro, de cobre, de cobalto, de cromo, de zinc y de manganeso (ver Costales p. 61).

Los factores más críticos que afectan los procesos de formación y cocido de las cerámicas, dependen de los materiales usados como materia prima, la forma en que éstos son preparados y del tamaño de las partículas de los materiales que la componen (ver Kingery, p. 9). También es necesario mezclar el material para uniformizarlo y para que los constituyentes individuales reaccionen adecuadamente

durante el proceso de cocción.

Probablemente el método más simple para hacer una cerámica de cierta forma, consiste en formar un polvo seco o ligeramente humedo con ayuda de un pegamento orgánico en un molde metálico a presiones suficientemente altas para obtener una pieza dura.

El método para formar cerámicas más antiguo y aún muy usado, consiste en añadir a la mezcla en polvo suficiente agua para que el artículo pueda formarse a bajas presiones. Esto se puede hacer bajo la presión de la mano o con una rueda de alfarero.

Durante el secado, a medida que el líquido se evapora, las partículas son presionadas llegando a juntar mucho. Se juntan hasta que tienen una estructura libre de agua. Durante el período de contracción se pueden desarrollar tensiones, deformaciones y grietas, debidas a variaciones locales del contenido de agua.

Es preciso eliminar de la arcilla la mayor cantidad de agua posible. La temperatura del horno debe subir lentamente durante dos o tres horas, hasta 300°C, para que el agua se vaya evaporando poco a poco. Después se sube la temperatura hasta 600°C, situándose en seguida entre 600°C y 900°C. En este momento el agua que entra en la combinación química de la arcilla se elimina totalmente. Al alcanzar los 900°C la cocción ha terminado. La arcilla se ha convertido en cerámica. Toda la operación ha durado de 8 a 9 horas (Hartung, R., p. 10).

El enfriamiento debe realizarse sin prisas. Hay que esperar que la temperatura baje a 100°C o aún más, para poder entreabrir la puerta del horno.

Es necesario hacer otra cocción al aplicar el barniz. La temperatura del horno debe alcanzar un valor de 1100°C. La cerámica experimenta una vitrificación entre los 1000 y 1100°C. Los diferentes componentes de la arcilla se licuan y los poros se rellenan. El punto de fusión se sitúa a algunos grados por encima del punto de vitrificación. Los componentes arcillosos puros propiamente dichos, no se funden, son los componentes metálicos los que se licuan (Hartung, R., p. 10).

En el proceso de cocción se desarrolla en el sólido una movilidad atómica que permite reacciones químicas, crecimiento de grano y sinterización; ésta última consiste en que las fuerzas debidas a la tensión superficial consolidan el objeto en cuestión y reducen su porocidad.

Para efectuar la cocción se usan diferentes tipos de hornos (ver Costales, Cap. 13). El más simple tiene una base de ladrillo colocada dentro de una superfi-

cie revestida, con cámaras de combustión bajo el material que va a ser cocido.

Como características de las cerámicas destacan las siguientes: dureza, fuerza, impermeabilidad al calor, resistencia al ataque químico y ser quebradizas.

Los átomos de los cristales que componen a la cerámica están ligados por uniones que son principalmente iónicas, pero en buen grado también covalentes. Estas firmes uniones son responsables de la estabilidad y fuerza de la cerámica. Las uniones iónicas son fuertes entre los átomos de oxígeno y los átomos de elementos metálicos debido a que cada átomo de oxígeno, con dos vacantes electrónicas en su capa exterior, toma dos electrones de sus vecinos metálicos. De esta manera ambos tipos de átomos se ionizan fuertemente -uno negativamente y el otro positivamente- manteniéndose juntos por la fuerte atracción electrostática.

La cerámica, al igual que los compuestos altamente oxidados, es muy resistente al ataque de casi todas las sustancias químicas. El secreto de sus propiedades depende tanto de la estructura interna de sus cristales como de su composición química.

#### IV.2. Estudio de las cerámicas por difracción de rayos X.

Si queremos determinar que tipo de compuestos integran la cerámica, pensamos que es suficiente hacer una muestra en polvo de la misma y analizarla por difracción de rayos X (ver Cap. I, p. 9). Los pasos anteriores nos indicarían los constituyentes cristalinos presentes y, en mayor o menor grado, la proporción de estos.

Sin embargo hay que considerar el hecho de que los minerales arcillosos y no arcillosos experimentan variaciones y aun cambios por efecto de la temperatura (ver Cap. V, p. 50). Esto significa que si tomamos un fragmento de una cerámica y realizamos los pasos previos para obtener el patrón de difracción de rayos X, sólo tendremos información de los compuestos que no han perdido su estructura cristalina al ser calentados. Nuestro análisis resulta, por consiguiente, incompleto. En la Fig. IV-3 presentamos cuatro patrones de difracción obtenidos por nosotros, de diferentes cerámicas.

La técnica de difracción de rayos X generalmente se utiliza para obtener información cualitativa, pero es posible hacer con ella un análisis cuantitativo (vease Brown, Cap. XIV).

En nuestro caso concreto, al realizar el análisis cuantitativo de los compuestos de la cerámica, lo haríamos considerando las proporciones de los minerales

presentes los que, en general, son no arcillosos.

En el capítulo IV mencionamos una técnica de análisis más completa para el estudio de arcillas y cerámicas.

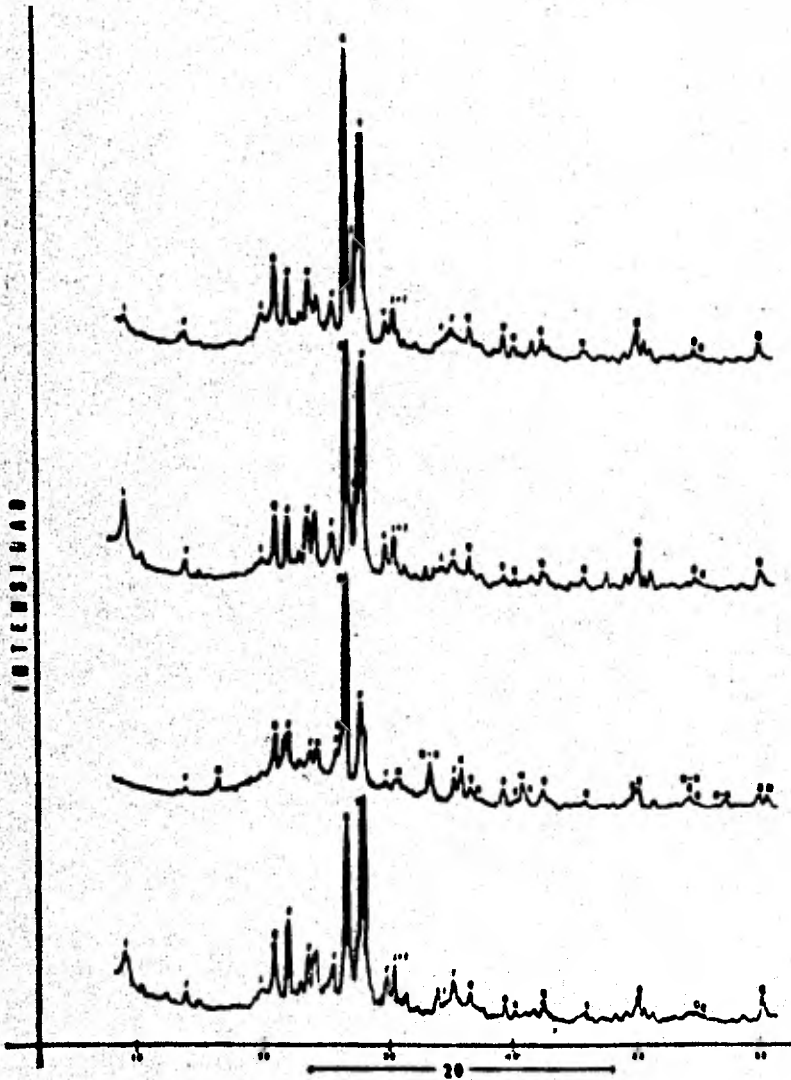


Fig. IV-8. Diagramas de cerámicas obtenidas con las siguientes condiciones de operación: radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $2 \times 10^3$ .

## CAPITULO V

### ESTUDIO DE ARCILLAS Y CERAMICAS UTILIZANDO LA TECNICA COMBINADA DE TRATAMIENTO TERMICO Y DIFRACCION DE RAYOS X.

#### V.1. Cambios debidos al tratamiento térmico de los principales minerales arcillosos.

Cuando los minerales arcillosos son calentados apenas arriba de la temperatura ambiente (de 100 a 150°C), se pierde el agua de los poros y el agua absorbida contenida en ellos. Entre los 400 y 700°C se pierden los hidróxilos. Dentro de éste mismo intervalo de temperatura, la estructura de los minerales arcillosos se puede alterar. Calentando a temperaturas del orden de 900°C, la estructura del mineral arcilloso se destruye dandose, en algunas ocasiones, la fusión del material. Siguiendo la pérdida de la estructura de los minerales arcillosos, nos damos cuenta de la existencia de un intervalo considerable de temperatura en el que se desarrollan nuevas fases cristalinas previas a la vitrificación y fusión de los minerales.

Los cambios que tienen lugar al calentar los minerales arcillosos resultan muy importantes cuando consideramos las propiedades cerámicas de los mismos. Para obtener más información de los cambios térmicos de los minerales arcillosos en general, consultar Grim, pp. 87 a 124.

A continuación nos abocaremos a describir los principales cambios que experimentan, al ser calentados, los minerales de la caolinita, montmorillonita y cuarzo, por ser los constituyentes más importantes en arcillas y cerámicas.

#### V.2. Cambios debidos al calentamiento de la caolinita.

A una temperatura de alrededor de 100 a 150°C se pierde el agua contenida en los poros ocurriendo una contracción. La oxidación de cualquier material orgánico comienza a temperaturas del orden de 200 a 300°C. El porcentaje de oxidación depende de la naturaleza del material orgánico, la cantidad de oxígeno disponible, la facilidad de acceso a través de la masa de arcilla a tal material orgánico y de la temperatura.

En el intervalo de 400 a 500°C empieza a romperse la estructura de la red debido a la pérdida de los hidróxilos. En general éstos se pierden entre 450 y 600°C.

En seguida presentamos los estudios realizados de una muestra de caolinita pura procedente de Celaya, Gto. Esta se calentó a 400, 450, 500 y 550°C durante dos horas en un horno (Lab-Heat Muffle Furnace, Blue M Electric Company, Blue Island, Illinois, U.S.A.). Obtuvimos patrones de difracción de rayos X, en los cuatro ca-



tos (Fig. V-1).

Comparando los diagramas de la Fig. V-1, vemos que los picos del patrón de difracción de la caolinita sin tratamiento térmico son más grandes que los correspondientes a la caolinita calentada a 400°C. Lo anterior significa que la intensidad de los haces difractados ha disminuido debido a la variación de la red cristalina por efecto del calentamiento. Lo mismo se explica para la muestra tratada a 450°C.

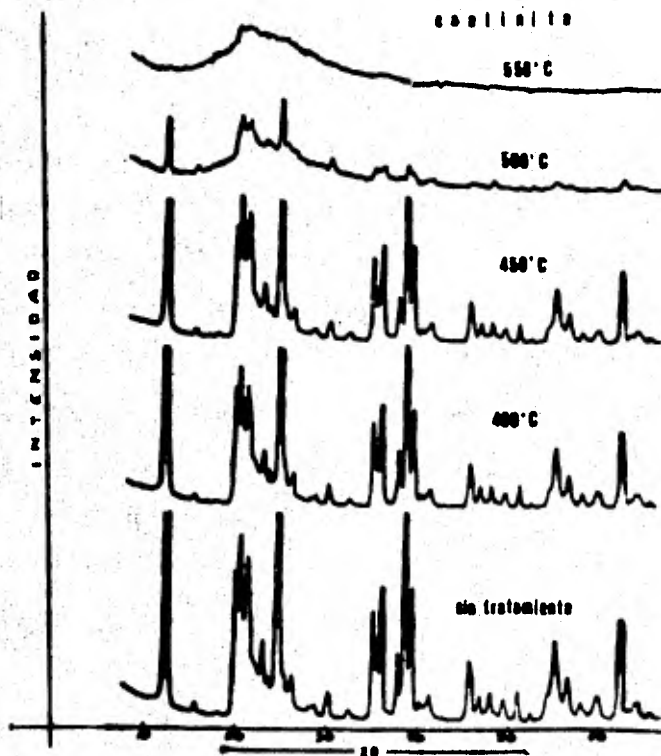


Fig. V-1. Diagramas obtenidos con las siguientes condiciones de operación: radiación Cu K $\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $4 \times 10^3$ .

En el caso de la caolinita calentada a 500°C vemos que su patrón de difracción es más interesante. En éste sólo aparecen unos picos pequeños que corresponden a las reflexiones principales. La estructura cristalina prácticamente se ha destruido.

Finalmente a la temperatura de 550°C se tiene un material amorfo (ver Cap. I, p. 6) por lo que no aparece el patrón de difracción como en los casos anteriores.

En realidad con la pérdida de los hidróxilos la estructura de la caolinita

cambia pero no se destruye completamente. La forma de hoja hexagonal permanece (Co mefero et al., 1948).

En el intervalo de temperatura que sigue a la pérdida de los hidróxilos y abajo de aquel donde ocurre la cristalización de las primeras fases de altas temperaturas (950 a 1000°C), el silicio y el aluminio de la caolinita son bastante reactivos.

En ausencia de cantidades considerables de fundentes, se desarrollan nuevas fases cristalinas después de la pérdida de la estructura y/o de la deshidratación completa. Posterior a esto se sigue una eventual fusión del mineral.

Se ha demostrado que puede haber una relación entre la estructura del mineral arcilloso original y las fases iniciales de altas temperaturas (Bradley y Grim, 1951; Kulbicki y Grim, 1959; Brindley y Nakahira, 1959). Sin embargo tal estructura puede ser modificada por la presencia de compuestos extraños en pequeñas cantidades.

En el desarrollo de una fase de alta temperatura se presenta una nueva configuración de la red seguida por un crecimiento gradual lento de la nueva estructura. Este cambio es acompañado algunas veces de una liberación de energía considerable que se indica en un diagrama térmico diferencial por un pico agudo exotérmico (Fig. V-2). A la temperatura del pico exotérmico (950°C), los análisis por rayos X no revelan la nueva fase que da lugar a éste, debido a que las nuevas unidades o son muy pequeñas o muy imperfectas para dar lugar a una intensidad de difracción apreciable. Para que la nueva fase se detecte por difracción de rayos X es necesario utilizar una temperatura alta y/o calentar por periodos largos de tiempo. La temperatura elevada es necesaria para incrementar la movilidad atómica de tal manera que la nueva estructura pueda crecer y desarrollarse (Grim, p. 99).

La mulita empieza a formarse, a partir de la caolinita, alrededor de los 1000°C, pero generalmente no se desarrolla con rapidez sino hasta los 1250°C aproximadamente. También se desarrolla cristobalita a temperaturas del orden de los

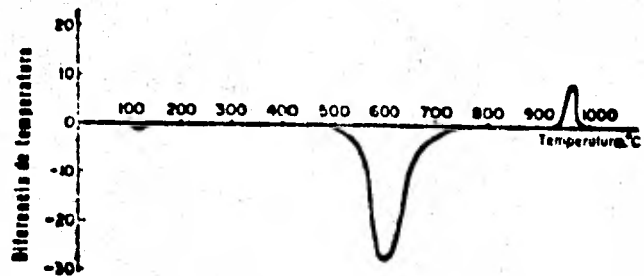


Fig. V-2

1200°C.

A una temperatura aproximada de 1100°C los desechos del silicio, que ha sido eliminado progresivamente, aparecen como cristobalita en los patrones de difracción de rayos X. De los 1200 a 1400°C hay un desarrollo continuo de la cristobalita y mulita.

En seguida presentamos los resultados obtenidos al calentar la caolinita pura ya mencionada, a una temperatura de 1100°C durante cuatro horas, enfriandola inmediatamente al sacarla del horno con agua a temperatura ambiente. Aquí también utilizamos el horno descrito anteriormente (p. 50).

Obtuvimos el patrón de difracción<sup>4</sup> de la caolinita tratada a 1100°C el cual presentamos en la Fig. V-3, junto con los correspondientes a la misma caolinita sin tratamiento térmico y tratada a 550°C.

Analizando la Fig. V-3 vemos que aparecen los picos correspondientes a la mulita y cristobalita en el patrón de la caolinita tratada a 1100°C.

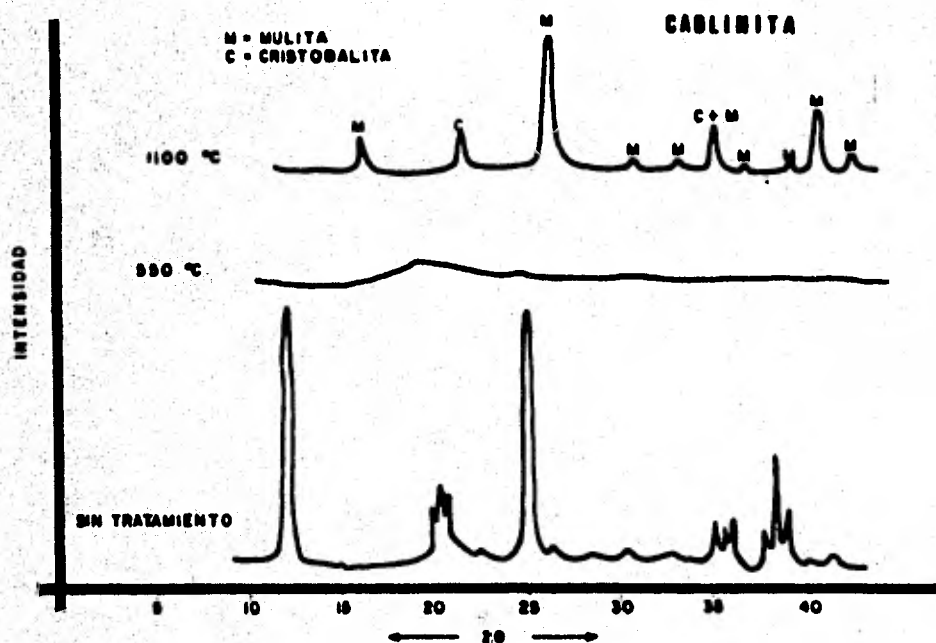


Fig. V-3. Diagramas obtenidos con las siguientes condiciones de operación: radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $4 \times 10^3$ .

Brindley y Nakahira (1959) han tratado de explicar las causas que originan el desarrollo de la mulita y cristobalita. Utilizando cristales solos de caolinita, concluyen que alrededor de 950°C el metacaolín se transforma en aluminio gama sien

do una consecuencia de este hecho, la reacción exotérmica aguda. De acuerdo a los autores, alrededor de los 1050°C la estructura del aluminio gama, que es del tipo de la del espinel, se transforma en una fase de la mulita.

### V.3. Cambios debidos al calentamiento de la montmorillonita.

Los minerales arcillosos del grupo de la esmectita pierden sus hidróxilos en el rango de 400 a 700°C. Las curvas térmicas diferenciales de algunas montmorillonitas muestran una reacción endotérmica doble que corresponde a la pérdida de los hidróxilos (Fig. V-4). La explicación de esta reacción no es clara, pero al menos en algunas muestras parece deberse a una mezcla de dos formas de montmorillonita (Grim y Kulbicki, 1959).

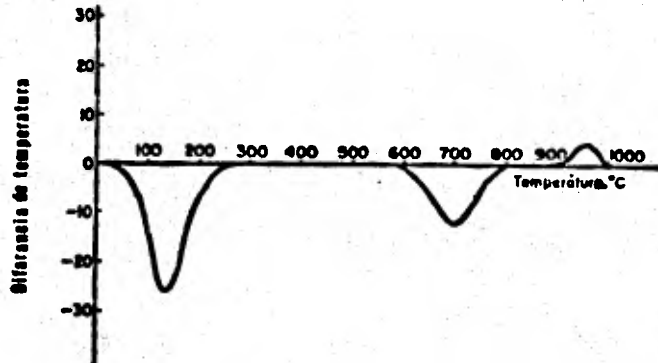


Fig. V-4

De acuerdo con Bradley y Grim (1951), la pérdida de los hidróxilos se relacionan con el incremento de la periodicidad del eje c de 0.1 a 0.3 Å. En la Fig. V-5 ilustramos un arreglo idealiza

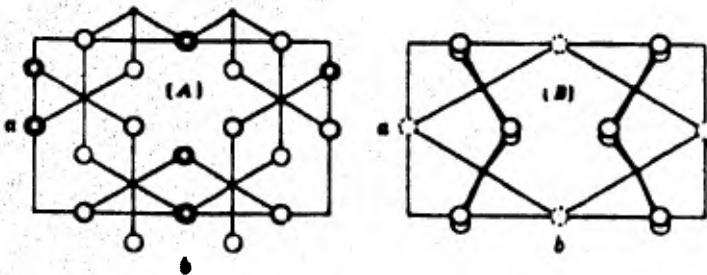


Fig. V-5. Arreglos antes (A) y después (B) de la pérdida de los hidróxilos.

do de las capas octaédricas que explican adecuadamente los escasos datos que se obtienen. El arreglo representa el levantamiento de la capa adyacente de oxígeno lo que trae como consecuencia que la altura vertical crezca y la intensidad de la li-

nea de difracción correspondiente aumente.

Bradley y Grim (1951) han mostrado que se forman una gran variedad de fases cristalinas de altas temperaturas, cuando las montmorillonitas se calientan arriba de 900°C y que aquellas pueden persistir por lo menos a 1300°C. Las fases desarrolladas no son iguales para todas las montmorillonitas, debido a las variaciones en la composición química y posiblemente a las diferencias estructurales del grupo. Las fases de altas temperaturas que se forman incluyen cuarzo beta, cristobalita, cordierita, mulita, enstatita, espinel y anortita.

Las nuevas fases parecen desarrollarse, por un lado, de la región de los octaédros, y por el otro, de la región de los tetraédros del mineral. Desde el punto de vista de la composición de éste, las montmorillonitas parecen desarrollar cuarzo, si no hubo una sustitución en la capa tetraédrica, y espinel si hubo una sustitución de aluminio en ésta misma.

Bradley y Grim (1951) discuten con detalle los cambios estructurales involucrados en el desarrollo de fases de altas temperaturas al ser calentadas las montmorillonitas.

Grim y Kulbicki (1957 y 1959) han estudiado las reacciones que tienen lugar en las fases de alta temperatura de un gran número de montmorillonitas por medio de rayos X continuos. Confirmaron lo dicho por Bradley y Grim (1951) en el sentido de que las reacciones a altas temperaturas de varias montmorillonitas son de algún modo diferentes. De acuerdo con ellos, las formas del mineral rico en hierro y aquellas que tienen potasio, como catión intercambiable, mostraron un desarrollo muy pequeño de nuevas fases cristalinas a temperaturas elevadas.

Grim y Kulbicki (1957) dividieron las montmorillonitas con aluminio en dos tipos, basándose en sus reacciones a temperaturas altas. Un tipo, representado por una muestra de bentonita de Cheto, Arizona, pierde todas sus características de difracción alrededor de 800 a 850°C. Aproximadamente a los 900°C, aparece cuarzo beta que se invierte a cristobalita a partir de los 1000°C. La cristobalita continúa desarrollándose hasta por los 1200°C y entonces desaparece lentamente. Una pequeña cantidad de anortita se hace presente de 1000 a 1150°C. Alrededor de los 1260°C aparece cordierita. La cristobalita y cordierita desaparecen por los 1450°C temperatura arriba de la cual no se presentan fases cristalinas. El otro tipo de montmorillonita, representado por muestras de bentonita de Mendoza, Argentina y de Wyoming, E.U., pierden todas sus características por los 900°C. No aparecen efectos de di-

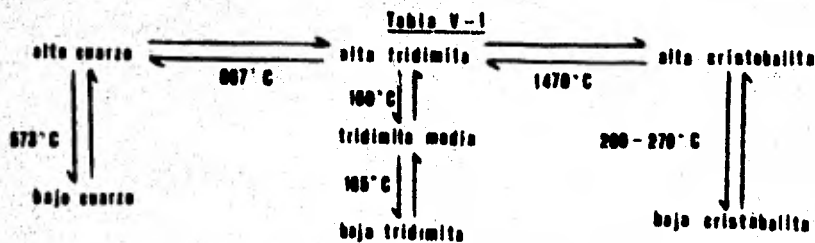
fracción sino hasta los 1150°C al formarse la mulita.. La cristobalita se desarrolla arriba de los 1200°C y al igual que la mulita, persiste por los 1500°C. Arriba de la temperatura anterior no se tienen fases cristalinas.

Grim y Kulbicki (1957) han mostrado la gran influencia de los cationes intercambiables de la montmorillonita en el desarrollo de fases de altas temperaturas.

#### V.4. Cambios debidos al calentamiento del cuarzo.

La forma estable del cuarzo a temperatura ambiente, es lo que se llama bajo cuarzo y se transforma en alto cuarzo a los 573°C. El cuarzo se transforma lentamente en tridimita estable a los 867°C. Existe evidencia de que la tridimita no puede formarse solamente de cuarzo, sino que deben estar presentes otras impurezas (Kingery, p. 87). La tridimita permanece en forma estable hasta los 1470°C transformandose luego en cristobalita. La alta cristobalita se transforma en baja cristobalita a temperaturas de entre 200 a 270°C. La alta tridimita se transforma en tridimita media a los 160°C y ésta, a los 105°C, se transforma en baja tridimita. Estas transformaciones que en su totalidad son siete formas polimorficas del cuarzo, involucran tres estructuras básicas (cuarzo, cristobalita y tridimita). Las transformaciones entre las estructuras básicas ocurren lentamente y las ligaduras silicio-oxígeno se rompen. En contraste, las transformaciones entre las formas de alta y baja temperatura de cada estructura básica, ocurren rápidamente. Estas se llevan a cabo sin que las ligaduras silicio-oxígeno se rompan sino que experimentan una deformación. Las transformaciones mencionadas anteriormente son completamente reversibles. En la Fig. V-6 comparamos los diagramas de cuarzo puro sin tratamiento térmico y calentado a 1100°C durante tres horas, dejándolo enfriar lentamente. Observamos que aparecen en ambos casos los mismos picos y en las mismas proporciones.

En la tabla V-1 ilustramos las diferentes transformaciones del cuarzo.



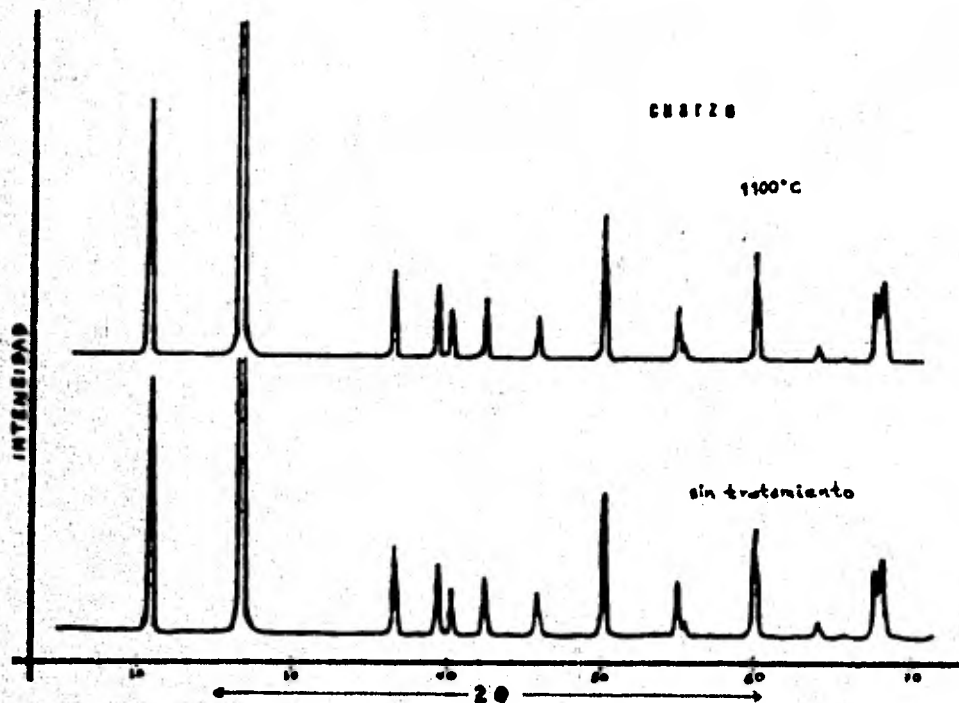


Fig. V-8. Diagramas obtenidos con las siguientes condiciones de operación: radiación Cu K $\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala 1x 10<sup>6</sup>.

#### V.5. Estudio de arcillas y cerámicas por tratamiento térmico a altas temperaturas y difracción de rayos X.

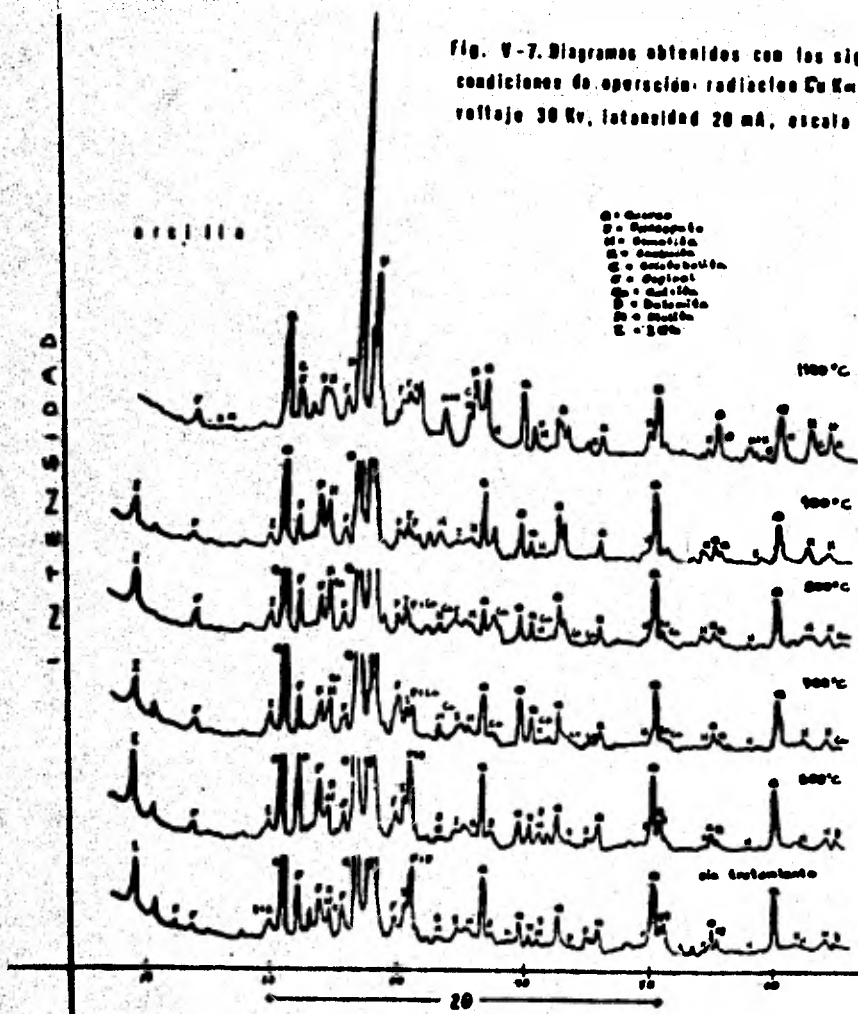
En la sección IV.2. mencionamos la imposibilidad para determinar los minerales arcillosos de una cerámica por difracción de rayos X. La cerámica es calentada en hornos que exceden los 500°C lo que da como resultado que la estructura de muchos de los minerales arcillosos se destruya. Sin embargo, en la sección anterior de este capítulo hemos discutido los cambios experimentados por la caolinita, montmorillonita y cuarzo, al calentarlos. Estos cambios dan lugar a fases de altas temperaturas que dependen del mineral original.

Podemos en principio decir, que es posible conocer los minerales arcillosos originales de una cerámica, estudiando los cambios térmicos que ésta experimenta (Ispording, W., 1974; Gutiérrez, S. y Barba, L., 1979). Aquí es donde utilizamos

la técnica combinada de tratamiento térmico y difracción de rayos X. Más adelante mencionamos la técnica basada en el efecto Mössbauer, por los estudios desarrollados paralelamente con la técnica de difracción de rayos X.

Discutimos a continuación los estudios realizados de una arcilla y cerámica de Tomatlán, Jal., empleando la técnica combinada.

Analizando el patrón de difracción de la muestra de arcilla (Fig. V-7) observamos que tiene caolinita como principal mineral arcillosos. En la misma figura presentamos también los patrones de la arcilla calentada durante una hora a las temperaturas de 600, 700, 800, 900 y 1100°C durante cuatro horas. Todas las muestras se dejaron enfriar lentamente dentro del horno. Vemos que en el diagrama de





la muestra tratada a 1100°C aparecen los picos correspondientes de la cristobalita, mulita y espinel, que tienen que ver con las fases de altas temperaturas formadas a partir de la caolinita (ver Fig. V-3).

De igual manera calentamos una muestra de cerámica proveniente del mismo lugar que la arcilla, durante cuatro horas en iguales condiciones a excepción de que aquella se enfrió agregando agua a temperatura ambiente inmediatamente después de sacarla del horno. En la Fig. V-8 mostramos los diagramas obtenidos por nosotros de la cerámica sin tratamiento térmico y calentada a 1100°C. Vemos que en ésta última aparecen picos de las fases de altas temperaturas como la mulita, cristobalita y espinel.

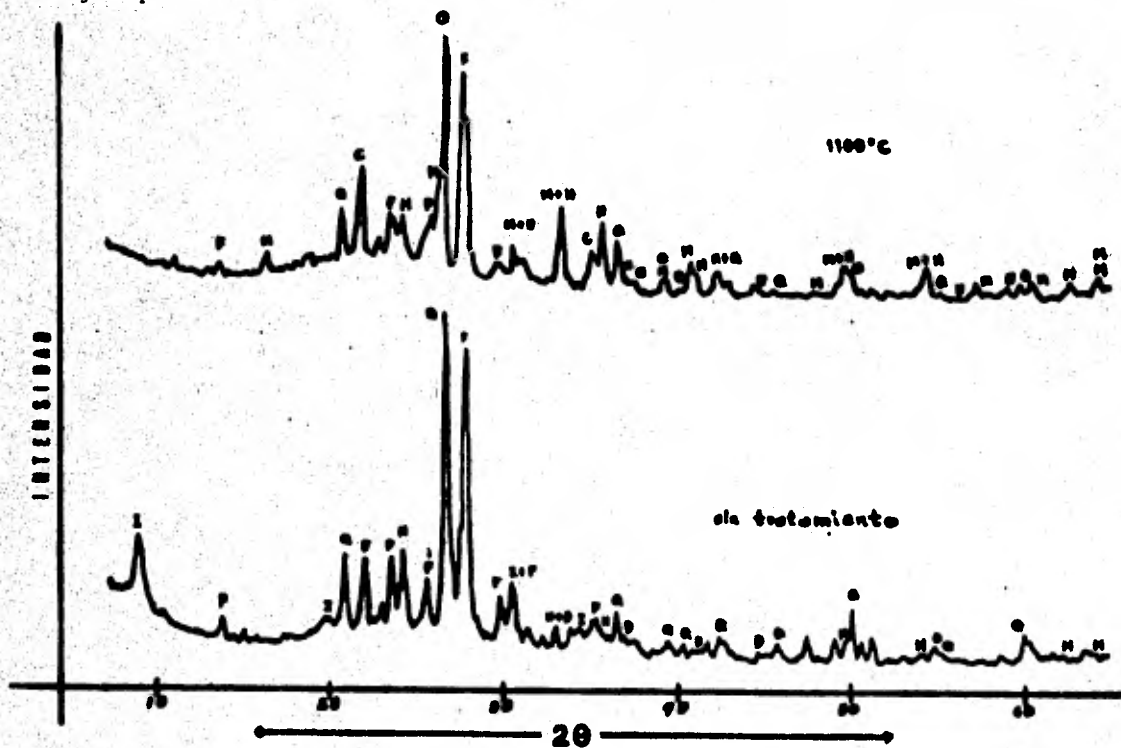


Fig. V-8. Diagramas de cerámicas obtenidos con las siguientes condiciones de operación: radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , voltaje 30 Kv, intensidad 20 mA, escala  $2\theta \times 10^\circ$ .

Con el fin de comparar los resultados obtenidos a partir de los diagramas de la arcilla y cerámica ambas con y sin tratamiento térmico, mostramos una tabla de los compuestos respectivos y la proporción de estos (Tabla V-2).

Tabla V-2

Muestra	Minerales presentes	Proporción
Arcilla sin tratamiento térmico	cuarzo feldespatos dolomita mica caolinita hematita	alta alta mediana pequeña pequeña pequeña
Arcilla 600°C	cuarzo feldespatos dolomita mica hematita	alta alta mediana pequeña pequeña
Arcilla 700°C	cuarzo feldespatos calcita mica hematita	alta alta mediana pequeña pequeña
Arcilla 800°C	cuarzo feldespatos calcita mica hematita	alta alta mediana pequeña pequeña
Arcilla 900°C	cuarzo feldespatos mica hematita	alta alta pequeña pequeña
Arcilla 1100°C	cuarzo feldespatos cristobalita mulita espinel hematita	alta alta pequeña pequeña pequeña pequeña
Cerámica sin tratamiento térmico	cuarzo feldespatos dolomita mica hematita	alta alta pequeña pequeña pequeña

Muestra	Minerales presentes	Proporción
Cerámica 1100°C	cuarzo feldespatos cristobalita mulita hematita espinel	alta alta mediana mediana pequeña pequeña

De los cambios que experimentan por efecto del calor los minerales arcillosos y no arcillosos que hemos discutido, y por los resultados anteriores, podemos afirmar que el mineral arcilloso principal originalmente presente en la cerámica es caolinita.

Es necesaria la ayuda de otras técnicas, como ya lo hemos mencionado (p. 39), para una mejor respuesta a los diferentes problemas que surgen del análisis de arcillas y cerámicas. Dentro de las técnicas referidas destacamos la basada en el efecto Mössbauer por sus características y estudios realizados paralelamente con la técnica de difracción de rayos X (Aburto, S. et al, 1977; Aburto, S. et al, 1981; Gutiérrez, S. et al, en prensa).

Básicamente los estudios de cerámicas por la técnica de Mössbauer suponen que los parámetros derivados de ésta (parámetros Mössbauer) asociados con los espectros de las cerámicas pueden tener diferentes valores dependiendo del origen y/o técnica de preparación de las mismas.

## APENDICE

### ESPECTRO CONTINUO Y ESPECTRO CARACTERISTICO.

Espectro continuo. El espectro continuo se debe a la rápida desaceleración de los electrones al golpear el metal que se utiliza como blanco. Esto da lugar a la emisión de energía puesto que cualquier carga desacelerada la emite. Se caracteriza por tener un rango continuo de longitudes de onda (análogo al de la luz blanca) y una longitud de onda límite  $\lambda_{\min}$ .

La radiación producida por efecto del frenado se debe al paso de un electrón por el campo del átomo o del núcleo pertenecientes al material que sirve de blanco.

Los rayos X se producen cuando electrones con suficiente energía cinética son rápidamente desacelerados. Esto se lleva a cabo en un tubo de rayos X que consta de una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje mantenido entre los electrodos, del orden de kilovolts, dirige a los electrones hacia el ánodo o blanco a grandes velocidades.

Los rayos que provienen del blanco son una mezcla de diferentes longitudes de onda. La variación entre la intensidad y la longitud de onda de tales rayos depende del voltaje del tubo. En la Fig. A-1 mostramos el tipo de curvas que se obtienen.

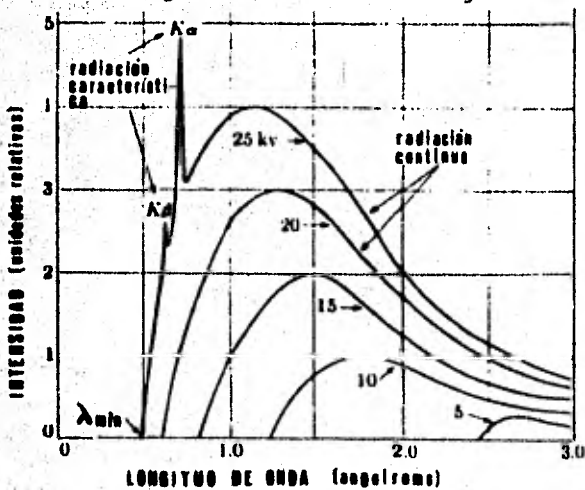


Fig. A-1

La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda ( $\lambda_{\min}$ ). Esta crece rápidamente hasta llegar a un máximo. Posteriormente decrece del lado de longitudes de onda grandes. Al elevarse el voltaje del tubo, la intensidad de todas las longitudes de onda aumenta y la longitud de onda límite, así como la posición del máximo de intensidad, varían hacia longitudes de onda pequeñas. La radiación representada por tales curvas se conoce como radiación continua o blanca por consistir de rayos de muchas lon

gitudes de onda.

Los electrones que golpean el blanco y que son detenidos en un impacto, dan lugar a fotones de máxima energía, esto es, a rayos X de mínima longitud de onda. Tales electrones transfieren toda su energía  $eV$  en energía del fotón por lo que

$$eV = h \nu_{\max} \text{ de donde } \lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V}$$

La ecuación anterior da la longitud de onda límite (en angstroms) en función del voltaje (en unidades prácticas).

La energía total de los rayos X emitida por segundo es proporcional al área bajo una de las curvas de la Fig. A-1 y depende del número atómico "z" del blanco y de la corriente "i" del tubo. Esta última es una medida del número de electrones por segundo que golpean el blanco. La intensidad total de los rayos X esta dada por

$$I_{\text{espectro continuo}} = AizV^m$$

donde A es una constante de proporcionalidad y m es también una constante con un valor de aproximadamente 2.

Espectro característico. Cuando elevamos el voltaje del tubo de rayos X arriba de cierto valor crítico, característico del blanco metálico usado, aparece una intensidad aguda máxima a ciertas longitudes de onda sobrepuesta en el espectro continuo (Fig. A-1). Puesto que las intensidades agudas son muy estrechas y su longitud de onda es característica del blanco son llamadas líneas características. Estas líneas caen dentro de varios conjuntos referidos como K, L, M, etc., en orden de longitud de onda creciente. Todas las líneas juntas forman el espectro característico del metal utilizado como blanco. Ordinariamente sólo las líneas K son usadas en la difracción de los rayos X ya que las longitudes de onda grandes son fácilmente absorbidas. Existen varias líneas en el conjunto K pero solamente las tres más fuertes se observan en el trabajo de difracción. Estas son las  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  y  $K_{\beta}$ . Las componentes tienen longitud de onda muy parecida por lo que no siempre son resueltas como líneas separadas, llamándoseles simplemente la línea  $K_{\alpha}$ . Similarmente, a la línea  $K_{\beta}$ , se le refiere como la línea  $K_{\beta}$ .

La intensidad de cualquier línea característica, medida arriba del espectro continuo, depende de la corriente "i" del tubo y de la cantidad en que el voltaje aplicado V excede el voltaje de excitación crítico para una línea determinada (para que aparezca una línea característica se necesita alcanzar cierto voltaje llamado

\*La energía cinética del electrón esta dada por:  $eV = 1/2mv^2$ , donde m es la masa del electrón y v es la velocidad del mismo antes del impacto.

voltaje de excitación). Para una línea K, la intensidad esta dada por

$$I_{\text{línea K}} = B_i (V - V_K)^n,$$

donde B es una constante de proporcionalidad,  $V_K$  el voltaje de excitación K y n una constante con un valor cercano a 1.5. La intensidad de una línea característica puede ser muy grande. Por ejemplo, en la radiación de un blanco de cobre operado a 30 KV, la línea  $K_{\alpha}$  tiene una intensidad aproximada de 90 veces más que aquellas longitudes de onda inmediatamente adjuntas en el espectro continuo. Además de ser muy intensas, las líneas características son también muy estrechas, la mayoría de ellas del orden de  $0.001 \text{ \AA}$  de ancho medida a la mitad de su máxima intensidad (Fig. A-2). La existencia de esta línea  $K_{\alpha}$  fuerte y aguda es lo que hace posible, en gran parte, la difracción de los rayos X, puesto que muchos experimentos de difracción requieren del uso de radiación monocromática o aproximadamente monocromática.

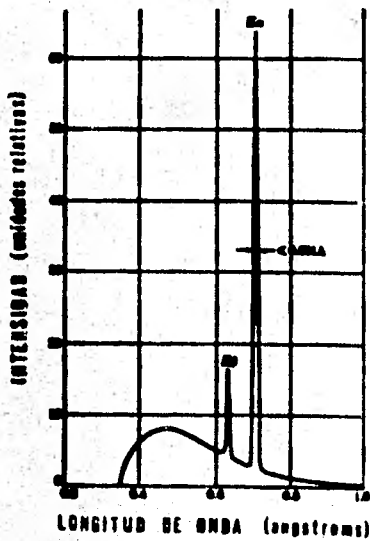


Fig. A-2

puede expulsar un electrón fuera de la capa K, dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones exteriores cae inmediatamente dentro de la vacante en la capa K, emitiendo energía en el proceso, quedando el átomo nuevamente en su estado de energía normal. La energía emitida se da en la forma de radiación de una longitud de onda definida siendo ésta radiación característica K.

Para entender el origen del espectro característico es suficiente considerar un átomo constituido por un núcleo central rodeado por electrones pertenecientes a varias capas (Fig. A-3). Si uno de los electrones que bombardea el blanco tiene suficiente energía cinética,

Fig. A-3 is a diagram of an atom showing a central nucleus labeled 'núcleo' surrounded by concentric circles representing electron shells. The shells are labeled 'capa M', 'capa L', and 'capa K' from outermost to innermost. Two arrows labeled 'Kα' and 'Kβ' point from the inner shells towards the nucleus, indicating the emission of characteristic X-rays.

Fig. A-3

## REFERENCIAS.

1. Aburto, S., Gómez, R., Jimenez, M. y De la Mora, F.  
La Espectroscopía Mössbauer y su aplicación en arqueología. Antropología y Técnica, Vol. I, No. 1, 1981 (nueva revista del I.I.A., UNAM).
2. Aburto, S., Gómez, R. y Jiménez, M.  
Estudios de cerámicas mesoamericanas por medio de Espectroscopía Mössbauer. Memorias de la XV Mesa Redonda de la Sociedad Mexicana de Antropología, 1977.
3. Bertin, E.  
Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press. New York London, 2nd. Ed., 1975.
4. Bradley, W. and Grim, R.  
High Temperature Thermal Effects of Clay and Related Material, Am. Mineralogist 36, 182-201 (1951).
5. Brindley, G. and Nakahira, M.  
The Kaolinite-Mullite Reactions Series: Parts I, II, III, J. Am. Ceram. Soc., 42, 311-314, 314-319, 319-324 (1959).
6. Brindley, G. and Robinson, K.  
1946a. Structure of Kaolinite, Miner. Mag., 27, 242-253.
7. Brown, G.  
The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London, 1961.
8. Buerger, M. and Lukesh, J.  
Structure of Tridymite, Science, 95, 20-21, 1942.
9. Carroll, D.  
Clay minerals: a guide to their X-Ray identification. The Geological Society of America. Special paper 126, 1974.
10. Comefero, J., Fischer, R. and Bradley, W.  
Mullitization of Kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 31, 254-259 (1948).
11. Cullity, B.  
Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Pub. Co., 1959.
12. Costales, F. y Olson, D.  
Cerámica para escuelas y pequeñas industrias. C.E.C.S.A., 1960.
13. Flörke, O.  
1955a. High cristobalite in opals, bentonites and glasses., Neues Jb. Miner., Mh., 10, 217-223.

14. Flörke, O.  
1955b. Structural anomalies in tridimite and cristobalite. Ber dtsch. Keram. Ges. 32, 369-381.
15. Goodyear, J. and Duffin, W.  
Identification of plagioclase feldspar by the X-Ray powder methods, Miner. Mag. 30, 306-326, 1954.
16. Grim, E.  
Applied Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, N.Y., 1962.
17. Grim, E., Bray, R. and Bradley, W.  
Mica and argillaceous sediments, Amer. Min., 22, 813-829, 1937.
18. Grim, E. and Kulbicki, G.  
Études des réactions de hautes temperatures dans les minéraux argileux au moyen des rayons-X, Bull. soc. franç. céram., 36, 21-28 (1957).
19. Grim, E. and Kulbicki, G.  
Montmorillonite: High Temperature Reactions and Clasificacions, manuscript, Am. Mineralogist, In press (1959).
20. Gutiérrez, S. y Barba, L.  
Estudio de cerámica prehispánica y arcilla natural utilizando una técnica combinada de tratamiento térmico y difracción de rayos X. Memorias de la XVI Mesa Redonda de la Sociedad Mexicana de Antropología, Vol. II, p. 275, 1980.
21. Gutiérrez, S. et al.  
Estudio de pigmentos y material cerámico mesoamericanos por Espectroscopia Mössbauer y Difracción de Rayos X. Memorias de la XVII mesa Redonda de la Sociedad Mexicana de Antropología. En imprenta (1981).
22. Hartung, R.  
La arcilla. Ed. Bouret, Francia, 1972.
23. Hill, V. and Roy, R.  
Tridimite, Trans. Brit. Ceram. Soc., 57, 496-510, 1958.
24. Isphording, W.  
Combined Thermal and X-Ray Difracción Technique for identification of Ceramic-ware temper and paste minerals. American Antiquity, Vol. 39, No. 3, p. 477-483.
25. Klug, H. and Alexander, L.  
X-Ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd Ed., Jhon Wiley and Sons, N. Y., 1974.
26. Levinson, A.  
Polymorphism among illites and hydrous micas, Amer. Min., 40, 41-49, 1955.



27. Mackenzie, R., Walker, G. and Hart, R.  
Illite from Ballater, Miner. Mag., 28, 704-714, 1949.
28. MacEwan, D.  
Identification of the Montmorillonite Group of Minerals by X-Rays, Nature, 154, 577-578 (1944).
29. Nagelschmidt, G.  
X-Ray investigations on clays, Z. Kristallog., 97, 514-521, 1937.
30. Parrish, W. and Mack, M.  
Data for X-Ray Analysis, 2nd. ed., II Vols., Charts for solution of Bragg's equation (Copper K radiation), Philips Technical Library, 1963.
31. Scholze, H.  
Mullite and sillimanite, Ber dtsch. Keram. Ges., 32, 381-385, 1955.
32. Walker, G.  
Trioctahedral minerals in soil clays, Miner. Mag., 29, 72-84, 1950.
33. Wells, A.  
Structural Inorganic Chemistry, third edition, Oxford at the Clarendon Press, 1962.
34. Kingery, W., Bowen, H. and Uhlmann, D.  
Introduction to Ceramics, 2nd. ed., Jhon Wiley and Sons, N.Y., 1976.
35. Worrall, W.  
Clays and Ceramic Raw Materials, Applied Science Publishers , London, 1975.