

00382

3

**ESTUDIOS ROENTGENOLOGICOS
DE UN MINERAL
DESCONOCIDO
DE As y Fe**

**TESIS ELABORADA
POR:**

ADOLFO ERNESTO CORDERO BORBOA

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

(FISICA)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

I.-	Introducción	... 1
II.-	Apariencia Macroscópica	... 5
III.-	Estudios por Difractómetro de Polvos y Cámaras de Debije-Scherrer y Gandolfi	... 9
IV.-	Estudios por Fluorescencia de Rayos X	... 37
V.-	Estudios Cristalográficos	... 46
VI.-	Conclusiones	... 171
VII.-	Bibliografía	... 182

I. INTRODUCCION

Quisiera, ante todo, exponer los motivos por los cuales este trabajo se ha llevado a cabo así como las finalidades u objetivos que se han intentado alcanzar.

La causa principal que motivó la realización del presente trabajo fue la necesidad de desarrollar experimentalmente, los métodos y las técnicas que, junto con la teoría necesaria, permitan utilizar los diversos aparatos con que cuenta actualmente el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, de manera óptima, tanto como para efectuar las investigaciones propias de este laboratorio dentro del campo de la cristalografía geométrica y física y del campo de los rayos X analíticos, como para apoyar las investigaciones de otros laboratorios en éste u otros institutos. Esta necesidad se fundamenta en que para el estudio de los sólidos, ya sean éstos amorfos o cristalinos, el análisis roentgeno lógico como disciplina, presenta las siguientes ventajas:

- a) Permite conocer cualitativa y cuantitativamente los elementos químicos, con número atómico mayor que 10, presentes en una muestra en estado sólido, líquido o gaseoso.
- b) Permite identificar y cuantificar las fases cristalinas de composición química definida presentes en una

muestra, siempre y cuando éstas hayan sido estudiadas y analizadas previamente.

- c) En el caso de materiales cristalinos nunca estudiados, permite conocer o medir, según sea el caso, entre otras características, las siguientes:

Parámetros de la celda unidad

Sistema cristalino

Red de Bravis

Grupo de Laue

Grupo espacial

Estructura cristalina.

Tomando en cuenta las ventajas anteriores del análisis roentgenológico, con respecto a otras disciplinas dentro del estudio de los sólidos, y las motivaciones expresadas, el presente trabajo tiene como objetivo general aplicar didácticamente tal análisis al estudio de una matriz mineral, denominada en este trabajo "Mineral Villa Aldama", constituida por 5 secciones interpenetradas, visualmente distintas, y por formaciones geométricas cristalinas con hábitos bipiramidales rómbicos. Los objetivos particulares son:

- a) Determinar, por fluorescencia de rayos X, la composición química cualitativa de las diversas secciones de la matriz mineral Villa Aldama y de las formas bipiramidales rómbicas, utilizando un espectrómetro de fluorescencia.

- b) Identificar, por difracción de rayos X, las fases cristalinas presentes en las diversas secciones de la matriz mineral Villa Aldama, utilizando los métodos de Debye-Scherrer, de Gandolfi, y por difractómetro de polvos.
- c) Medir o conocer, según sea el caso, para el material monocristalino que constituye el interior de las formas bipiramidales rómbicas, lo siguiente: parámetros de la celda unidad, sistema cristalino, red de Bravais, volumen de la celda unidad, masa dentro de la celda unidad y por módulo mínimo material, grupo de Laue, símbolo de extinción, símbolo de difracción, grupo puntual y grupo espacial; utilizando los métodos de Laue, de oscilación, de giro total, y de Weissenberg de niveles cero y primero.

Para el cumplimiento de los objetivos anteriores se emplearon los siguientes dispositivos experimentales:

- 1) Espectrómetro de rayos X, marca Philips, tipo PW 1410/00/10/60/70, del Inst. de Geología de la UNAM.
- 2) Difractómetro de rayos X por polvos marca Philips, tipo PW 1050/25, con generador tipo PW 1130/00/60. del Inst. de Geología de la UNAM.
- 3) Fuente de rayos X para monocristales, marca Philips, tipo 12046/3, del Inst. de Geología de la UNAM.

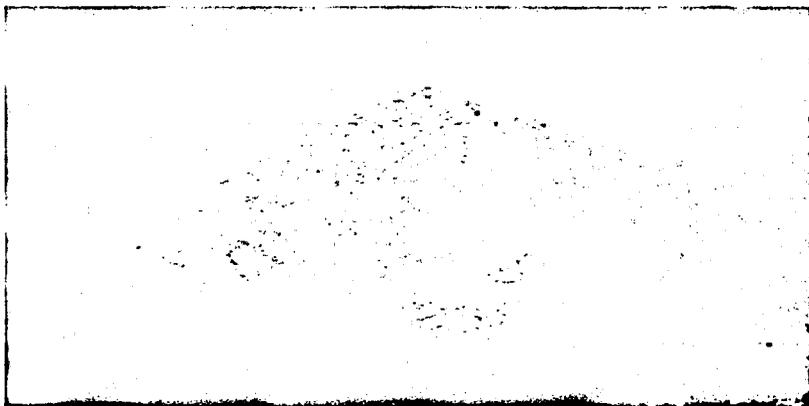
- 4) Fuente de rayos X para monocristales, marca Philips, tipo PW 1010, del Inst. de Física de la UNAM.
- 5) Cámara Debije-Scherrer, marca Philips, tipo PW 1026 del Inst. de Física de la UNAM.
- 6) Cámara Debije-Scherrer, marca Philips, tipo PW 1024 del Inst. de Física de la UNAM.
- 7) Cámara Plana Universal, marca Philips, tipo PW 1030, del Inst. de Geología de la UNAM.
- 8) Cámara Weissenberg marca Charles Supper tipo 9000 del Inst. de Geología de la UNAM.
- 9) Cámara Weissenberg marca Nonius, del Inst. de Física de la UNAM.
- 10) Cámara Gandolfi marca Charles Supper, tipo 7141, del Inst. de Física de la UNAM.

Debo reconocer al Dr. Francisco José Fabregat Guinchard y a la M. en C. Raquel Ríos, el haber proporcionado la matriz mineral Villa Aldama para los efectos del estudio presentado.

II. APARIENCIA MACROSCOPICA

La matriz mineral de la cual se extrajo el monocristal de interés, fue presentada para su estudio en bloques irregulares, con dimensiones máximas de 6 cm, que muestran cuatro regiones interpenetradas, diferenciadas a simple vista por su color y su textura, llamadas para posterior referencia así: blanco rosado, rojo claro, rojo oscuro y amarillo. Incrustadas en tales regiones se encuentran formaciones octaedrales sumamente frágiles de color rojo oscuro (ver las fotos Nos. 1 y 2) cuyos hábitos son bipirámides rómbicas o tetragonales (este hábito hace sospechar, según la teoría de formas, que el material cristalino constituyente pertenece a uno de los siguientes sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal u ortorómbico), cuyas alturas están comprendidas entre 6 mm y 1 mm. El interior de tales octaedros se encuentra constituido totalmente por una formación rojiza no homogénea (ver la foto N° 3), de cientos de miles de placas desordenadas, blandas y brillantes (con apariencia de micacea); cada una de ellas mide aproximadamente 0.05 mm. El trabajo cristalográfico de monocristal aquí presentado se ha desarrollado sobre tales placas brillantes individuales. Picnométricamente se determinó la densidad de las formaciones octaedrales mencionadas, siendo ésta:

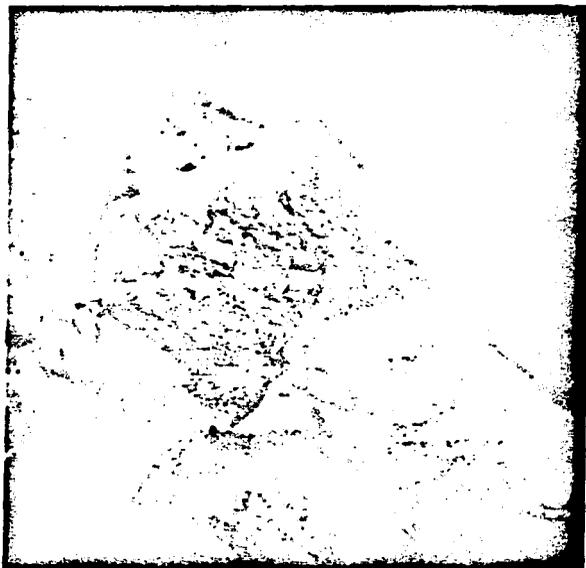
$$\rho = 4.0 \pm 0.4 \text{ gr/cm}^3$$



Fotografia N° 1



Fotografia N° 2

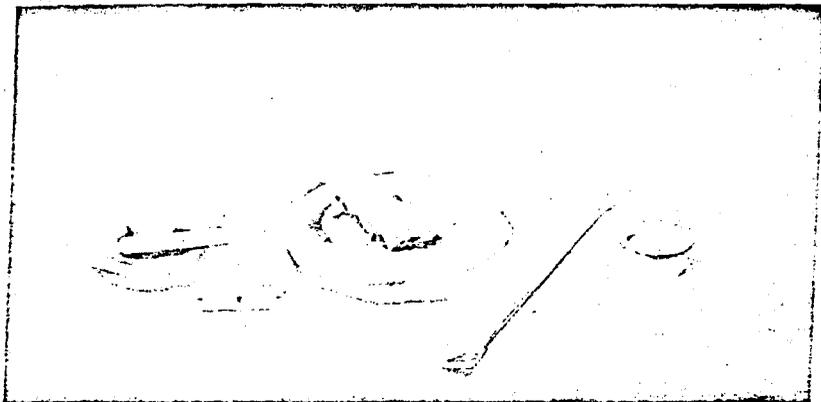


Fotografia N^o 3.

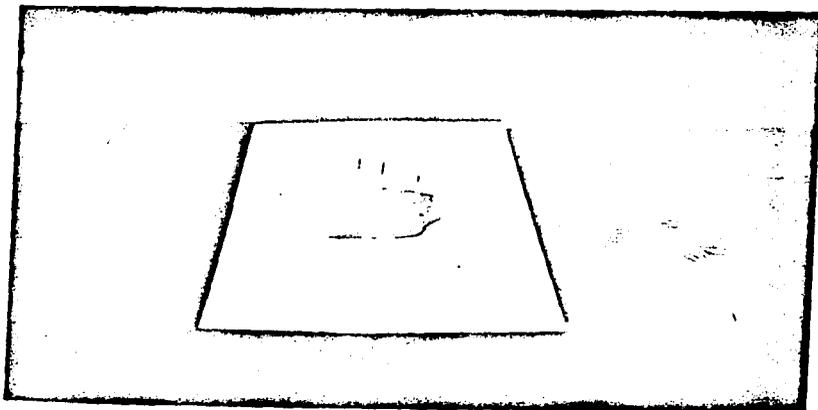
III. ESTUDIOS POR DIFRACTOMETRO DE POLVOS Y CAMARAS DE DEBIJE SCHERRER Y GANDOLFI.

Una especie mineral cristalina, o en general, un material cristalino dado, puede o no haber sido estudiado cristalográficamente. En caso afirmativo, es altamente probable que el conjunto de sus distancias interplanares se encuentre registrado en el Índice de Datos por Difracción de Rayos X, publicado por JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), en tal caso la identificación de un material cristalino requiere de la obtención de su patrón de difracción de rayos X por polvos, de la medición de su conjunto de distancias interplanares asociado, y finalmente de la comparación de tal conjunto de distancias interplanares con todos los conjuntos registrados por JCPDS. Existen varios métodos experimentales para obtener los patrones de difracción de rayos X por polvos, entre ellos: por cámara de Debye-Scherrer y por difractómetro. El primero de ellos tiene como ventajas principales el requerimiento de pequeñas cantidades de muestras por analizar y la gran exactitud con la cual se determinan las distancias interplanares; el segundo tiene como ventaja principal la precisión con la cual se miden las intensidades de los conos difractados.

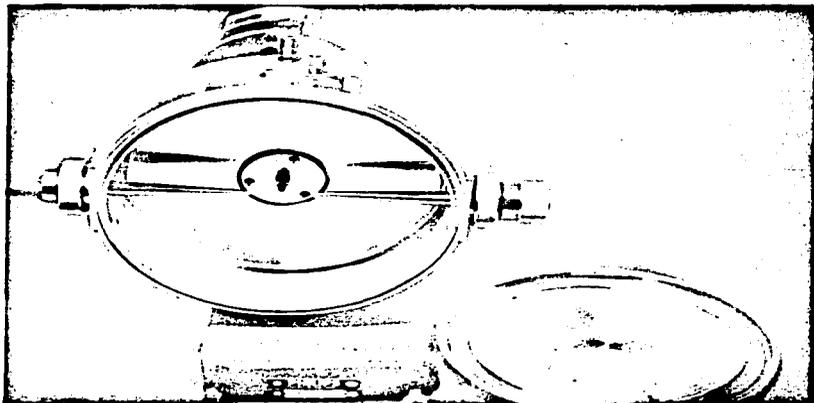
Así con el objeto de identificar las fases cris-
talinas presentes tanto en las diversas regiones de la
matriz mineral de Villa Aldama como en el interior de
las formas bipiramidales r**ó**mbicas se expusieron una
equisgraffia de Debije-Scherrer y ocho difractogramas.
El polvo utilizado tanto en las equisgraffias como para
los difractogramas fue obtenido raspando material de
cada una de las regiones de interés con una punta de
acero y moliendo manualmente y por separado en un mor-
tero de ágata (ver la foto N° 4). En el caso de las
equisgraffias de Debije-Scherrer, los polvos así obteni-
dos fueron mezclados por separado con pegamento Duco y
acetona, en seguida tal mezcla se extiende sobre un vi-
drio portaobjetos con ayuda de otros de estos vidrios,
el cual es oprimido y desplazado manualmente sobre el
primero, formando una película delgada la cual es sepa-
rada del vidrio con una navaja y enrollada manualmente
hasta formar un cilindro de aproximadamente 1 cm de lar-
go por 0.1 cm de diámetro (ver la foto N° 5). Tal ci-
lindro es montado para su estudio en la cámara de Debijé-
Scherrer (ver la foto N° 6). En el caso de los difracto-
gramas, los polvos obtenidos se colocan directamente en
una cavidad paralelepípeda del portamuestras del difrac-
tómetro, compactándose mecánicamente para lograr una su-
perficie lisa (ver la figura N° 1), o bien se colocan y
compactan en un vidrio plano que hace el papel de portamuestras.



Fotografia N° 4.



Fotografia N° 5.



Fotografia N° 6.

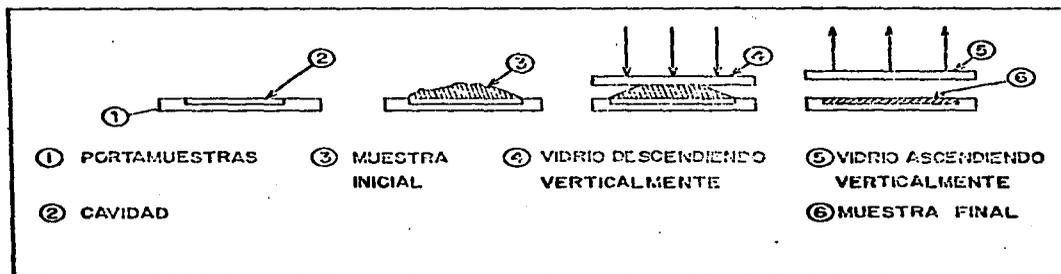


FIGURA N°1

T A B L A I

CONDICIONES EXPERIMENTALES Y MUESTRAS MINERALES DE DIFRACTOGRAMAS

DIFRACTOGRAMA N°	72	75	92	93	88	89	90	91
MUESTRA	POLVO OCTAEDROS	VIDRIO POR-TAMUESTRAS	OCTAEDRO GIGANTE 1	OCTAEDRO GIGANTE 2	BLANCO ROSADO	ROJO OSCURO	AMARILLO	ROJO CLARO
RADIACION	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α
VOLTAJE (KV)	30	30	30	30	30	30	30	30
CORRIENTE (mA)	20	20	20	20	20	20	20	20
ESCALA	2X10 ³	2X10 ³	2x10 ³	2X10 ³	2X10 ³	2X10 ³	2X10 ³	2X10 ³
ATENUACION	4	4	6	6	6	6	6	6
CTE. TEMPORAL	1	1	1	1	1	1	1	1
VEL. GONIOMETRO	2°/MIN.							
INTERVALO (2θ)	70°-5°	70°-5°	80°-5°	80°-5°	70°-2°	64°-2°	64°-2°	64°-2°

En la tabla N° I se muestran las condiciones y muestras minerales correspondientes a los diversos difractogramas. El difractograma N° 72 (ver el dibujo N° 2) se obtuvo del vidrio que sirvió de sostén a los diversos polvos analizados, y no muestra estructura cristalina alguna ya que sólo se observa una banda ancha entre valores de 2θ de 15° a 35° , la cual es típica de los sólidos amorfos¹ por lo que se concluye que el portamuestra no contribuye al conjunto de señales de difracción observadas en los demás difractogramas. Una vez medidos y analizados todos los difractogramas, se obtuvo un conjunto de distancias interplanares para cada una de las regiones minerales de interés. Tales conjuntos de distancias interplanares se muestran, para cada región, en las tablas II a V , junto con las intensidades (I_x) medidas para cada línea, en relación a la mayor intensidad medida por difractograma; también se muestran las intensidades (I_{RF}) de cada línea de difracción en relación a la mayor intensidad medida por fase química en un mismo difractograma, así como las distancias interplanares (d_{est}) e intensidades (I_{est}) estandar correspondientes a las distancias medidas, según la búsqueda por el método de Hanawalt² en los patrones del JCPDS. En la muestra mineral blanco rosado (tabla N° II) se han identificado plenamente

¹ Ver las referencias 1, 2 y 3

² Ver la referencia 4

I_R
(u.a.)

**DIFRACTOGRAMA DEL VIDRIO
PORTAMUESTRAS**

0 10° 20° 30° 40° 50° 60° 2θ(°)

FIGURA N° 2

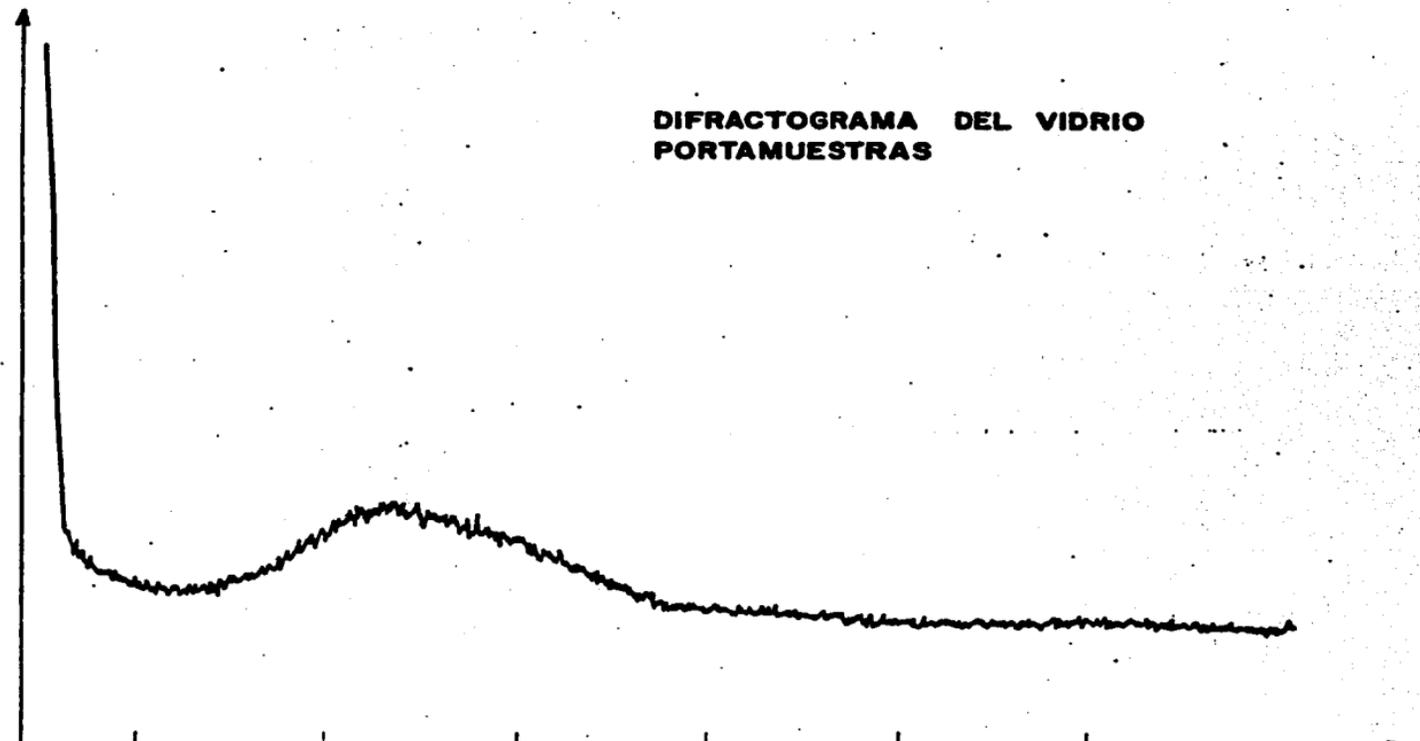


TABLA II

MUESTRA MINERAL: BLANCO ROSADO

DIFRACTOGRAMA N° 88

d_{exper} (A)	d_{est} (A)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
4.25 ± .04	4.26 ± .05	90	90	35	SiO ₂
3.34 .06	3.32 "	100	100	100	"
2.46 .01	2.458 .005	55	55	12	"
2.28 "	2.282 "	28	28	12	"
2.232 .009	2.237 "	20	20	6	"
2.127 "	2.128 "	45	45	9	"
1.969 .008	1.980 "	28	28	6	"
1.814 .007	1.817 "	60	60	17	"
1.669 .006	1.672 "	20	20	7	"
1.656 .005	1.659 "	5	5	3	"
1.605 .004	1.608 "	1	1	4	"
1.544 "	1.541 "	50	50	15	"
1.455 .003	1.453 "	7	7	3	"
1.416 "	1.418 "	2	2	4	"
1.384 "	1.382 "	25	25	7	"
1.373 "	1.375 "	45	45	11	"
3.69 .03	3.66 .05	1	20	25	α-Fe ₂ O ₃
2.70 .01	2.69 "	5	100	100	"
2.51 .01	2.51 "	4	80	50	"
2.192 .009	2.201 .005	1	20	30	"
1.834 .007	1.838 "	1	20	40	"
1.692 .006	1.690 "	1	25	60	"

TABLA II
 MUESTRA MINERAL: BLANCO ROSADO
 DIFRACTOGRAMA N° 88
 (continuación)

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
1.692 .006	1.690 .005	1	25	60	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1.605 .004	1.596 "	<1	15	16	"
1.484 "	1.484 "	<1	15	35	"
1.455 "	1.452 "	<1	15	35	"
6.65 .05		3			No identi-
5.04 .06		2			ficada por
4.85 .05		1			tener seña
3.53 .06		<1			les de di-
3.16 .02		2			fracción
3.11 "		2			muy poco
3.05 "		3			intensas
3.01 "		3			
2.91 "		3			

te las siguientes fases en orden de importancia: cuarzo (SiO_2) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); además aparecen 9 líneas de difracción no correspondientes a los minerales anteriores pero no identificables debido a su baja intensidad. En la muestra mineral amarilla (tabla N°

III) se identifican plenamente en orden de importancia: natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), cuarzo (SiO_2) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lográndose identificar todas las líneas presentes en el difractograma; sin embargo se hace notar que las intensidades correspondientes a las líneas asignables a la hematita, no corresponden con las intensidades del estándar. En las muestras "rojo claro" y "rojo oscuro" (tablas Nos. IV y V) se -- identifica como fase predominante al cuarzo (SiO_2), y a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fase secundaria en el caso de "rojo oscuro" y como fase terciaria en el caso "rojo claro"; además aparece un conjunto de 24 señales de difracción en estas 2 últimas muestras, las cuales no pudieron ser asignadas, por el método Hanawalt, a fase alguna presente en los estándares JCPDS hasta 1981, por lo que se sospechó la existencia de una fase química cristalina presente en las muestras minerales "rojo claro" y "rojo oscuro", la cual muy probablemente no ha sido estudiada cristalográficamente. Tal fase química, llamada en lo futuro fase "X", se presenta como fase se cundaria en "rojo claro" y como fase terciaria en "rojo oscuro". La muestra mineral obtenida del interior de

TABLA III
MUESTRA MINERAL: AMARILLO
DIFRACTOGRAMA N° 90

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
5.91 ± 0.08	5.94 ± 0.005	20	20	40	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
5.61 .07	5.57 "	40	40	50	"
5.04 .06	5.06 "	70	70	100	"
3.69 .03	3.67 "	20	20	20	"
3.49 "	3.49 "	7	7	20	"
3.13 .02	3.12 "	90	90	70	"
3.08 "	3.06 "	100	100	80	"
2.98 "	2,96 "	15	15	20	"
2.805 .017	2.78 "	20	20	20	"
2.52 .01	2.53 "	25	25	40	"
2.249 .009	2.24 "	35	35	60	"
2.137 11	2.13 "	6	6	20	"
1.977 .008	1.98 "	30	30	60	"
1.911 11	1.91 "	8	8	5	"
1.830 .007	1.83 "	30	30	50	"
1.740 .006	1.74 "	8	8	5	"
1.718 11	1.72 "	8	8	5	"
1.580 .005	1.57 "	10	10	20	"
1.542 .004	1.54 "	15	15	20	"
1.488 "	1.48 "	20	20	20	"
4.27 .04	4.26 "	30	30	35	SiO_2
3.36 .03	3.343 .001	90	100	100	"

TABLA III
 MUESTRA MINERAL: AMARILLO
 DIFRACTOGRAMA N° 90
 (continuación)

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química		
2.47	.01	2.458	"	7	7	12	"
2.28	"	2.282	"	15	20	12	"
2.249	.009	2.237	"	35	40	6	"
2.137	"	2.128	"	6	7	9	"
1.977	.008	1.989	"	40	40	6	"
1.830	"	1.817	"	30	40	17	"
1.668	"	1.672	"	2	3	7	"
1.650	"	1.659	"	2	2	3	"
1.542	.004	1.541	"	6	10	15	"
1.455	"	1.453	"	5	6	3	"
3.69	.03	3.66	.005	15	65	25	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
2.70	.01	2.69	"	15	60	100	"
2.52	"	2.51	"	25	75	50	"
2.202	.009	2.201	.001	4	15	30	"
1.830	.007	1.838	"	40	100	40	"
1.698	.006	1.690	"	6	25	60	"
-		1.596	"	-	-	16	"
1.488	.004	1.484	"	15	60	35	"
1.455	"	1.452	"	5	15	35	"

TABLA IV
 MUESTRA MINERAL: ROJO CLARO
 DIFRACTOGRAMA N° 91

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
4.27 ± 0.04	4.26 ± 0.005	30	30	35	SiO ₂
3.34 .03	3.343 .001	100	100	100	"
2.453 .009	2.458 "	10	10	12	"
2.280 "	2.282 "	8	8	12	"
2.240 "	2.237 "	4	4	6	"
2.137 "	2.128 "	10	10	9	"
1.980 .008	1.980 "	6	6	6	"
1.821 .007	1.817 "	13	13	17	"
1.668 .006	1.672 "	6	6	7	"
1.657 "	1.659 "	7	7	3	"
1.542 .004	1.541 "	15	15	15	"
1.455 "	1.453	3	3	3	"
6.75 .10		2	6		NO IDENTIFICADA
4.90 .05		11	31		"
4.51 "		1	3		"
3.54 .03		1	3		"
3.46 "		7	21		"
3.36 "		9	28		"
3.26 "		6	15		"
3.17 .02		18	50		"
3.01 "		27	75		"
2.98 "		9	25		"

MUESTRA MINERAL: ROJO CLARO

DIFRACTOGRAMA N° 91

(continuación)

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química		
2.92	"	36	100		"		
2.760	.010	3	9		"		
2.736	"	2	6		"		
2.600	"	3	8		"		
2.434	"	3	8		"		
2.409	"	3	8		"		
2.164	.009	5	14		"		
2.098	"	2	4		"		
2.057	.008	10	28		"		
1.971	"	1	2		"		
1.939	"	2	4		"		
1.892	.007	2	4		"		
1.773	"	4	12		"		
1.702	"	5	15		"		
1.629	.005	3	9		"		
1.571	"	<1	2		"		
1.534	.004	5	14		"		
1.517	"	2	6		"		
1.502	"	3	9		"		
3.69	.03	3.66 ± .005	<1	4	25	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
2.688	.010	2.69	"	10	80	100	"

MUESTRA MINERAL: ROJO CLARO

DIFRACTOGRAMA N° 91

(continuación)

d_{exper} (Å)		d_{est} (Å)		I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
2.513	"	2.51	"	13	100	50	"
2.202	.009	2.201	.001	4	40	30	"
1.840	.007	1.838	"	<1	4	40	"
1.692	.006	1.690	"	4	40	60	"
1.590	.005	1.596	"	7	55	16	"
1.484	.004	1.484		1	11	35	"
1,455		1.452		3	24	35	"

MUESTRA MINERAL: ROJO OSCURO

DIFRACTOGRAMA N° 89

d_{exper} (Å)	d_{est}	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
4.25 ±.04	4.26 ±.005	30	30	35	SiO ₂
3.34 .03	3.343 .001	100	100	100	"
2.458 .010	2.458 "	13	13	12	"
2.282 "	2.282 "	12	12	12	"
2.235 .009	2.237 "	5	5	6	"
2.132 "	2.128 "	10	10	9	"
1.977 .008	1.980 "	7	7	6	"
1.821 .007	1.817 "	21	21	17	"
1.672 .006	1.672 "	5	5	7	"
1.658 .005	1.659 "	7	7	3	"
1.542 .004	1.541 "	16	16	15	"
1.455 "	1.453 "	7	7	3	"
3.69 .03	3.66 .005	5	23	25	α-Fe ₂ O ₃
2.68 .01	2.69 "	22	100	100	"
2.509 .010	2.51 "	20	90	50	"
2.202 .009	2.201 .001	6	28	30	"
1.838 .007	1.838 "	5	25	40	"
1.694 .006	1.690 "	12	54	60	"
1.590 .004	1.596 "	3	12	16	"
1.484 "	1.484 "	5	24	35	"
1.455 "	1.452 "	7	31	35	"
6.80 .10		2	9		NO IDENTIFICADA
4.90 .05		15	81		"

TABLA V

MUESTRA MINERAL: ROJO OSCURO

DIFRACTOGRAMA N° 89

(continuación)

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
4.51	"	2	9		"
3.53	.03	<1	4		"
3.45	"	10	55		"
3.25	"	7	36		"
3.18	.02	18	98		"
3.00	"	17	96		"
2.98	"	10	55		"
2.92	"	18	100		"
2.764	.010	5	25		"
2.600	"	3	15		"
2.392	"	2	9		"
2.167	.009	2	11		"
2.099	"	1	5		"
2.058	"	7	36		"
1.937	.008	2	9		"
1.892	.007	1	7		"
1.778	.006	5	27		"
1.626	.005	2	11		"
1.570	"	<1	4		"
1.530	.004	4	24		"
1.517	"	3	16		"
1.499	"	2	9		"

varias de las bipirámides rómicas, llamada "polvo octaedros", produjo un difractograma (N° 72) idéntico en líneas, más no en intensidades, a los difractogramas N° 92 y 93) producidos por las muestras minerales, llamadas "octaedro gigante 1" y "octaedro gigante 2", obtenidas por separado del interior de 2 bipirámides rómicas escogidas al azar de entre todas las bipirámides rómicas incrustadas en la matriz mineral; por lo que se puede concluir, que dentro de todas las bipirámides rómicas existen las mismas fases químicas cristalinas y además, que éstas no se presentan en iguales proporciones. En la tabla N° VI se muestran las distancias interplanares medidas para el difractograma N° 93 (correspondiente al interior de "octaedro gigante 2" y mostrado en la figura N° 3), pudiendo identificarse plenamente la presencia del cuarzo (SiO_2) como fase secundaria y la de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fase terciaria (tampoco en esta identificación concuerdan las intensidades experimentales con las estándar para la hematita). Como fase química cristalina principal (de mayor abundancia) en el interior de las bipirámides rómicas se encontró una fase cristalina no identificable por el método de Hanawalt en los patrones de JCPDS constando de por lo menos 33 líneas de las cuales las 24 de mayor distancia interplanar se presentaron también como pertenecientes a la fase desconocida en las muestras "rojo oscuro" y "rojo claro", aunque como fase terciaria y secundaria respectivamente. La no concordancia entre las

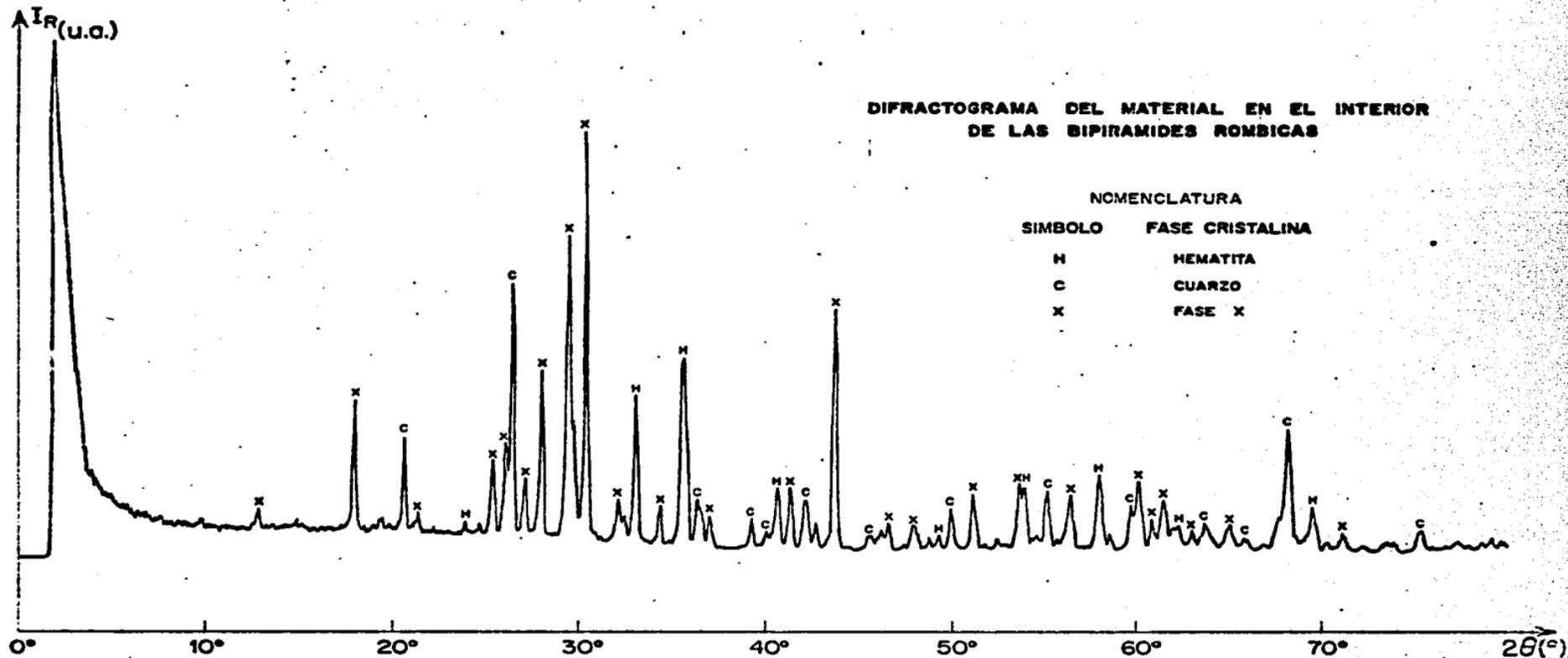


FIGURA N° 3

TABLA VI
 MUESTRA MINERAL: OCTAEDRO GIGANTE 2
 DIFRACTOGRAMA N^o 93

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
6.86 ±.15		5	5		NO-IDENTIFICADA
4.93 .06		32	32		"
4.55 "		3	3		"
4.15 .04		4	4		"
3.49 .03		18	18		"
3.39 "		22	22		"
3.28 "		13	13		"
3.19 "		40	40		"
3.02 .02		75	75		"
3.00 "		28	28		"
2.93 "		100	100		"
2.778 .017		10	10		"
2.746 .016		5	5		"
2.604 .015		9	9		"
2.453 .012		8	8		"
2.415 "		7	7		"
2.174 .010		14	14		"
2.113 "		11	11		"
2.058 .009		58	58		"
1.959 .008		6	6		"
1.943 "		7	7		"
1.895 .007		5	5		"

TABLA VI

MUESTRA MINERAL: OCTAEDRO GIGANTE 2

DIFRACTOGRAMA N^o 93

(continuación)

d_{exper} (Å)		d_{est} (Å)		I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química
1.865	"			2	2		"
1.784	.006			13	13		"
1.707	"			16	16		"
1.630	.005			13	13		"
1.576	"			4	4		"
1.536	"			14	14		"
1.522	"			5	5		"
1.506	"			10	10		"
1.474	.004			3	3		"
1.433	"			5	5		"
1.324	"			3	3		"
4.27	.05	4.26 ± .005		22	34	35	SiO ₂
3.36	.03	3.343 .001		63	100	100	"
2.460	.012	2.458 "		6	10	12	"
2.287	.011	2.282 "		7	11	12	"
2.241	.010	2.237 "		4	6	6	"
2.135	.009	2.128 "		6	9	9	"
1.981	.008	1.980 "		3	5	6	"
1.824	.007	1.817 "		9	15	17	"
1.664	.006	1.672 "		13	20	3	"
1.545	.005	1.541 "		9	15	15	"

TABLA VI
 MUESTRA MINERAL: OCTAEDRO GIGANTE 2
 DIFRACTOGRAMA N° 93
 (continuación)

d_{exper} (Å)	d_{est} (Å)	I_{rel}	I_{rf}	I_{est}	fase química	
1.460	.004 1.453	"	5	8	3	"
1.416	" 1.418	"	1	2	<1	"
1.383	" 1.382	"	7	11	7	"
1.375	" 1.375	"	29	46	11	"
1.287	" 1.288	"	4	6	3	"
1.258	.003 1.256	"	5	8	4	"
3.70	.04 3.66	.005	2	4	25	Fe ₂ O ₃
2.704	.016 2.69	"	38	80	100	"
2.513	.013 2.51	"	47	100	50	"
2.209	.011 2.201	.001	14	30	30	"
1.843	.007 1.838	"	3	6	40	"
1.698	.006 1.690	"	14	30	60	"
1.630	.005 1.634	"	14	30	4	"
1.590	" 1.596	"	15	32	16	"
1.489	.004 1.484	"	4	9	35	"
1.456	" 1.452	"	3	7	35	"
1.351	" 1.349	"	11	23	4	"

intensidades experimentales y estándar de la hematita encontrada en las muestras "rojo oscuro", "rojo claro" y "polvo octaedros" podría ser explicada si la fase cristalina desconocida (fase "X") encontrada en estas 3 muestras tuviera un conjunto de líneas de difracción con cardinalidad mayor que 33, estando las restantes sobrepuestas con las líneas correspondientes a la hematita.

Así, por la gran probabilidad existente de que la llamada fase "X" no haya sido estudiada cristalográficamente (es decir, que no se conozca su composición elemental ni su estructura cristalina), el objetivo de este trabajo es dar un primer paso hacia este conocimiento: obtener para la fase X, por análisis roentgenográficos, tanto la forma y dimensiones de la celda unidad, como las simetrías de la distribución atómica dentro de ella y la composición química. Con el fin de determinar con mayor exactitud los valores de las distancias interplanares asociadas a las líneas de difracción supuestamente pertenecientes a la fase X, se utilizó una cámara de Debye-Scherrer PW 1024 con 114.83 mm de diámetro, para obtener una equisgraffa por el método de polvos del interior del octaedro gigante 2, cubriendo la película sensible con un papel para evitar el velamiento producido por la observada fluorescencia óptica de la muestra a la radiación de Co. Las característi-

cas de tal equisgraffa son:

D.S. 81: Muestra: octaedro gigante 2, radiación
CoK , condiciones: 8 mA-30KV, exposi-
ción: 3 hrs.

En la tabla N° VII se muestran en las dos primeras columnas, las distancias interplanares obtenidas del análisis de la equisgraffía D.S. 81 (presentada en la foto N° 7), tanto para la fase X como para las fases SiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, incluyendo sus intensidades estimadas. En las dos columnas siguientes están las correspondientes distancias interplanares e intensidades tales como se obtuvieron al analizar el difractograma N° 93 (tomadas de la tabla N° VI); la comparación de los valores obtenidos para las distancias interplanares por uno y otro métodos, permite concluir que: las señales de difracción asignadas a la fase X están presentes en los patrones de difracción obtenidos por uno y otro métodos, lo que permite asegurar la presencia real de la fase X y desechar la posibilidad de que las señales de difracción que la evidencian hayan sido introducidas por factores experimentales dependientes del método seguido.

TABLA VII
 MUESTRA MINERAL: OCTAEDRO GIGANTE 2
 DEBIJE - SCHERRER N^o 81.

$d_{D.S}$ (Å)	$I_{D.S}$	d_{DIF} (Å)	I_{DIF}	d_{est}	fase química
6.65 ±.29	10	6.86 ±.15	5		Fase X
4.88 .11	50	4.93 .06	32		"
4.475 .040	10	4.55 "	3		"
3.425 .023	30	3.49 .03	18		"
3.340 .052	"	3.39 "	22		"
3.143 .029	70	3.19 "	40		"
2.981 .014	90	3.02 .02	75		"
2.955 .005	40	3.00 "	28		"
2.898 .016	90	2.93 "	100		"
2.746 .014	10	2.778 .017	10		"
2.579 .012	"	2.604 .015	9		"
2.414 .002	"	2.453 .012	8		"
2.390 "	"	2.415 "	7		"
2.159 .008	"	2.174 .010	14		"
2.086 .005	"	2.113 "	11		"
2.045 .008	20	2.058 .009	58		"
1.940 .017	10	1.959 .008	6		"
		1.943 "	7		"
1.878 .006	20	1.895 .007	5		"
1.851 .003	10	1.865 "	2		"
1.769 .005	70	1.784 .006	13		"
1.689 .008	80	1.707 "	16		"

TABLA VII

MUESTRA MINERAL: OCTAEDRO GIGANTE 2

DEBIJE - SCHERRER N^o 81.

(continuación)

$d_{D\&S}$ (Å)		$I_{D.S}$	d_{DIF} (Å)		I_{DIF}	d_{est}	fase química
1.622	.004	60	1.630	.005	13		"
1.562	"	10	1.576	"	4		"
1.527	"	50	1.536	"	14		"
1.510	"	30	1.522	"	5		"
1.500	"	40	1.506	"	10		"
1.465	"	10	1.474	.004	3		"
1.428	.003	30	1.433	"	5		"
2.676	.013	60	2.704	.016	38	2.69 ±.005	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
2.489	.020	100	2.513	.013	47	2.51 "	"
2.197	.009	10	2.209	.011	14	2.201 .001	"
1.825	.003	"	1.843	.007	3	1.838 "	"
1.688	.007	80	1.698	.006	14	1.690 "	"
1.622	.005	60	1.630	.005	14	1.634 "	"
1.582	.004	"	1.590	"	15	1.596 "	"
1.481	.003	10	1.489	.004	4	1.484 "	"
1.450	"	"	1.456	"	3	1.452 "	"
3.34	.05	30	3.36	.03	63	3.343±.001	SiO_2
2.414	.002	10	2.460	.012	6	2.458 "	"
2.271	.010	"	2.287	.011	7	2.282 "	"
2.121	.009	"	2.135	.009	6	2.128 "	"
1.807	.003	"	1.824	.007	9	1.817 "	"
1.651	.005	60	1.664	.006	13	1.672 "	"
1.411	.003	10	1.416	.004	1	1.418 "	"



Patrón de transmisión



Patrón de retroreflexión

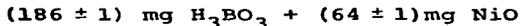
IV. ESTUDIOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Con el fin de determinar los elementos químicos presentes tanto en las diversas regiones (blanco rosado, amarillo, rojo claro y rojo oscuro) de la matriz mineral como en el interior de los cuerpos bipiramidales rómicos, se procedió a hacer un análisis espectrométrico por fluorescencia de rayos X. Las muestras a analizar se extrajeron de las regiones de interés raspando éstas con una punta de acero, para después ser pulverizadas manualmente, cada una de ellas y por separado, en un mortero de ágata y en seguida cernidas por malla 230. Con una balanza analítica se separaron las siguientes cantidades de cada muestra

Región Mineral	Cantidad (mg)
blanco rosado	50 ± 1
rojo oscuro	50 ± 1
amarillo	50 ± 1
rojo claro	47 ± 1
interior de octaedros	42 ± 1

para poder cuantificar posibles variaciones de una muestra a otra, en las intensidades de fluorescencia o de radiación secundaria, emitidas por éstas debido a varia

ciones, de una muestra a otra, en la distribución geométrica del polvo a analizar sobre el área bañada por la radiación X primaria ó incidente, se decidió incluir níquel (Ni) como elemento de referencia, mezclando óxido de níquel (NiO) con cada una de las muestras a analizar. La razón entre el peso molecular del NiO (74.71 gr/mol) y el peso atómico del Ni (58.71 gr/mol) es 1.273 y su inverso es el factor que aplicado a una cantidad de NiO, nos permite saber la cantidad de Ni involucrada. El análisis espectrométrico de elementos ligeros (del Na alK) requiere para efectuarse, de una cámara de vacío (aprox. 10^{-4} mm-Hg) con el fin de minimizar la absorción de los rayos X secundarios durante su viaje de la muestra al cristal analizador y posteriormente al detector, por lo que la muestra debe prepararse en una pastilla compacta, para lo cual se utilizó, como aglutinante, ácido bórico (H_3BO_3). Se realizó una primera mezcla de H_3BO_3 y NiO:



obteniéndose (250 ± 2) mg de mezcla con $20 \pm 0.8\%$ de Ni; se tomaron 100 mg de esta primera mezcla y se agregaron a 900 mg de H_3BO_3 , obteniendo (1000 ± 2) mg de una segunda mezcla con $2 \pm 0.1\%$ de Ni, de la cual se tomaron 100 mg para agregar a (900 ± 1) mg de H_3BO_3 , obteniéndose 1000 ± 2 mg de una tercera mezcla con $(0.2 \pm .01)\%$

de Ni. Esta tercera mezcla se agregó a los polvos de las distintas regiones de la matriz mineral, previamente preparados, en las siguientes cantidades:

(50±1)mg	blanco rosado	+	(450±1)mg	H ₃ BO ₃ :Ni	(0.2±.01%)
(50±1)	rojo oscuro	+	(450±1)	H ₃ BO ₃ :Ni	(0.2±.01%)
(50±1)	amarillo	+	(450±1)	H ₃ BO ₃ :Ni	(0.2±.01%)
(47±1)	rojo claro	+	(450±1)	H ₃ BO ₃ :Ni	(0.2±.01%)
(42±1)	polvo octaedro	+	(200±1)	H ₃ BO ₃ :Ni	(0.2±.01%)

produciéndose en cada caso, las siguientes mezclas:

(500±2)mg	mezcla blanco rosado	con	(0.18±.009%)Ni
(500±2)	"	rojo oscuro	" (0.18±.009%)Ni
(500±2)	"	amarillo	" (0.18±.009%)Ni
(497±2)	"	rojo claro	" (0.18±.010%)Ni
(242±2)	"	polvo octaedro	" (0.17±.016%)Ni

las mezclas anteriores, una vez homogeneizadas se depositaron sobre un papel filtro de 4 cm de diámetro conteniendo pegamento Duco disuelto con acetato de butilo. Un montaje idéntico (llamado "blanco") pero sin mezcla mineral se preparó también para poder discernir cuáles elementos químicos no pertenecen a las muestras de interés sino al montaje. Con tales preparaciones se obtuvieron 8 fluorogramas con el espectrómetro Philips PW 1410 del Instituto de Geología cuyas condiciones experimentales se muestran en la tabla N° VIII (para todos

T A B L A VIII

FLUOROGRAMA Nº	44	50	51	52	53	54	55	56
MEZCLA	OCTAEDRO	BLANCO	OCTAEDRO	BLANCO ROSADO	ROJO OSCURO	AMARILLO	ROJO CLARO	ELEMENTOS LIGEROS
RADIACION	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
VOLTAJE (KV)	50	60	60	60	60	60	60	60
CORRIENTE (mA)	20	20	20	20	20	20	20	20
ESCALA	1×10^3	4×10^3	4×10^3	4×10^3	4×10^3	4×10^3	4×10^3	2×10^3
ATENUACION	0							
CTE. TEMPORAL	1	1	1	1	1	1	1	VARIAS
VEL. GONIOMETRO	4°/MIN							
VEL. PAPEL	2CM/MIN							

el cristal analizador fue LiF) y se exhibe uno de ellos como muestra en la fig. N° 4 . Al analizar tales fluorogramas se encontraron los resultados expuestos en la tabla N° IX , la cual comprende tanto elementos pesados como elementos ligeros. En tal tabla se ha utilizado la siguiente nomenclatura:

f: Altura (cm) de la señal $K\alpha$ del Ni (introducido en las mezclas para comparación) en los distintos fluorogramas.

f': Factor normalizado a la unidad, siendo ésta el mayor valor de f en todos los fluorogramas.

h: Altura (cm) de la señal $K\alpha$ de un elemento dado presente en los distintos fluorogramas.

h°: Altura (cm) de la señal $K\alpha$ de un elemento dado presente en diversos fluorogramas, corregido según una escala fluorográfica de 4×10^3 (para poder comparar con fluorogramas de elementos pesados), y obtenida así:

$$h^\circ = h(2 \times 10^3) / (4 \times 10^3)$$

h': Altura (cm) de la señal $K\alpha$ de un elemento dado, si las mezclas minerales hubiesen estado igualmente distribuidas en el área del portamuestras que es bañada por el haz primario. Se calculó así:

$$h' = h/f' \text{ para elementos pesados}$$

$$h' = h^\circ/f' \quad " \quad " \quad \text{ligeros}$$

FLUOROGRAMA DEL INTERIOR DE LAS BIPIRAMIDES ROMBICAS

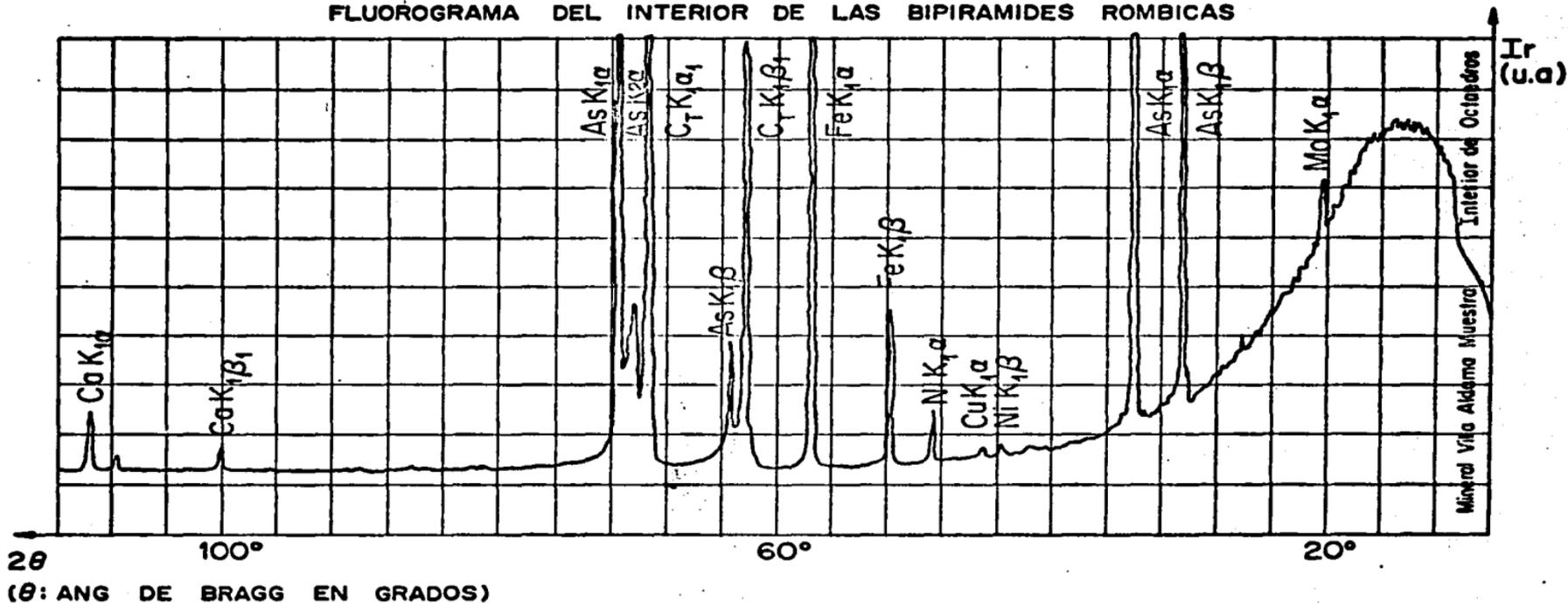


FIGURA N°4

TABLE IX

43.

QUANTUM DISTANCE		M.F.S.E. A.M.I.N.E.P.A.I.				
		MARKS REZID	MARKS OCCHID	MARKS PIID	MARKS CIAD	MARKS CIVASIAS
MI	1 (cm) 1'	4.8±.1 0.89±.03	3.0±.1 0.56±.03	2.7±.1 0.50±.03	3.9±.1 0.72±.03	5.4±.1 1
As	h (cm) h' h'' h'''	4.9±.2 5.5±.43 .033±.0080 0.13	38.5±4.4 69±12.4 .41±.150 1.0	12.9±.2 26±2.0 -16±.038 0.32	52.9±5.7 73±11.4 -44±.146 1.0	167±22.1 167±22.1 1 1.0
Fe	h h' h'' h'''	3.4±.2 3.8±.37 .047±.0162 0.09	12.1±.2 22±1.7 .27±.087 0.31	40.6±4.6 81±15.0 1± 1.00	14.1±.2 20±1.1 -.25±.072 0.27	41.7±4.7 41.7±4.7 0.51±.190 0.25
7d	h h' h'' h'''		.7±.2 1.3±.40 0.3±.19 0.02	2.1±.2 4.2±.09 1 0.05	.7±.2 1.0±.30 0.2±.17 0.01	2.5±.2 2.5±.2 0.6±.17 0.01
Ca	h h' h'' h'''		.7±.2 1.2±.45 .40±.189 0.02	.4±.1 .8±.26 .27±.108 0.003	1.0±.2 1.4±.34 -4.7±.154 0.02	3.0±.2 3.0±.2 1 0.02
Er	h h' h'' h'''			3.1±.2 6.2±.82 1 0.08		
Cl	h h' h'' h'''	5.0±.2 2.5±.1 2.8±.21 .65±.075 0.06	4.1±.2 2.1±.15 3.7±.54 .86±.161 0.05	3.9±.2 2.0±.15 4.0±.57 .93±.171 0.05	4.8±.2 2.4±.1 3.3±.32 .76±.112 0.05	8.7±.2 4.3±.15 4.3±.15 1 0.02
S	h h' h'' h'''	1.7±0.2 0.9±0.15 1.0±0.22 0.03±0.013 0.02	0.4±0.2 0.2±0.15 0.4±0.17 0.01±0.01 0.006	32.5±1.8 16.3±0.9 32.6±3.99 1 0.40	0.8±.02 0.4±0.1 0.5±0.22 0.02±0.01 0.007	1.2±0.2 0.6±0.1 0.6±0.10 0.02±0.006 .003
F	h h' h'' h'''	1.5±0.2 0.8±0.15 0.9±0.21 1 0.02	0.7±0.2 0.4±0.15 0.7±0.34 0.8±0.73 0.010	0.7±0.2 0.4±0.15 0.8±0.05 0.9±0.34 0.009	1.0±0.2 0.5±0.1 0.7±0.17 0.8±0.48 0.009	0.6±0.2 0.3±0.1 0.3±0.10 0.3±0.27 .002
Si	h h' h'' h'''	75.3±3.5 37.7±1.80 42.4±3.53 1.0±0.21 1.00	37.4±1.7 18.7±0.90 33.4±3.58 0.8±.22 0.48	42.9±2.1 21.5±1.10 43.0±5.08 1 0.53	47.5±2.0 23.8±1.05 33.0±2.94 0.8±0.19 0.45	46.3±1.5 21.2±0.09 23.2±0.80 0.5±0.13 0.14

h'' : Altura de la señal $K\alpha$, de un elemento dado, normalizado a la unidad, siendo ésta la mayor h' de tal elemento en los distintos fluorogramas (para poder comparar entre sí todos los fluorogramas).

h''' : Altura de la señal $K\alpha$, de un elemento dado, normalizada a la unidad, siendo ésta la mayor h'' de entre todos los elementos presentes en un mismo fluorograma (para poder comparar entre sí diversos elementos dentro de un fluorograma dado).

El análisis comparativo mostrado en la tabla N° IX permite concluir que los elementos químicos con número atómico mayor o igual que el Na(11), presentes en orden de importancia en las diversas mezclas son los presentados en la tabla N° X.

TABLA X

ANALISIS CUALITATIVO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

REGION MINERAL	ELEMENTOS PRESENTES								
	Fe	As	Sr	Mo	Ca	Si	Cl	S	P
Blanco Rosado	✓✓	✓✓				✓✓✓✓	✓✓	✓	✓
Amarillo	✓✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓
Rojo Claro	✓✓	✓✓✓✓		✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓	✓
Rojo Oscuro	✓✓✓	✓✓✓✓		✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓	✓
Polvo Octaedros	✓✓✓	✓✓✓✓		✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓	✓

Nomenclatura: ✓✓✓ Predominante
 ✓✓✓ Mucho
 ✓✓ Poco
 ✓ Trazas

V. ESTUDIOS CRISTALOGRAFICOS.

Los objetivos de los estudios cristalográficos aquí presentados son encontrar:

- i) El sistema cristalino
- ii) Los 6 parámetros de red
- iii) La red de Bravais
- iv) El grupo puntual
- v) El grupo espacial

todos ellos para la fase cristalina desconocida (llamada aquí fase X) detectada por difracción de polvos (ver el capítulo III) en el interior principalmente de los hábitos bipiramidales rómbicos multicristalinos encontrados en la matriz mineral estudiada (ver el capítulo II). Para cumplir tales objetivos han sido utilizados diversos métodos y cámaras de difracción de rayos X por monocristales; entre los primeros se cuentan: de monocristal oscilante, de monocristal giratorio, de Weissenberg de nivel cero, de Weissenberg de niveles superiores, y de Laue; entre las segundas están: de Weissenberg y de Laue. Las cantidades de cada uno de los tipos de equisgrafías de monocristal obtenidas y estudiadas se muestran en la tabla XI y sus condiciones experimentales se enlistan en la tabla XII.

TABLA XI

CANTIDAD	TIPO DE EQUISGRAFIAS
32	De oscilación
3	De rotación total
2	De Laue
2	Weissenberg nivel cero
2	Weissenberg nivel uno

El primer paso consistió en la búsqueda de un monocristal de entre la gran cantidad de placas, de aproximadamente 0.02 mm de largo cada una, presentes en el material que constituye el interior de los hábitos bipiramidales rómicos. Para ésto, se extrajo con una micropunta de fibra de vidrio el material de una de las bipirámides rómicas más grandes y se seleccionaron al microscopio óptico aquellas placas cuyo color rojizo era más uniforme y presentaban el aspecto de cuerpos homogéneos. Tales placas seleccionadas se montaron cada una, con ayuda del microscopio óptico y finas herramientas de fibra de vidrio, en una aguja de fibra de vidrio de aproximadamente 0.02 mm de diámetro y 10 mm de largo adheriéndola con pegamento Duco disuelto en acetato de butilo (ver la figura N° 5). Esta aguja se introduce parcialmente en un tubo capilar de vidrio de aprox. 0.50 mm de diámetro y 10 mm de largo, el cual a su vez se intro-

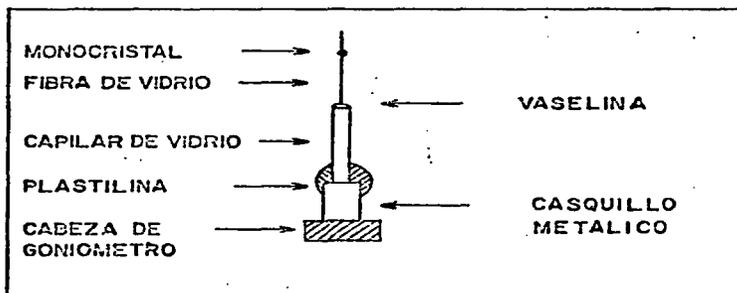


FIGURA Nº 5

T A B L A XII

CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS EQUISGRAFIAS DE MONOCRISTAL

EQUISGRAFIA		VOLTAJE (KV)	AMPERAJE (mA)	AMPLITUD (°)	AZIMUT (°)	EXPOSICION (hrs)	RADIACION	PELICULA TIPO
Osc	1	30	20	15		3	CuK _α	X-Omat RP
"	2	"	8	"		3.5	CoK _α	"
"	3	"	"	"		8.5	"	"
"	4	"	15	5		5	CuK _α	"
"	5	"	20	"		6.5	"	"
"	6	"	"	"		"	"	"
"	7	"	"	"	180°	"	"	X-Omat S
"	8	"	"	"		"	"	"
"	9	"	"	"		"	"	"
"	10	"	"	"		5	"	"
"	11	"	"	"		"	"	"
"	12	"	"	"		14	"	"
"	13	"	"	"		23	"	"
"	14	"	"	"		"	"	"
"	15	"	"	"		12	"	"
"	16	"	"	"		6.5	"	"
"	17	"	"	"		5	"	"
"	18	"	"	"		6.5	"	"
"	19	"	"	"		8.0	"	"

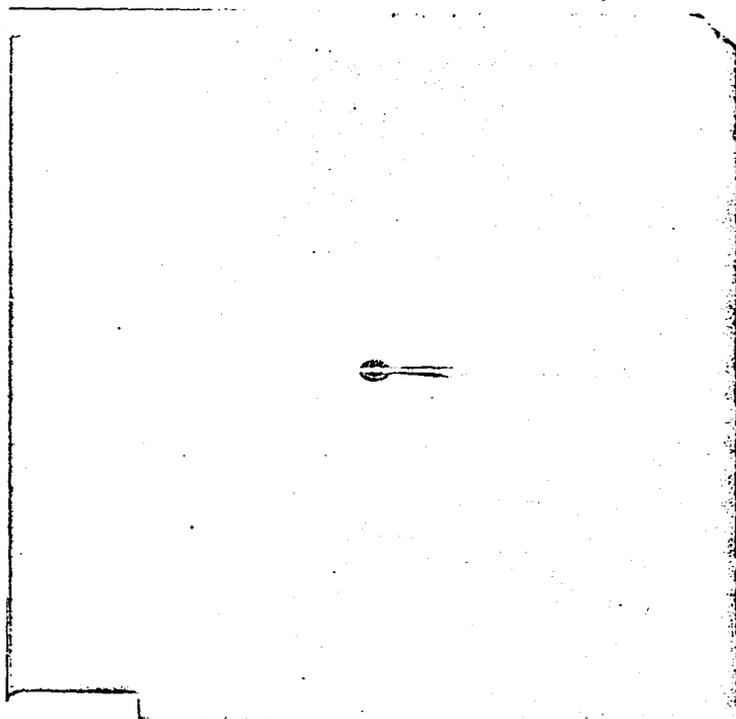
T A B L A XII (continuación)

EQUISGRAFIA	VOLTAJE (KV)	AMPERAJE (mA)	AMPLITUD (°)	AZIMUT (°)	EXPOSICION (hrs)	RADIACION	PELICULA TIPO
Osc 20	"	"	"	245	"	"	"
" 21	"	"	"		"	"	"
" 22	"	"	"		"	"	"
" 26	35	25	10		5.5	"	"
" 27	"	"	"		8.0	"	"
" 29	"	"	"		6.6	"	"
" 36	"	"	5	130	8.0	"	"
" 37D	"	"	"	130-310	8-3	"	"
" 38D	"	"	"	" "	12-3	"	"
" 39D	"	"	"	" "	16-4	"	"
" 40D	"	"	"	" "	4-16	"	"
" 43	"	"	"	130	8	"	"
" 109	30	20	10	305	2	"	Industrex AA
Weis 8	35	22			206	CuK _α	"
" 13	"	25			200	CuK _α	"
" 14	"	"			217	CuK _α	"
" 16	"	"			160	CuK _α	"
Laue 13	30	20		305°55'±5'	8	Cu	X-Omat S
" 34	"	"		216°05'±5'	8	Cu	"

duce parcialmente en un cilindro de metal de aprox. 3 mm de diámetro y 10 mm de largo. Este cilindro metálico se monta con cera en la base portamuestras de una cabeza goniométrica, la cual se ensambla a la cámara de Weissenberg. Una vez montadas así todas las placas minerales seleccionadas se procedió a tomar equisgrafías de oscilación de cada una de ellas. Aquellas equisgrafías de oscilación que mostraban conjuntos de velamientos puntuales de cardinalidad pequeña indicaban la posible monocristalinidad de la placa mineral analizada y tales muestras eran separadas; las demás fueron desechadas. En las fotos Nos. 8 y 9 se muestran 2 de estas oscilografías para los casos de multicristalinidad y monocristalinidad, respectivamente. Una vez seleccionada por el proceso anterior una de las placas minerales se procedió a intentar alinearla de tal forma que uno de sus planos de la red recíproca conteniendo a 2 de sus ejes cristalográficos recíprocos fuese perpendicular al eje de oscilación del cristal, lo cual se manifiesta experimentalmente cuando surgen renglones de manchas de velamiento en la película que son paralelos entre sí y perpendiculares al ecuador de la equisgrafía de oscilación correspondiente. El proceso para lograr tal alineación se describe a continuación, iniciándose con la equisgrafía de oscilación llamada Osc. 4 (ver la foto N° 10), obtenida de la placa mineral en una posición

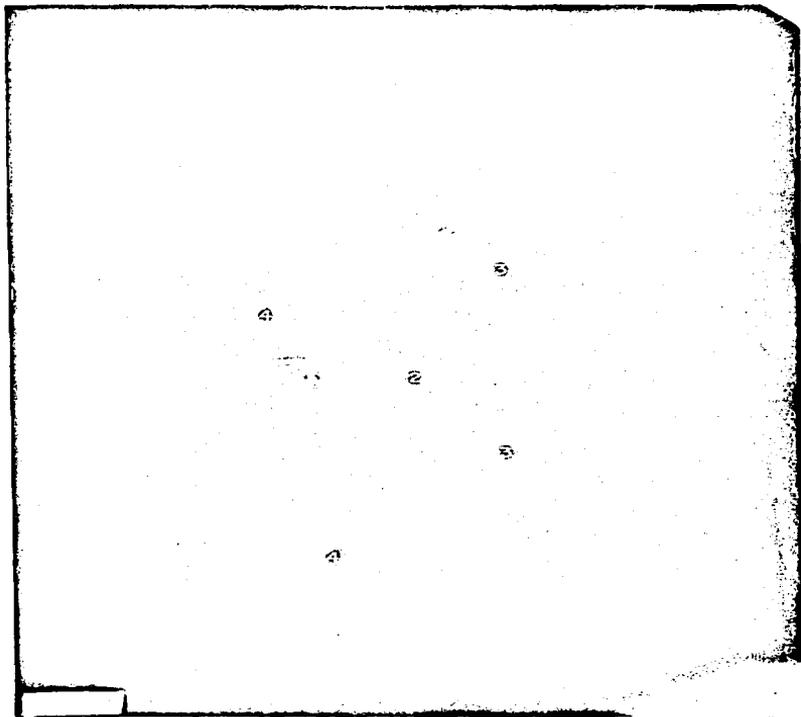


Fotografia N° 8

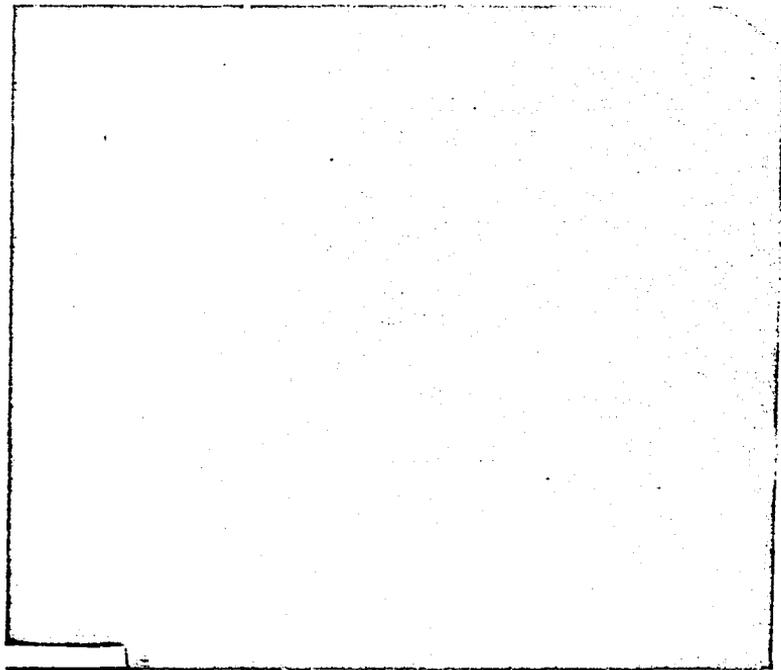


Fotografia N° 9

casi arbitraria en el espacio, y la cual muestra el haz X directo (1), la sombra del captor de haz (2), un patrón de polvos (3) en forma de líneas hiperbólicas debido a que el haz X rozó al captor de haz durante la exposición (como puede apreciarse en el traslapamiento de 1 y 2), y un patrón de monocristal (4 y 4') consistiendo de pocos puntos aparentemente siguiendo segmentos de hipérbolas o parábolas. Se corrigió la posición del captor de haz de manera que el haz X no chocara contra él y se tomó la equisgrafía de oscilación Osc. 5 mostrada en la foto N° 11 en la cual se observa sólo el patrón de monocristal (4, y 4'), el cual tiende a poseer simetría especular con respecto a una línea que pasa por los puntos A y B. Con este indicio se planteó la hipótesis de que el conjunto de manchas incluidas en la línea \overline{AB} provienen de haces difractados producidos por el paso de un plano de nivel cero de la red recíproca a través de la esfera de Ewald. Tal hipótesis será acertada si por variaciones en la orientación espacial del monocristal es posible llevar la línea de manchas \overline{AB} a una posición perpendicular al ecuador de la película, estando entonces el plano de nivel cero de la red recíproca que produjo la línea de manchas \overline{AB} , perpendicular al eje mecánico de oscilación del cristal. Para lograr tal posición relativa se hizo una primera co-

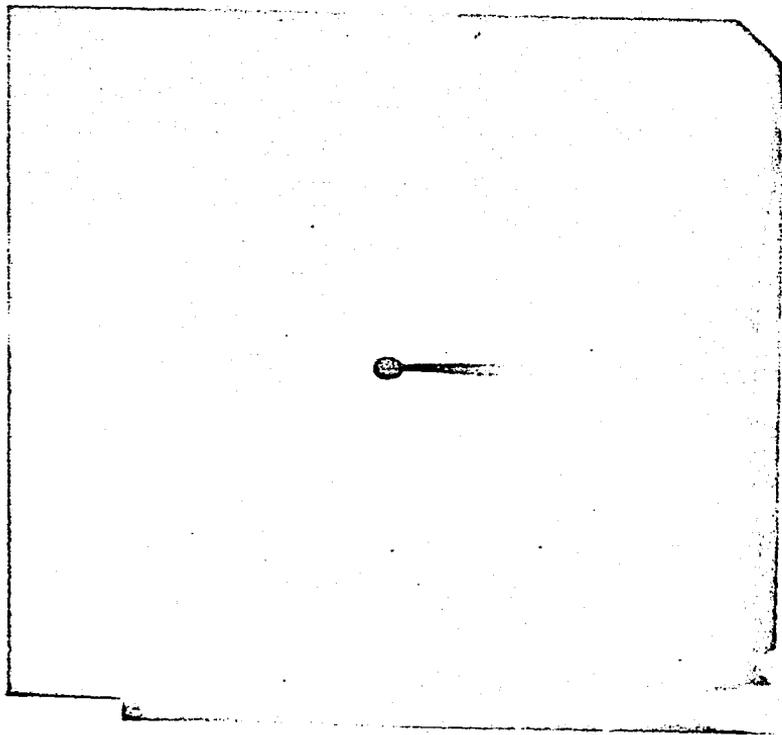


Fotografia N° 10

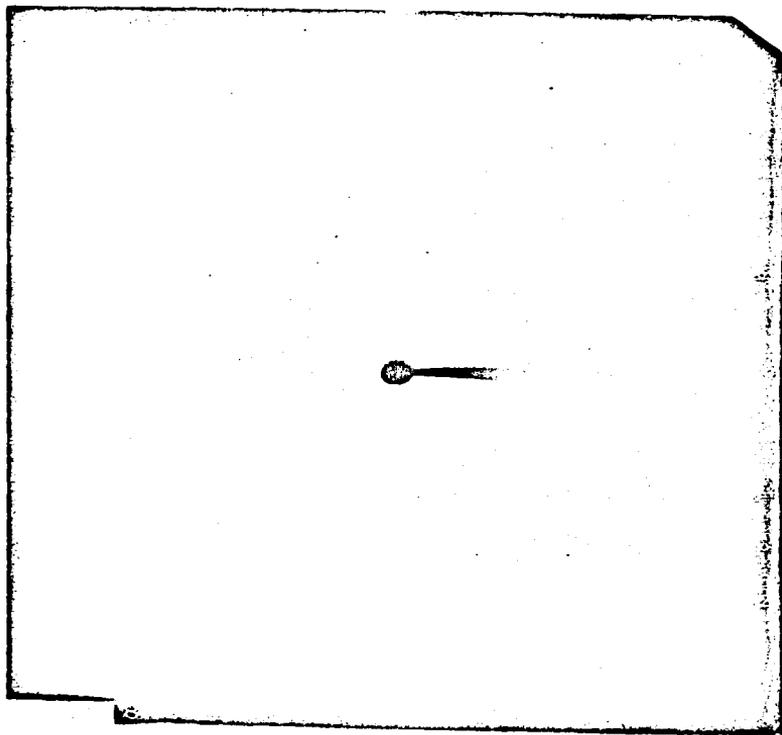


Fotografia N° 11

corrección burda, en la orientación del cristal, igual a $+ 15^\circ$ en inclinación y $+ 15^\circ$ en arqueo. A continuación se expuso la equisgrafía Osc. 6 (ver la foto N° 12) con mayor tiempo de exposición (ver la tabla N° XII), la cual muestra un patrón de manchas más definidas, y el hecho de que no fue suficiente la corrección anterior para llevar la línea \overline{AB} a una posición normal al ecuador de la película. Por agotarse las cuerdas de los arcos goniométricos se hizo una corrección en la orientación del cristal actuando manualmente sobre la cera que une el cilindro metálico con la cabeza de goniómetro y perdiendo, por lo tanto, la relación cuantitativa entre las posiciones actual y anterior del cristal. La equisgrafía siguiente (Osc. 8) se muestra en la foto N° 13 teniendo el azimut del cristal un valor tal (ver la tabla N° XII) que visualmente la cara de mayor área del monocristal fuera perpendicular al haz incidente. Esta equisgrafía presenta un patrón de manchas distinto a Osc. 6, en el cual hay una línea de manchas (\overline{CD}) que, bajo una orientación cristalina correcta, podría aparecer como una línea de reflexión del patrón total. En búsqueda de tal orientación cristalina se efectuó una corrección de $+ 10^\circ$ en inclinación y se expuso la equisgrafía Osc. 9 (ver la foto N° 14), la cual muestra un patrón de manchas similar a Osc. 8, pero ahora siendo un poco más notable la simetría especular con respec-

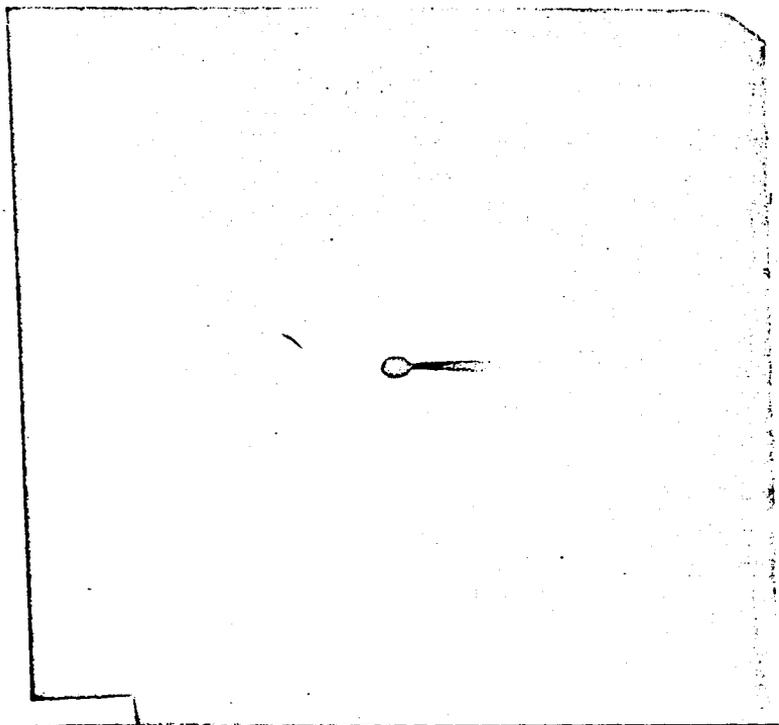


Fotografia Nº 12

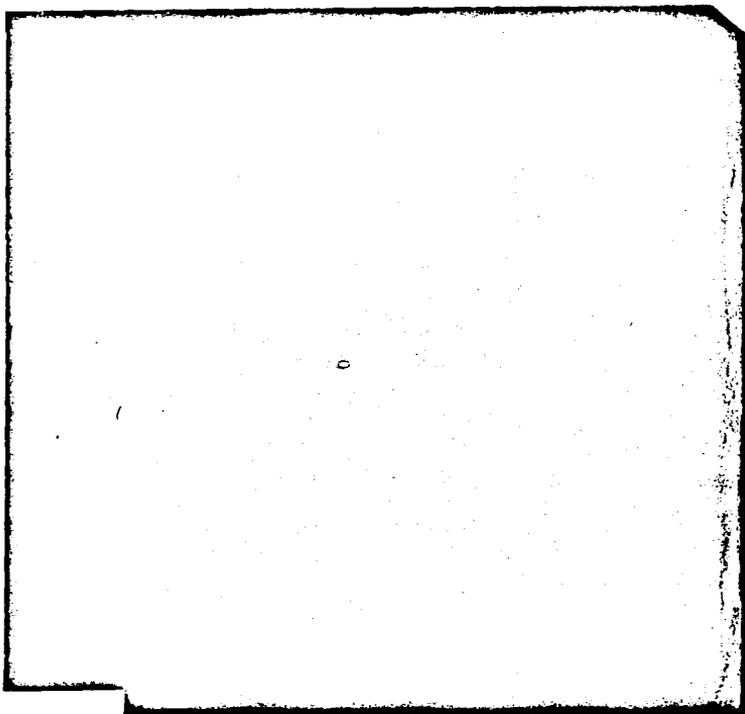


Fotografia N° 13

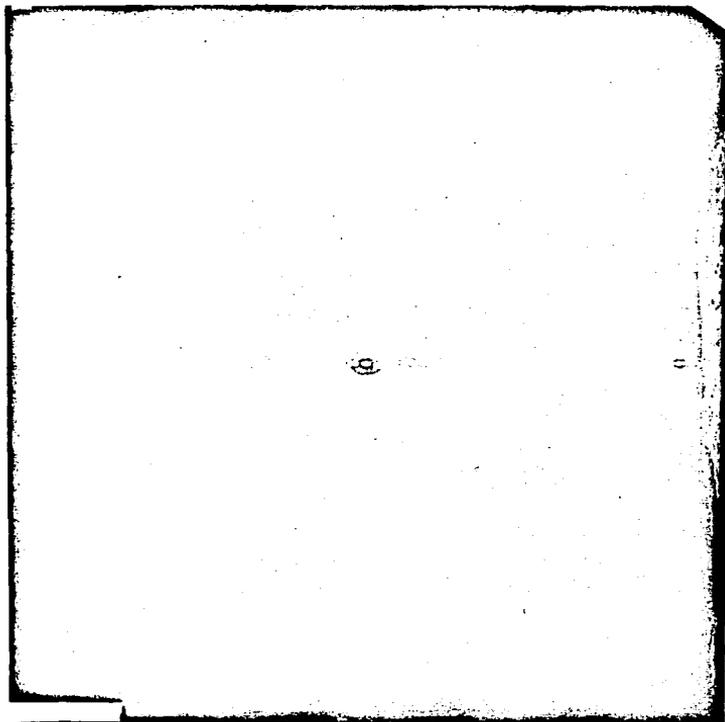
to a la línea (\overline{CD}). Se determinó hacer una corrección de $+ 12^\circ$ en inclinación, la cual no fue posible hacer por terminarse la cuerda del arco goniométrico respectivo, por lo que se montó el cristal en otra fibra de vidrio, pegándolo a ella con ayuda de un microscopio óptico y después cortando con tijeras la fibra de vidrio antigua. Durante tal tipo de manipulaciones es fácil perder la relación ya conocida entre la orientación geométrica del cristal con respecto al eje mecánico de oscilación y la posición de las manchas de difracción en la equisgrafía; en tales circunstancias debe reiniciarse tantas veces como sea necesario, el proceso de alineación. Tal fue nuestro caso. En cierta etapa de tal proceso se obtuvo la equisgrafía Osc. 26 (ver la foto N° 14'), y después de corregir la posición del cristal por $+ 20^\circ$ en inclinación, una nueva exposición mostró el patrón de manchas registradas en Osc. 27 (ver la foto N° 15), el cual presenta, excepto por una pequeña distorsión, simetrías especulares con respecto a la línea ecuatorial de la equisgrafía y con respecto a la línea ecuatorial de la cámara. La pequeña distorsión o pérdida de las simetrías mencionadas indica que el eje mecánico de oscilación es casi normal a la familia de planos recíprocos que contienen a 2 de los ejes cristalográficos recíprocos, es decir, el



Fotografia N° 14



Fotografia N° 14'



Fotografia N° 15

crystal aún no está totalmente orientado. Para lograr una mejor orientación es necesario un proceso fino de alineación, el cual se describe a continuación. Un esquema aproximado del patrón de manchas desplegado en Osc. 27 (foto N° 15) se muestra en la figura N° 6, en la cual el arco de trazos discontinuos representa exageradamente la desalineación de la línea de manchas producidas por puntos de la red recíproca que están en el plano de nivel cero de tal red que, por la pequeña desorientación del cristal, es casi perpendicular al eje mecánico de giro cristalino. Sobre tal arco discontinuo son escogidos dos puntos (C y D) a ambos lados del ecuador de la equisgraffa, distando cada uno de ellos aproximadamente 4.5 cm de éste. Entonces se miden los ángulos α y β , que con respecto a la línea \overline{AB} (perpendicular al ecuador de la equisgraffa) forman las tangentes al arco discontinuo en los puntos C y D, respectivamente. En este caso:

$$\alpha = 3.0^\circ \pm 0.3^\circ$$

$$\beta = 1.0^\circ \pm 0.3^\circ$$

Notemos ahora que la desalineación observada del arco discontinuo con respecto a la perpendicular al ecuador de la equisgraffa, puede descomponerse, cuando es pequeña, en una desalineación debida a arqueado y otra debida a inclinación, en la forma mostrada en la figura

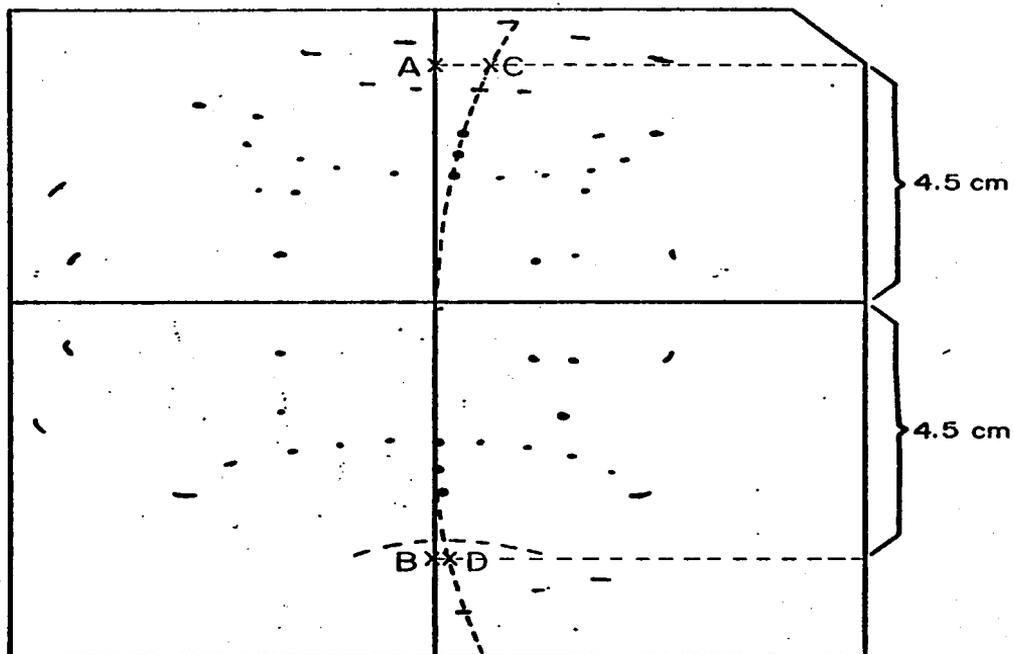


FIGURA Nº 6

N° 7 . Lo cual indica que una mejor orientación del cristal, debe lograrse corrigiendo la actual, en los arcos goniométricos respectivos, por las siguientes cantidades:

- 1° en inclinación

+ 2° en arqueo

Tomamos las siguientes convenciones: las correcciones son positivas en inclinación y en arqueo cuando al mirar de frente los verniers angulares de los arcos goniométricos, los cursores se mueven hacia abajo y hacia la ventana de salida de los rayos X, respectivamente. Una vez hecha tal corrección se expuso la equisgrafía Osc. 29 (ver la foto N° 16) la cual muestra a todas las manchas de difracción agrupadas en renglones paralelos a la línea ecuatorial de la cámara, indicando¹ que se ha logrado orientar al cristal, de tal forma que una familia de planos recíprocos paralelos, a un plano recíproco definido por 2 de los vectores cristalográficos recíprocos, es normal al eje mecánico de oscilación. O sea:

Conclusión 1: Osc. 29 indica que el monocristal ha sido orientado logrando que un plano definido por 2 de los vectores cristalográficos recíprocos sea normal al eje de oscilación.

¹Ver la referencia 7 págs. 84 a 85, y la referencia 10 capítulo 5.

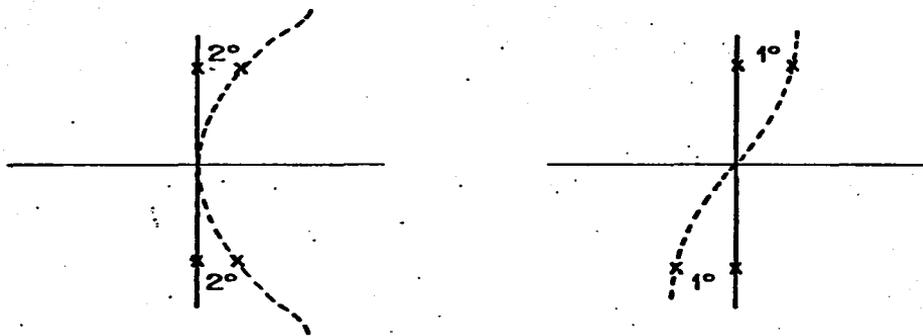
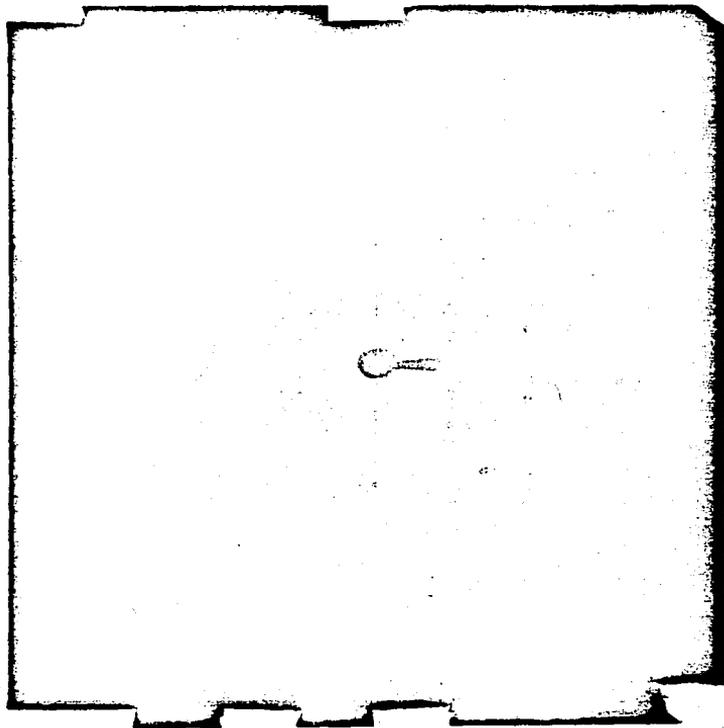


FIGURA N° 7



Fotografia N° 16

Además, la Osc. 29 muestra simetría especular casi completa (excepto por ciertos puntos) con respecto a la línea ecuatorial de la cámara, indicando que los planos de la red recíproca que contienen a 2 ejes cristalográficos recíprocos y que han sido colocados, por el proceso anterior de orientación, perpendiculares al eje mecánico de oscilación, sirven como planos de simetría especular de la red recíproca, en otras palabras, la simetría especular mostrada en Osc. 29 con respecto a la línea ecuatorial de la cámara implica que hemos alineado, con el eje mecánico de oscilación, un eje cristalográfico recíproco y por lo tanto tal eje es perpendicular a los planos recíprocos recién orientados (ver la conclusión 1). Así, obtenemos:

Conclusión 2: Se ha alineado al eje de oscilación de Osc. 29 uno de los ejes cristalográficos recíprocos, y éste por lo tanto es normal a los planos recíprocos orientados.

La disposición geométrica que implica la conclusión 2 sólo es posible en los sistemas cristalinos siguientes: cúbico, tetragonal, ortorómbico, exagonal y monoclinico. Entonces, obtenemos la:

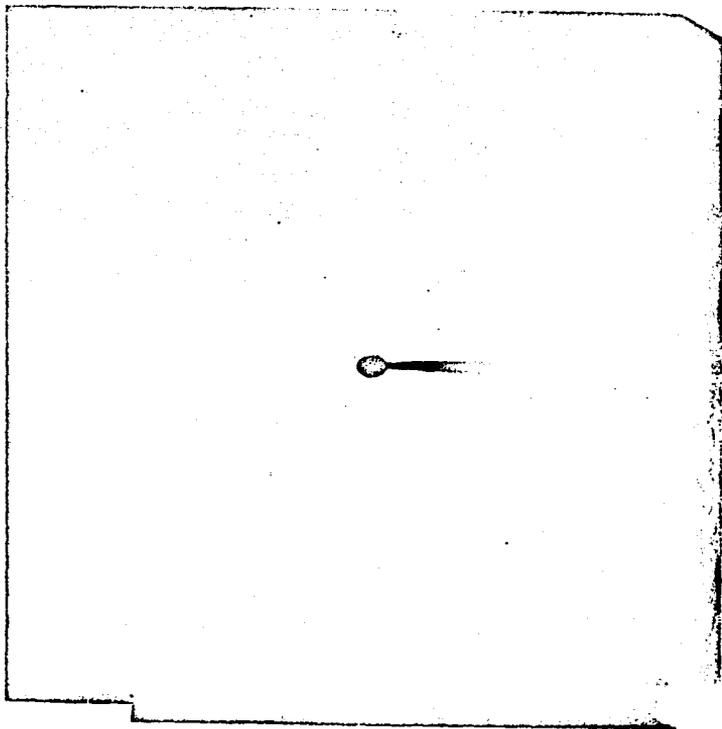
Conclusión 3: El sistema cristalino del mineral desconocido no es el triclinico.

Es posible encontrar¹, analizando cuantitativamente a Osc. 29, la distancia entre planos de la red recíproca perpendiculares al eje mecánico de rotación y debido a la conclusión 2, tal distancia será igual a la longitud de una arista de la celda unidad recíproca del cristal. Para tal análisis cuantitativo se sobrepone a la Osc. 29 una mica transparente y se trazan en ella, con una punta de acero, líneas paralelas al ecuador de la cámara, ajustando visualmente cada una de ellas a un renglón distinto de manchas de difracción (ver la foto N° 17). Cada uno de estos renglones es producido por un nivel dado, de la red recíproca, perpendicular al eje de giro del cristal, por lo que la distancia $2Y_n$ (en mm) entre 2 renglones de manchas en la película producidos por los niveles n y $-n$ de la red recíproca, está relacionada con la distancia ζ (en RLU) entre planos de la red recíproca vecinos y normales al eje de oscilación así¹:

$$\zeta = (\text{sen } \arctan (Y_n/R)) / n \quad \dots (1)$$

donde R (en mm) es el radio efectivo de la cámara. Y la relación correspondiente entre ζ y el período r (en Å) de repetición traslacional a lo largo del eje

¹Ver la referencia 7 págs. 94 y 95.



Fotografia N° 17

cristalográfico directo que ha sido alineado al eje mecánico de oscilación, es¹:

$$r = \frac{\lambda}{\zeta} \quad \dots (2)$$

donde λ (en Å) es la longitud de onda de la radiación X utilizada en la obtención de Osc. 29. Los valores de Y_n medidos en la película, así como los valores de ζ y r calculados con las dos relaciones inmediatas anteriores, tomando $R = 28.7 \pm 0.05$ mm y $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \pm 5 \times 10^{-6}$ Å, se muestran en la tabla N° XIII. Promediando los valores de las dos últimas columnas de la tabla N° XIII, sin tomar en cuenta el primer valor de cada columna por impreciso, obtenemos:

$$\zeta = 0.127 \pm 0.0031 \text{ RLU}$$

$$r = 12.1 \pm 0.3 \text{ Å}$$

Con el objeto de tomar en cuenta en estos cálculos algún error sistemático debido a desviaciones no controladas del radio efectivo de la cámara, se expuso en ésta, en iguales condiciones, una equisgrafía de rotación total de un monocristal de NaCl previamente orientado a girar con respecto a una de sus direcciones <100>. A partir de su análisis se encontró una longitud de arista de celda unidad cúbica igual a 5.644 ± 0.082 Å, sien

¹Ver referencia 7 págs. 94 y 95.

T A B L A XIII

ANALISIS DE LA EQUIGRAFIA DE OSCILACION OSC. 29

REGLONES DE NIVEL n y -n	$2Y_n$ (mm) *	Y_n (mm) **	ζ (RLU) **	r (Å) **
1, -1	7.5±0.5	3.7±0.3	0.130±.0092	11.9±0.75
2, -2	15.0	7.5	0.126±.0045	12.2±0.44
3, -3	24.0	12.0	0.129±.0030	12.0±0.27
4, -4	34.0	17.0	0.127±.0020	12.1±0.19
5, -5	47.5	23.7	0.1275±.00092	12.09±0.091

* INCERTIDUMBRES DEBIDAS A RESOLUCION DEL INSTRUMENTO

** " " " " PROPAGACION Y REDONDEO

do la más precisa reportada¹ igual a $5.6396 \pm 0.00023 \text{ \AA}$ a 18°C . La comparación de estos valores indica una diferencia despreciable (aprox. $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$) con respecto a las incertidumbres trabajadas, por lo que los valores de ζ y r encontrados no fueron corregidos por errores sistemáticos mayores que 0.05 mm , introducidos por ejemplo, por espesor finito ó deformación de la película equisgráfica. En cálculos más precisos tales correcciones deben incluirse².

Como sabemos, la conclusión 2 permite afirmar que la distancia recíproca (ζ) recién encontrada es igual a la longitud de la arista, de la celda unidad recíproca, colineal al eje mecánico de oscilación de la Osc. 29, a la cual llamaremos provisionalmente $|\vec{K}^*|$ (magnitud del vector K estrella). Así, llegamos a:

Conclusión 4: Las aristas de las celdas unidad recíproca y directa, colineales al eje mecánico de oscilación en Osc. 29, miden respectivamente:

$$|\vec{K}^*| = 0.127 \pm 0.0031 \text{ RLU}$$

$$|\vec{K}| = 12.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$$

Podemos observar en Osc. 29 (ver la foto N° 16) que los puntos más alejados del haz directo tienen cada

¹Ver la referencia 5, págs. 122 y 123.

²Referencia 6.

uno de ellos una estructura interna (ver la fig. N° 8) cuyo origen se trató de descubrir experimentalmente durante un proceso de orientación hiperfina del monocristal con respecto al eje mecánico de oscilación, utilizando oscilografías dobles¹; es decir, superponiendo patrones de manchas de difracción provenientes de un mismo cristal oscilando alrededor de 2 azimuts que difieren entre sí por 180°. El primer azimut se escogió igual a 130°, siendo Osc. 36 la X-grafía de oscilación correspondiente (ver la foto N° 18), la cual muestra (claramente, en la parte superior de la foto N° 18) manchas de difracción con la estructura, esquematizada en la figura N° 8 , constituida por 4 secciones, 2 de éstas producidas a partir de las 2 restantes por reflexión con respecto a una línea vertical (posiblemente debido a que la muestra es bicristalina en vez de monocristalina), y tales 2 restantes producidas una a partir de la otra por reflexión con respecto a una línea horizontal (posiblemente debido a que la radiación es bicromática en vez de monocromática, es decir, contiene componentes CuK_{α_1} y CuK_{α_2}). La suposición de no monocromaticidad de la radiación es apoyada por el hecho de

¹Referencia 7, págs. 91 y 92 y referencias 8 y 9.



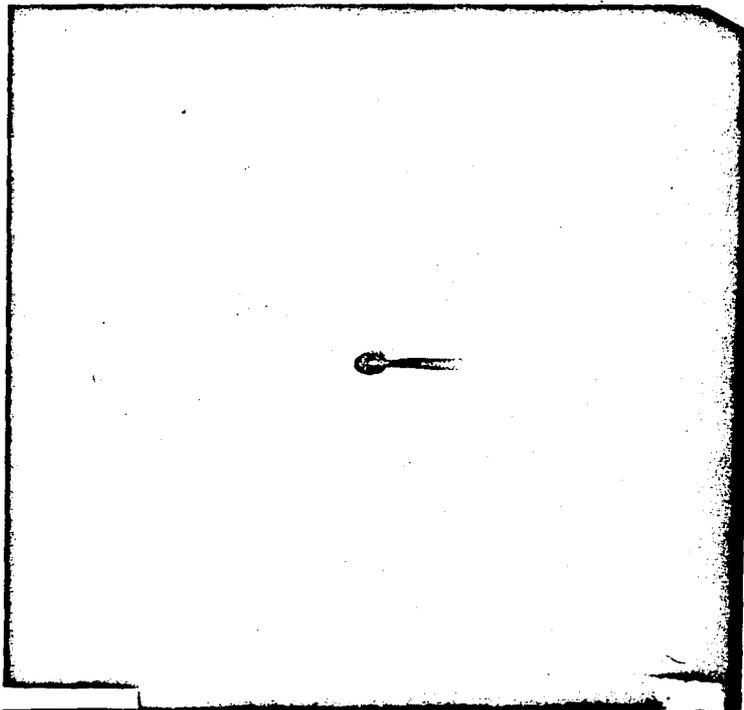
FIGURA Nº 8



FIGURA Nº 9



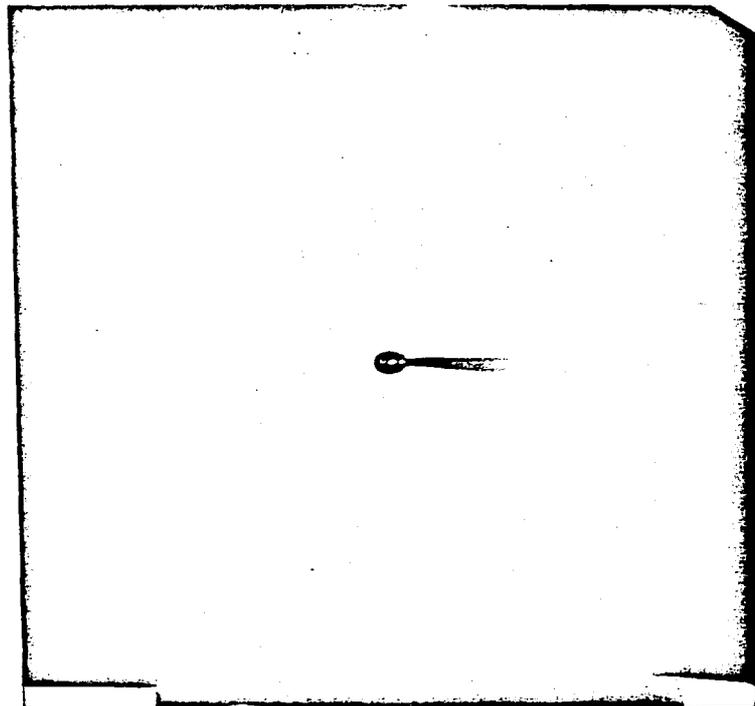
FIGURA Nº 10



Fotografia N° 18

que cerca del centro de la película la estructura de la mancha se colapsa verticalmente (ver la figura N°

9) lo cual es predicho por la Ley de Bragg para manchas de difracción de longitud de onda cercana y ángulo de Bragg pequeño. La suposición de no monocristalinidad de la muestra se apoya experimentalmente en Osc. 37D (ver la foto N° 18'), la cual es una oscilografía doble tomada oscilando alrededor de 310° y 130° como azimuts; en las partes alejadas de tal oscilografía cada mancha de difracción muestra una microestructura formada por 8 secciones, 4 de las cuales (desechando las 4 producidas por no monocromaticidad de la radiación) se esquematizan en la figura N° 10 , y son 2 pares separados entre sí por desorientación de la muestra cristalina, correspondiendo cada uno de ellos a uno de los 2 azimuts en los cuales se expuso la equisgrafía de oscilación doble. Cada uno de estos dos pares es producido por la bicristalinidad de la muestra como se prueba a continuación. Nótese que las manchas intensas de cada par (es decir, de cada azimut) surgen hacia lados contrarios del par y que las 4 manchas (de ambos pares) están alineadas a 90° del ecuador de la cámara, lo cual puede explicarse suponiendo que la muestra es bicristalina constituida por los mono



Fotografía N° 18'

cristales A y B ligeramente desorientados entre sí. Bajo esta suposición, hagamos incidir una haz X (véase la figura N° 11) sobre ambos monocristales colocados en su primer azimut, digamos μ ; cuando la condición de Bragg es satisfecha por un punto (1) de la red recíproca del monocristal A se produce un haz difractado que produce una mancha intensa (2) en la película; durante la oscilación, la condición de Bragg también es alcanzada por el mismo punto (3) de la red recíproca del monocristal B, surgiendo un segundo haz difractado que produce una mancha débil (4) en la película. Cuando el azimut μ es cambiado por 180° , el eje directo del monocristal A pasa a la posición A" (eje punteado) y el nivel cero de su red recíproca intersecta ahora a la esfera de Ewald en el círculo máximo punteado: En este segundo azimut, cuando cumple la Ley de Bragg un punto (5) de la red recíproca del monocristal A, se produce un haz difractado que produce una mancha intensa (6) en la película; mientras que un punto (7) de la red recíproca del monocristal B producirá un haz difractado, causando una mancha débil (8) en la película. Notemos pues, que bajo la su posición de existencia de 2 monocristales desorientados entre sí, es posible dar cuenta de la estructura

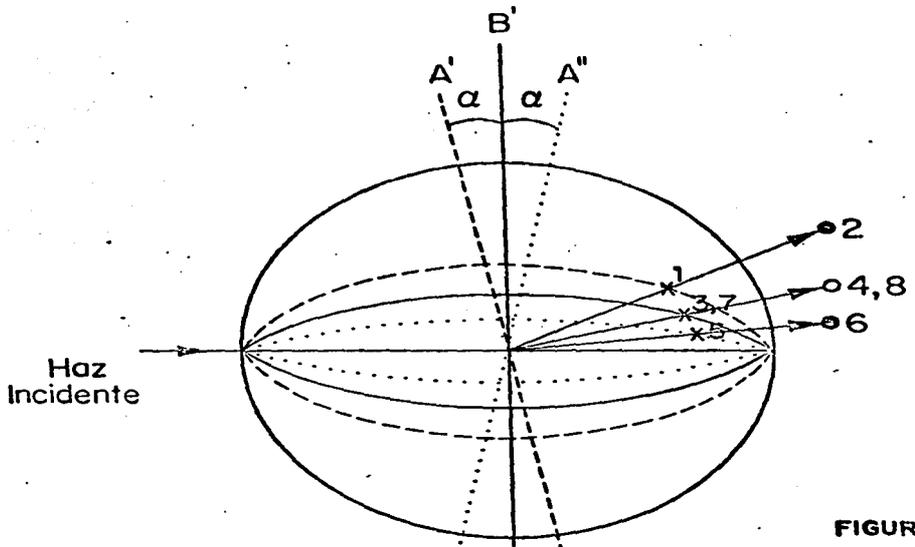


FIGURA Nº11

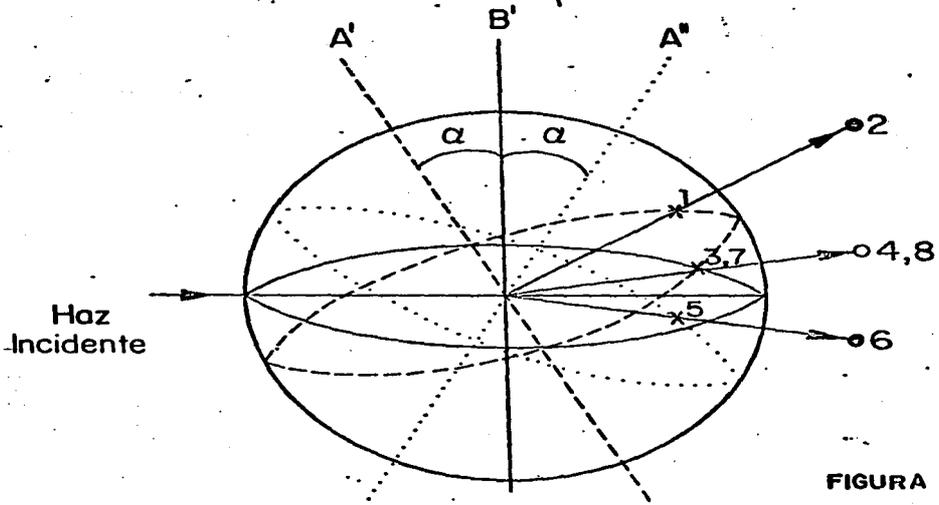


FIGURA Nº12

interna observada en cada una de las manchas de difracción. En la figura N° 11 se representa el caso en que la desorientación entre los 2 monocristales es tal que el eje del monocristal A oscila (cuando se cambia el azimut de μ a $\mu + 180^\circ$) entre las posiciones A' y A" en un plano perpendicular al haz incidente. En la figura N° 12 se muestra el caso en el cual tal oscilación se lleva a cabo en el plano definido por el haz incidente y el eje B'. Así, es posible afirmar que:

Conclusión 5: La muestra cristalina bajo estudio consta de dos monocristales ligeramente desorientados entre sí (aproximadamente 2°).

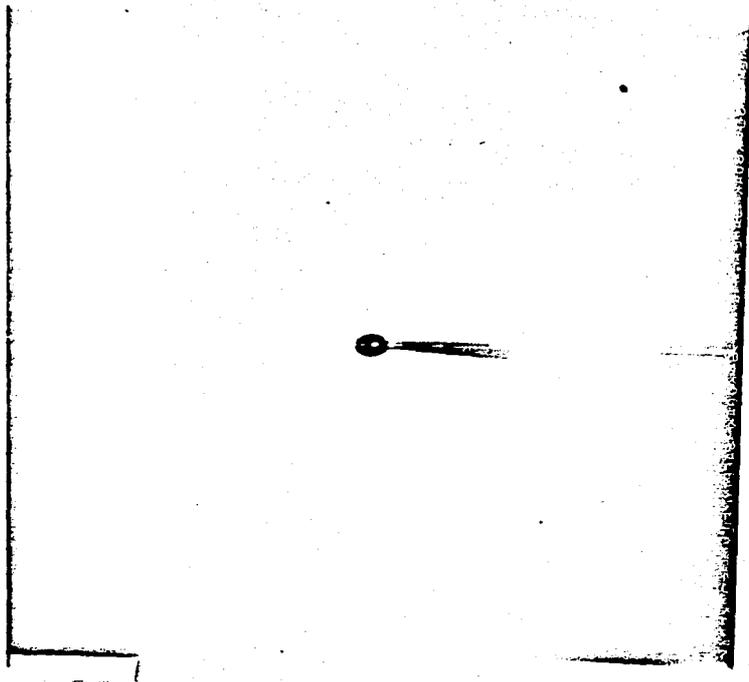
La medición de la abertura angular, en Osc. 37D, entre manchas iguales de difracción pero correspondientes a azimuts distintos, arroja un valor de:

$$1.0^\circ \pm 0.25^\circ$$

por lo que se corrigió la inclinación del cristal por:

$$+ 0.5^\circ \pm 3'$$

iniciándose una nueva oscilografía doble, marcada como Osc. 38D (foto N° 19), la cual muestra un patrón similar al de Osc. 37D, excepto que la separación de las



Fotografia N° 19

manchas debida a desorientación del bicristal se observa disminuida considerablemente, lográndose un traslapamiento (ver manchas en la parte inferior de la foto 19) entre las manchas débiles correspondientes a azimuts cristalinos distintos (ver figura 13)



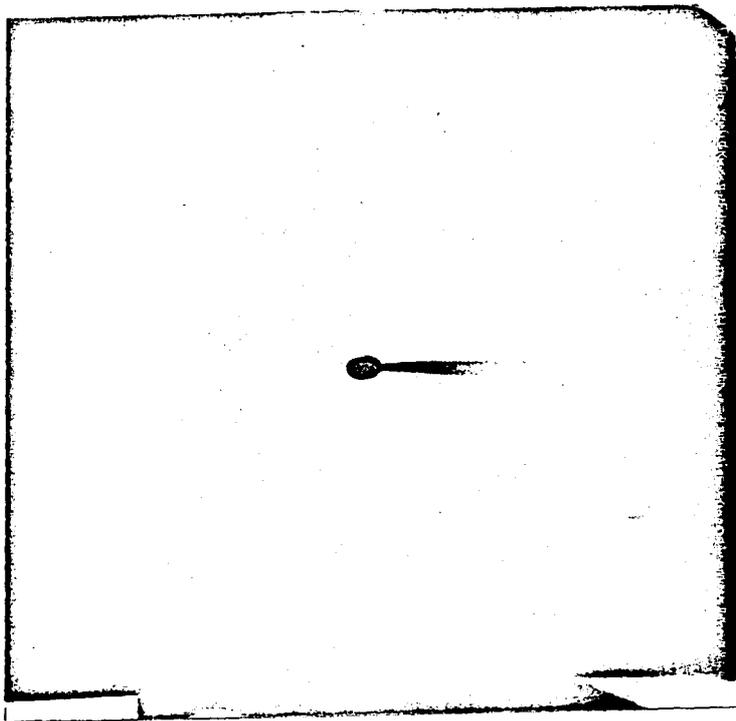
FIGURA N°13

Se efectuó una nueva corrección en inclinación de:

$$+0.5^\circ \pm 3'$$

para obtener una nueva oscilografía doble, marcada como Osc. 39D (foto N° 20), la cual muestra una separación entre manchas, debido a desorientación, menor que en Osc. 38D: aproximadamente $1/2$ en la región superior al ecuador de la película y $3/4$ en la región inferior. Un esquema de las líneas de manchas en Osc. 39D, con respecto a las de Osc. 38D se presenta en la figura N° 14 , donde $\overline{EE'}$ es el ecuador de la cámara y:

Línea	Azimut	Oscilografía
$\overline{II'}$	130°	38D
$\overline{44'}$	310°	"
$\overline{22'}$	130°	39D
$\overline{33'}$	310°	"



Fotografia N° 20

observándose las siguientes relaciones angulares entre líneas (medidas aproximadamente a 45 mm del ecuador de la película):

$$\text{ang } (\overline{10}, \overline{40}) \approx 2 \text{ ang } (\overline{20}, \overline{30}) \quad \dots(3)$$

$$\text{ang } (\overline{3'0}, \overline{2'0}) \approx (1/4) \text{ ang } (\overline{4'0}, \overline{1'0}) \quad \dots(4)$$

notemos que la línea $\overline{2'2}$ puede descomponerse en desorientaciones por inclinación (línea $\overline{II'}$) y por arqueo (línea $\overline{AA'}$), como se muestra en la figura N° 15, donde:

$$\text{ang } (\overline{20}, \overline{E0}) = \text{ang } (\overline{10}, \overline{E0}) + \text{ang } (\overline{A0}, \overline{E0}) \quad \dots(5)$$

$$\text{ang } (\overline{2'0}, \overline{E'0}) = \text{ang } (\overline{1'0}, \overline{E'0}) - \text{ang } (\overline{A'0}, \overline{E'0}) \quad \dots(6)$$

$$\text{ang } (\overline{10}, \overline{E0}) = \text{ang } (\overline{1'0}, \overline{E'0}) \quad \dots(7)$$

$$\text{ang } (\overline{A'0}, \overline{E'0}) = \text{ang } (\overline{A0}, \overline{E0}) \quad \dots(8)$$

puesto que la corrección hecha para pasar de $\overline{II'}$ a $\overline{22'}$ fue de $+0.5^\circ$ en inclinación y por las relaciones (3) y (4), concluimos que

$$\text{ang } (\overline{20}, \overline{E0}) \approx 0.5^\circ \quad \dots(9)$$

$$\text{ang } (\overline{2'0}, \overline{E'0}) \approx 0.17^\circ \quad \dots(10)$$

sustituyendo (9) y (10) en (5) a (8) obtenemos:

$$0.5^\circ \approx \text{ang } (\overline{10}, \overline{E0}) + \text{ang } (\overline{A0}, \overline{E0}) \quad \dots(11)$$

$$\begin{aligned} 0.17^\circ &\approx \text{ang } (\overline{1'0}, \overline{E'0}) - \text{ang } (\overline{A'0}, \overline{E'0}) \\ &\approx \text{ang } (\overline{10}, \overline{E0}) - \text{ang } (\overline{A0}, \overline{E0}) \quad \dots(12) \end{aligned}$$

las relaciones (11) y (12) se satisfacen si:

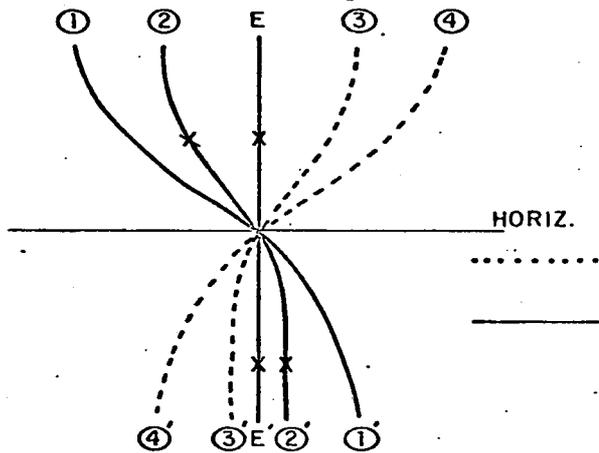


FIGURA Nº 14

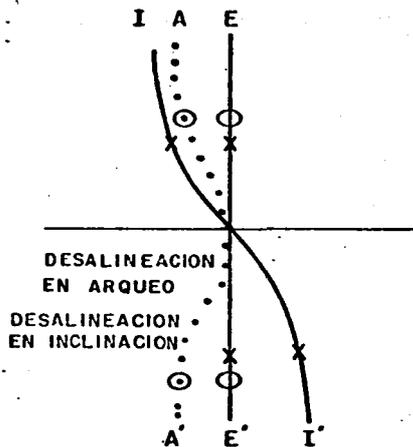


FIGURA Nº 15

$$\text{ang } (\overline{IO}, \overline{EO}) \approx 0.335^\circ \quad \dots(13)$$

$$\text{ang } (\overline{AO}, \overline{EO}) \approx 0.165^\circ \quad \dots(14)$$

por lo que de este análisis surgen las nuevas correcciones a efectuar:

$$+ 0.335^\circ = +20.1' \quad \text{en inclinación}$$

$$- 0.165^\circ = - 9.1' \quad \text{en arquea}$$

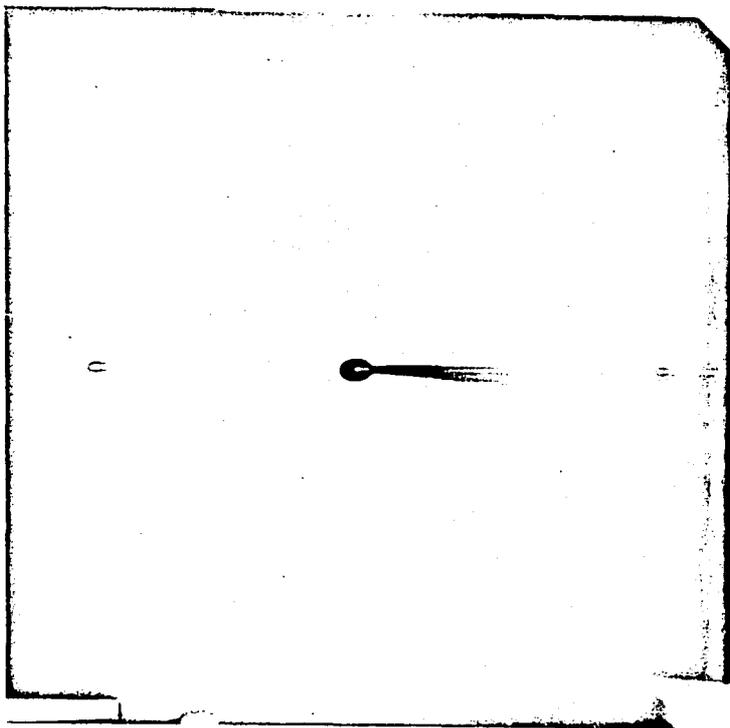
Debido a que la resolución de los arcos goniométricos es de 5', la corrección real es:

$$+ 20' \quad \text{en inclinación}$$

$$- 10' \quad \text{en arquea}$$

Una vez efectuada tal corrección, se expuso otra oscilografía doble, marcada como Osc 40D (foto N° 21) la cual muestra un arreglo de manchas similar a Osc 39D, pero con una coincidencia mayor entre los patrones producidos en azimuts de 130° y 310° . Se observa, que las correcciones necesarias para lograr una coincidencia total son de magnitud menor que la mitad de las correcciones efectuadas al pasar de Osc 39D a Osc 40D, por lo que se considera que el bicristal está desorientado, a lo más, el doble de la resolución goniométrica, es decir, 10'. Concluyendo:

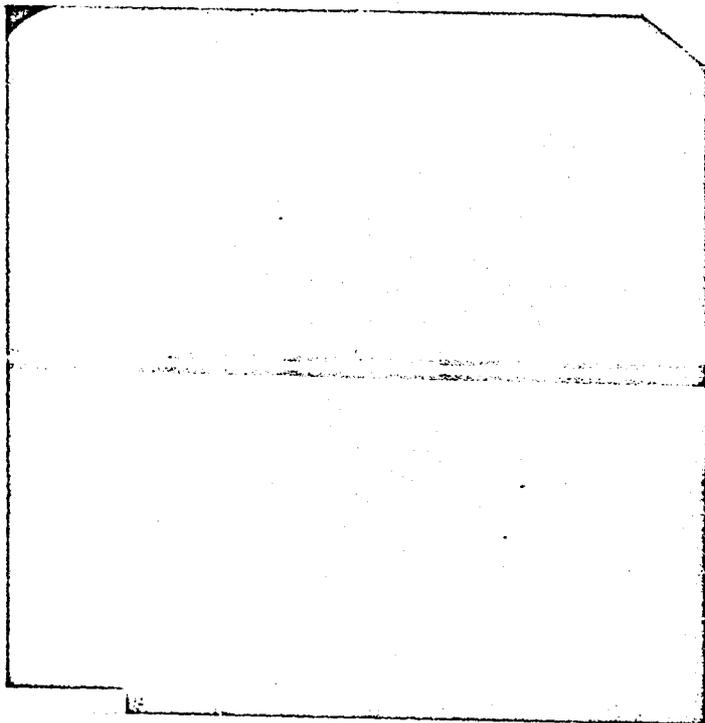
Conclusión 6: Uno de los monocristales del ejemplar bicristalino ha sido orientado de tal manera que uno de sus ejes cristalográficos directos (y, por la conclusión 2, uno de los ejes recíprocos)



Fotografia N° 21

está alineado al eje mecánico de oscilación con precisión de 10'.

Una vez orientado el bicristal por el método recién descrito, utilizando equisgraffias dobles de oscilación, se procedió a tomar una equisgraffia Weissenberg de nivel cero girando el bicristal con respecto al eje cristalográfico directo recién alineado. Tal equisgraffia se expuso durante 94 ± 3 hrs a la radiación $\text{CuK}\alpha$; marcándose como Weis 8 (foto N° 22) y puede apreciarse en ella un patron característico de equisgraffias Weissenberg de nivel cero formado por manchas de difracción dobles (causadas por la bicristalinidad de la muestra, según la conclusión 5), además de un conjunto de manchas circulares a lo largo del ecuador de la película, las cuales fueron hechas dejando incidir al haz directo (apartando el captor de haz de la cámara Weissenberg de la trayectoria de tal haz) sobre la película para distintos desplazamientos del carro que porta al cilindro contenedor de la película, es decir, debido al acoplamiento mecánico típico Weissenberg, para distintos azimuts en el giro del bicristal. Tales manchas circulares, permiten conocer el azimut al cual cada eje central del nivel cero de la red recíproca es tangente a la esfera de Ewald durante el giro del cristal, y serán llamadas de aquí en adelante "manchas de referencia azimutal". Para Weis



Fotografia N° 22

8 los azimuts correspondientes a cada mancha de referencia azimutal son:

Tabla N° XIV

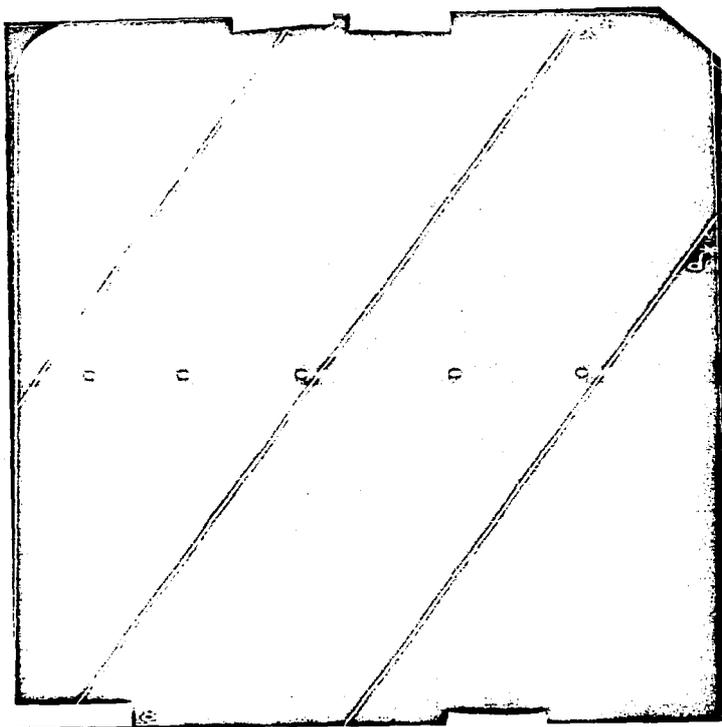
MANCHAS DE REFERENCIA AZIMUTAL EN WEIS 8

N° de mancha	Azimut cristalino
1	141° 10' ± 2.5'
2	171° 00'
3	209° 35'
4	257° 55'
5	298° 00'
6	330° 40'

En esta equisgrafía pueden apreciarse dos líneas inclinadas de manchas (líneas i^* y d^* en la foto N° 23) que sirven como líneas espejo para el patrón total de manchas desplegado. Debido a la aparición de estas simetrías especulares, podemos afirmar que las hileras de puntos centrales del nivel cero de la red recíproca, las cuales producen¹ las líneas de manchas i^* y d^* en Weis 8, no están a lo largo de cualesquiera direcciones centrales de nivel cero de tal red, sino que están a lo largo de los ejes cristalográficos recíprocos en el plano de nivel cero orientado perpendicularmente al eje de giro. A tales ejes llamaremos provisionalmente \vec{i}^* y \vec{d}^* . Así, se obtiene:

Conclusión 7: Las líneas de manchas de difracción marcadas como i^* y d^* en Weis 8 han

¹Ver referencia 11, pags 258 y 259



Fotografia N° 23

sido producidas por la intersección con la esfera de Ewald de los ejes cristalográficos recíprocos i^* y d^* los cuales definen el plano recíproco de nivel cero perpendicular al eje mecánico de giro

La línea d^* se encuentra en el ecuador de la película, 3.6 ± 0.2 mm a la derecha de la mancha de referencia N° 5, y la línea i^* a 3.0 ± 0.2 mm a la derecha de la mancha de referencia N° 3, por lo que utilizando los valores azimutales de tales manchas (dados en la tabla inmediata anterior) y el factor de conversión (igual a 2) de milímetros a grados según el acoplamiento mecánico entre el desplazamiento de la película y el giro del cristal, típico del método Weissenberg, concluimos que las líneas i^* y d^* fueron producidas por puntos de la red recíproca alineados en direcciones centrales recíprocas en el nivel cero que son¹ tangentes a la esfera de Ewald cuando el cristal está en los azimuts A_i y A_d , respectivamente. Siendo éstos:

$$\begin{aligned} A_i &= (209^\circ 35' \pm 2.5') + (3.0 \pm 0.2)(2) \\ &= 215^\circ 35' \pm 26.5' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_d &= (298^\circ 00' \pm 2.5') + (3.6 \pm 0.2)(2) \\ &= 305^\circ 12' \pm 26.5' \end{aligned}$$

¹Referencia 15, pags 191 a 196

O bien, por la conclusión 7, obtenemos:

Conclusión 8: Los ejes cristalográficos recíprocos \vec{i}^* y \vec{d}^* son tangentes a la esfera de Ewald cuando el azimut cristalino vale, respectivamente:

$$A_i = 215^\circ 35' \pm 26.5'$$

$$A_d = 305^\circ 12' \pm 26.5'$$

Y en términos de la dirección del haz incidente, puesto que toda dirección central recíproca en el nivel cero, tangente a la esfera de Ewald es perpendicular al haz directo, la conclusión 8 puede escribirse así:

Conclusión 9: Los ejes cristalográficos recíprocos \vec{i}^* y \vec{d}^* son colineales al haz X directo cuando el azimut cristalino vale, respectivamente:

$$A_i' \equiv A_i + 90^\circ = 305^\circ 35' \pm 26.5'$$

$$A_d' \equiv A_d - 90^\circ = 215^\circ 12' \pm 26.5'$$

Además, notemos que los ejes cristalográficos recíprocos \vec{i}^* y \vec{d}^* son sucesivamente tangentes a la esfera de Ewald, con diferencia azimutal en el giro del cristal dado por:

$$\begin{aligned} A_i - A_d &= (215^\circ 35' \pm 26.5') - (305^\circ 12' \pm 26.5') \\ &= -89^\circ 37' \pm 53' \end{aligned}$$

obteniendo:

Conclusión 10: Los ejes cristalográficos recíprocos \vec{i}^* y \vec{d}^* son, dentro de la incertidumbre experimental, normales entre sí.

Uniendo las conclusiones 2 y 10, llegamos a:

Conclusión 11: Los 3 ejes cristalográficos recíprocos (\vec{k}^* , \vec{i}^* y \vec{d}^*) son normales entre sí.

Con tal conclusión y recurriendo a la definición de red recíproca¹ encontramos que los 3 ejes cristalográficos directos son normales entre sí, y entonces²:

Conclusión 12: El sistema cristalino del mineral desconocido es tentativamente cúbico, tetragonal u ortorómbico.

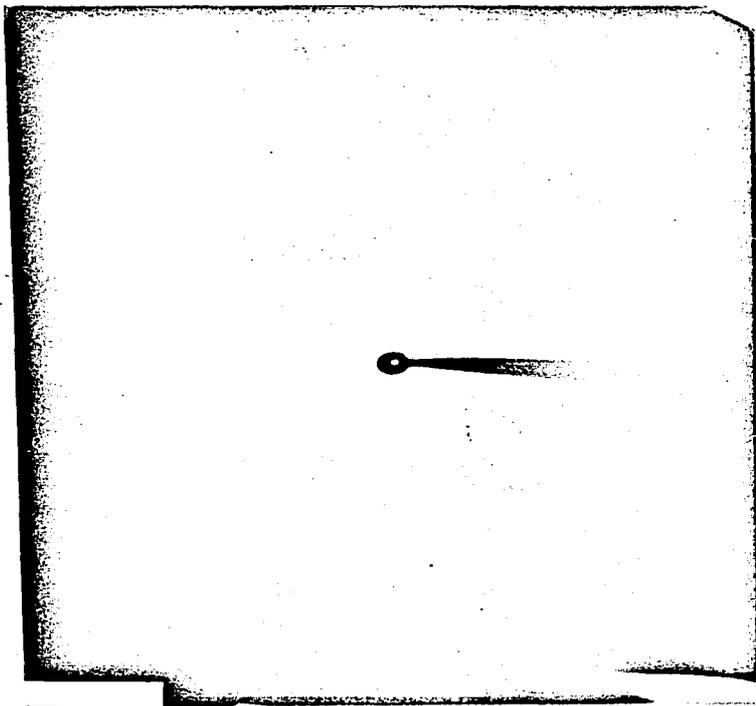
La asignación anterior del sistema cristalino es tentativa porque las igualdades entre ángulos (y/o aristas) utilizadas para definir al sistema cristalino son consecuencia de simetrías en la estructura cristalina; siendo posible la existencia de cristales con $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (dentro del error experimental), y que no pertenezcan a un sistema cristalino ortogonal, por no poseer en su

¹Referencia 10, pags. 37 a 39

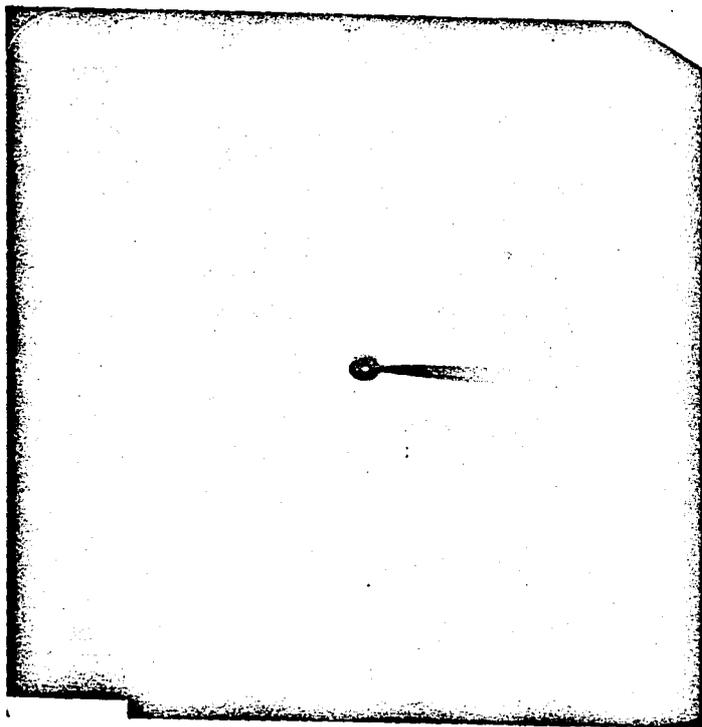
²Referencia 13, pag. 35

estructura las simetrías propias de tales sistemas. Así, la asignación definitiva de un sistema cristalino a un cristal, sólo será posible después de la asignación de un grupo espacial a tal cristal.

Con el fin de descartar algunos de los grupos puntuales, que estando de acuerdo con la conclusión 12, pudieran ser asignados al mineral desconocido, se procedió a efectuar un análisis de simetrías de proyección Laue, para lo cual se expusieron dos equisgrafías tipo Laue (excepto que la radiación utilizada también contiene radiación característica) con el haz incidente en las direcciones de los ejes cristalográficos recíprocos \vec{i}^* y \vec{d}^* , respectivamente. Utilizando la conclusión 9, las equisgrafías tipo Laue a lo largo de los ejes \vec{i}^* (llamada L13) y \vec{d}^* (llamada L34) se lograron colocando la muestra bicristalina en los azimuts de $305^{\circ}35' 5''$ (foto N° 24) y $216^{\circ}5' 5''$ (foto N° 25), respectivamente (estos valores no coinciden exactamente con los mencionados en la conclusión 9 ya que se varió ligeramente el bicristal hasta que las simetrías fueran más evidentes en las equisgrafías Laue). L34 despliega un patrón de manchas en el que se aprecian como elementos de simetría a 2 líneas espejo (una paralela al ecuador de la cámara y la otra perpendicular a éste), mientras que el patrón de manchas desplegado por L13 posee como elemento de simetría una



Fotografia N° 24



Fotografia N° 25

línea espejo paralela al ecuador de la cámara y posiblemente (ya que la simetría no es completa, tal vez debido a que la alineación del eje recíproco \vec{i}^* al haz incidente no es perfecta) otra línea espejo perpendicular a éste. Así, atendiendo a las notaciones convencionales, obtenemos la

Conclusión 13: Las simetrías de proyección Laue del mineral desconocido son a lo largo de los ejes cristalográficos recíprocos \vec{i}^* (L13) y \vec{d}^* (L34):

\vec{i}^* : al menos m

\vec{d}^* : 2mm

La teoría de simetrías de proyección Laue¹, atendiendo a la conclusión 13, sostiene la siguiente

Conclusión 14: El mineral desconocido pertenece con seguridad a uno de los siguientes grupos tridimensionales de Laue:

Sistema Cristalino	Grupo de Laue posible
Tetragonal	4/mmm
Ortorómbico	mmm
Cúbico	m3, m3m

¹Ver pags. 30, 38 y 40 de la referencia

Sin embargo, si el mineral bajo estudio perteneciese al sistema cristalino cúbico, entonces sus tres ejes cristalográficos directos tuviesen idénticos alrededores (por definición de sistema cúbico), y entonces los tres ejes cristalográficos recíprocos también tendrían idénticos alrededores (por definición de espacio recíproco cúbico), por lo que en una equisgraffia Weissenberg, girando con respecto a uno de los ejes cristalográficos directos, las líneas de manchas causadas por las intersecciones de los ejes cristalográficos recíprocos con la esfera de Ewald, tendrían idénticos alrededores. Pero ésto no sucede en Weis 8 (ver la foto N° 23), ya que los alrededores de las líneas de manchas i^* y d^* , causadas por los ejes cristalográficos recíprocos (según la conclusión 7) \vec{i}^* y \vec{d}^* , no son iguales. Por lo tanto el sistema cristalino del mineral desconocido no es el sistema cúbico:

Conclusión 15: El mineral bajo estudio no pertenece al sistema cúbico, por lo que (según la conclusión 12) su sistema cristalino tentativo es:

tétragonal u ortorómbico

Uniendo las conclusiones 14 y 15, llegamos a la

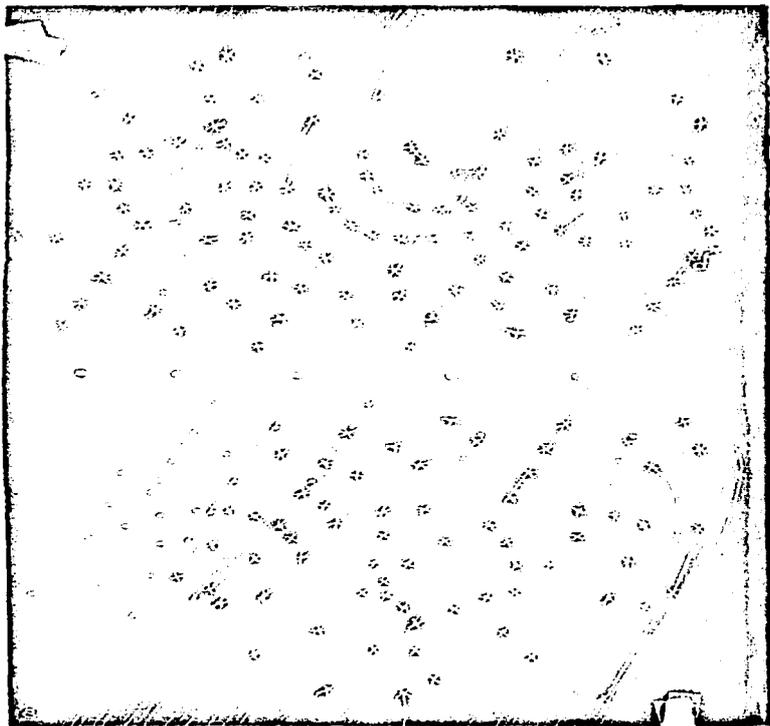
Conclusión 16: El mineral desconocido pertenece tentativamente a uno de los siguientes

tes grupos tridimensionales de Laue:

Sistema Cristalino	Grupo de Laue Posible
Ortorómbico	mmm
Tetragonal	4/mmm

Es posible encontrar, prosiguiendo el análisis cuantitativo de la equisgrafía Weis 8, las magnitudes ($|i^*|$ y $|d^*|$) de las aristas de la celda unidad recíproca que están a lo largo de los ejes cristalográficos recíprocos (\vec{i}^* y \vec{d}^* , respectivamente) que definen al plano recíproco de nivel cero perpendicular al eje mecánico de giro (coincidente con el eje cristalográfico recíproco \vec{k}^* , según las conclusiones 3 y 4). Para lograrlo, primero es necesario trazar sobre la equisgrafía líneas llamadas "festones", cada una de las cuales agrupa¹ a todas las manchas de difracción producidas por intersección con la esfera de Ewald durante el movimiento Weissenberg, de una hilera cualquiera de puntos recíprocos, en el nivel cero, que sea paralela a uno u otro de los ejes cristalográficos recíprocos perpendiculares al eje mecánico de giro. Tales festones para la equisgrafía Weis 8 se muestran en la foto N° 26, donde las cruces denotan las manchas de difracción observables. Las in-

¹Ver la referencia 10 pags 89, 90 y 91, y ref. 11 pags. 269 a 272



Fotografia N° 26

tersecciones, entre festones ó bien entre un festón y las líneas i^* ó d^* , que carecen de una cruz, indican que en tal sitio no se observó mancha de difracción; esta ausencia puede ser debida a una de las siguientes dos causas: no hubo haz difractado a pesar de satisfacerse geoméricamente la Ley de Bragg, o bien, sí hubo haz difractado pero no lo suficientemente intenso como para velar apreciablemente la película. En el primer caso, la extinción del haz difractado es debida a distribuciones especiales de la densidad electrónica dentro de la celda unidad del cristal, por lo que tales extinciones deben presentarse sistemáticamente en la equisgrafía; en el segundo caso tal sistematicidad en general no existe. Se discernirá cuál de estas dos causas origina cada una de las ausencias de manchas de difracción presentes en Weis 8, una vez que esta equisgrafía se haya indexado. Por ahora sólo es útil notar que sobre las líneas i^* y d^* , a partir del ecuador de la película, se observan ausencias y presencias de manchas de difracción, las cuales pueden resumirse en la siguiente

Conclusion 17: En la equisgrafía Weis 8, se presentan o ausentan, a lo largo de las líneas i^* y d^* y a partir del ecuador de la película, las siguientes

manchas de difracción:

Orden	Líneas	
	i^*	d^*
1	ausente	ausente
2	presente	"
3	ausente	"
4	presente	presente
5	ausente	ausente
6	presente	presente
7	ausente	ausente
8	presente	presente
9	ausente	ausente
10	-	presente
11	-	ausente
12	-	presente
13	-	ausente

Las manchas de difracción (ausentes o presentes) situadas en las intersecciones de los festones con las líneas i^* ó d^* son causadas por los puntos recíprocos colocados en los ejes recíprocos i^* ó d^* , respectivamente, según la conclusión 7, por lo que la distancia Y_n (en mm) entre la mancha de difracción de orden n sobre la línea i^* (ó d^*) y el ecuador de la película, puede relacionarse con la distancia ξ (en RLU) entre puntos recíprocos sucesivos a lo largo del eje recíproco i^* (ó d^*), así¹:

$$\xi = (2/n) (\text{sen}(2Y_n \cdot 57.30) / 4R) \quad \dots (15)$$

¹Ver la referencia 7 pags 118 y 119

donde el argumento angular está en radianes y R es el radio efectivo de la cámara. Teniendo en cuenta esta última relación y recordando (por la conclusión 7) que ξ es igual a $|\vec{i}^*|$ ó $|\vec{d}^*|$ según que midamos a Y_n sobre la línea i^* ó d^* respectivamente, en las tablas Nos. XV y XVI mostramos los valores medidos para Y_n y los valores calculados para $|\vec{i}^*|$ y $|\vec{d}^*|$ tomando $R = 28.65 \pm .05$ mm. Promediando por separado, los valores de las últimas columnas de las tablas mencionadas y redondeando, obtenemos:

$$|\vec{i}^*| = 0.2089 \pm 0.00024 \text{ RLU}$$

$$|\vec{d}^*| = 0.0945 \pm 0.00023 \text{ RLU}$$

A los valores anteriores no es necesario corregirlos por errores mayores que 0.05 mm, en el radio efectivo de la cámara, ya que se comprobó experimentalmente su ausencia según el método explicado en el párrafo anterior a la conclusión 4. Puesto que según la conclusión 15, el mineral bajo estudio pertenece a un sistema cristalino ortogonal, entonces¹ las magnitudes ($|\vec{i}^*|$ y $|\vec{d}^*|$) de las aristas de la celda unidad recíproca son inversamente proporcionales a las magnitudes de las aristas correspondientes (que llamaremos $|\vec{i}|$ y $|\vec{d}|$) de la celda unidad directa, esto es:

$$|\vec{i}| = \lambda / |\vec{i}^*| \quad \dots (16)$$

$$|\vec{d}| = \lambda / |\vec{d}^*| \quad \dots (17)$$

¹Ver la referencia 12, pag. 88

T A B L A X V

n: ORDEN DE LA MANCHA DE LA LINEA i*	Y_n (mm)	$ t^* $ (RLU)
1	AUSENCIA	—
2	12.10 ± .025	0.209618 ± .000427
3	AUSENCIA	—
4	24.775 ± .025	0.209528 ± .000197
5	AUSENCIA	—
6	38.675 ± .025	0.208301 ± .000113
7	AUSENCIA	—
8	56.375 ± .025	0.208170 ± .000060
9	AUSENCIA	—

T A B L A XVI

n: ORDEN DE LA MANCHA EN LA LINEA d*	Y _n (mm)	a* (RLU)
1	AUSENCIA	—
2	"	—
3	"	—
4	10.875 ± .025	0.094333 ± .000214
5	AUSENCIA	—
6	16.500 ± .025	0.094672 ± .000139
7	AUSENCIA	—
8		
9	AUSENCIA	—
10		
11	AUSENCIA	—
12		

Así, tomando $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \pm 5 \times 10^{-6} \text{ \AA}$, encontramos que:

$$|\vec{a}| = 7.380324 \pm 0.0070341 \text{ \AA}$$

$$|\vec{d}| = 16.3147 \pm 0.030414 \text{ \AA}$$

pudiendo entonces establecer la siguiente

Conclusión 18: Las aristas de la celda unidad recíproca que causaron, por intersección con la esfera de Ewald durante el movimiento Weissenberg, las líneas i^* y d^* en la equisgrafía Weissenberg, miden respectivamente:

$$|\vec{i}^*| = 0.2089 \pm 0.00024 \text{ RLU}$$

$$|\vec{d}^*| = 0.0945 \pm 0.00023 \text{ RLU}$$

y las aristas de la celda unidad directa colineales (por la conclusión 15) a las anteriores, miden respectivamente:

$$|\vec{i}| = 7.3803 \pm 0.0070 \text{ \AA}$$

$$|\vec{d}| = 16.3147 \pm 0.0304 \text{ \AA}$$

Así, las conclusiones 4 y 18 nos hacen ver que ningún par, de las 3 aristas de la celda unidad directa, tiene longitudes iguales. Por lo que podemos afirmar¹ la siguiente

¹Ver la referencia 13, pag. 35

Conclusión 19: El sistema cristalino del mineral desconocido no es tetragonal.

Atendiendo a las conclusiones 15 y 19, podemos al fin conocer el sistema cristalino al cual pertenece el mineral bajo estudio, ésto es:

Conclusión 20: El mineral bajo estudio pertenece tentativamente al sistema cristalino

ortorómbico

Uniendo esta última aseveración con la conclusión 16, obtenemos

Conclusión 21: El mineral de interés pertenece al grupo tridimensional de Laue:

$m\bar{3}m$

Es decir, a uno de los siguientes grupos puntuales tridimensionales:

222, $m\bar{3}2$ ó $m\bar{3}m$

Puesto que, por la conclusión 11, las celdas unidad directa y recíproca poseen ejes ortogonales, entonces podemos calcular sus volúmenes V y V^* , respectivamente así:

$$V = |\vec{i} \cdot |\vec{k} \cdot |\vec{a}| \quad \dots (18)$$

$$V^* = |\vec{i}^* \cdot |\vec{a}^* \cdot |\vec{a}^*| \quad \dots (19)$$

substituyendo en estas expresiones los valores mencionados en las conclusiones 4 y 18:

$$V = (12.1 \pm 0.3)(7.3803 \pm .0070)(16.3147 \pm .0304) \text{ \AA}^3$$

$$= 1457.1757 \pm 40.5678 \text{ \AA}^3$$

$$V^* = (0.127 \pm .0031)(0.2089 \pm .00024)(0.0945 \pm .00023) \text{ RLU}^3$$

$$= 0.00251511 \pm 0.000068 \text{ RLU}^3$$

y así, podemos enunciar la

Conclusión 22: Los volúmenes de las celdas unidad directa y recíproca, del mineral desconocido son, respectivamente:

$$V = 1457 \pm 41 \text{ \AA}^3$$

$$V^* = 0.0025 \pm 0.00007 \text{ RLU}^3$$

Con este valor para V y utilizando el valor encontrado, en la primera sección de este trabajo por el método del picnómetro, para la densidad, es posible calcular la masa (m) de la materia existente dentro de una celda unidad:

$$m = \rho V \quad \dots (20)$$

$$= (5813.9838 \pm 809.3704) \times 10^{-24} \text{ gr}$$

$$= 3502.3697 \pm 487.6027 \text{ UMA}$$

y así, escribir la

Conclusión 23: La cantidad de materia dentro de la celda unidad del mineral desco-

nocido, tiene una masa dada por:

$$m = 5814 \pm 809 \times 10^{-24} \text{ gr}$$

$$= 3502 \pm 487 \text{ UMA}$$

Atendiendo a la conclusión 20, ésto es, que el cristal pertenezca al sistema cristalino ortorómbico, es conveniente entre los cristalógrafos etiquetar a los 3 vectores unidad ortogonales con los nombres \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , de acuerdo a la siguiente convención¹.

$$b > a > c$$

por lo que de aquí en adelante cambiamos de nomenclatura así:

$$\begin{array}{ll} \vec{i} \rightarrow \vec{c} & \vec{i}^* \rightarrow \vec{c}^* \\ \vec{d} \rightarrow \vec{b} & \vec{d}^* \rightarrow \vec{b}^* \\ \vec{k} \rightarrow \vec{a} & \vec{k}^* \rightarrow \vec{a}^* \end{array}$$

con tales nombramientos y exigiendo sistemas derechos, podemos escoger de entre dos posibilidades (ver la figura N° 16) la orientación relativa del sistema de ejes cristalográficos con respecto al cristal montado en la cámara. Adoptando la segunda posibilidad y considerando que durante el movimiento Weissenberg, el azimut cristalino disminuye conforme la película se traslada hacia la derecha (con respecto a un observador de pie mirando en el sentido de propagación del haz incidente), podemos asignar, siguiendo a Bijvoet,² para propósitos de inde-

¹Ver la referencia 14, pags 106 y 107

²Referencia 16.

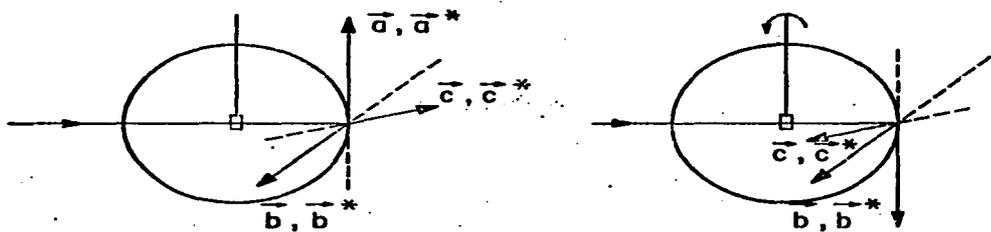


FIGURA N°16

xación de las manchas de difracción presentes en la equisgrafía Weis 8, los signos mostrados en la foto N°

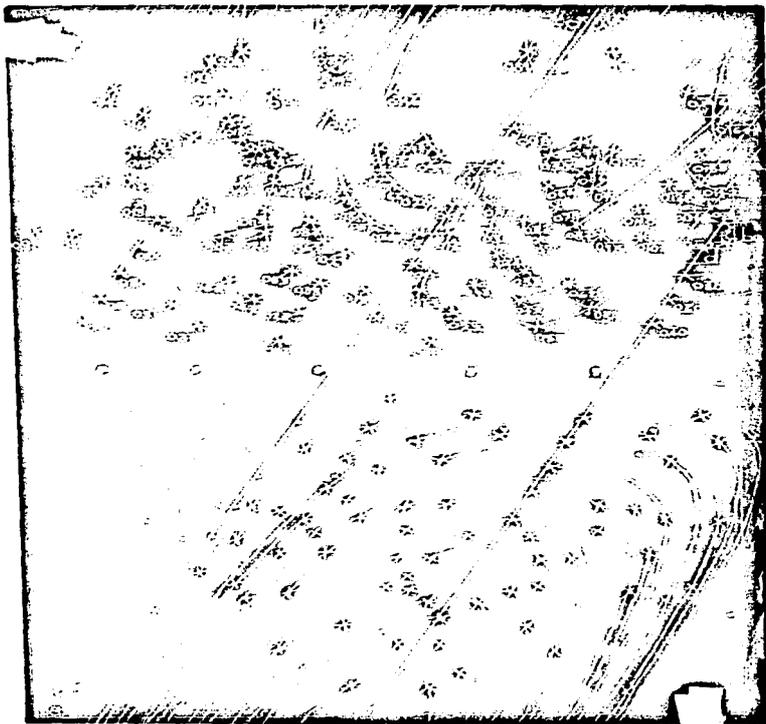
27 a las líneas b^* y c^* . Y entonces proceder (tomando en cuenta los festones y/o manchas extintas) a indexar la equisgrafía Weis 8, según lo muestra la foto N°

27. El análisis de los índices presentes y ausentes en esta equisgrafía se hará por ser así más fructífero, simultáneamente a los análisis correspondientes a otras equisgráficas de niveles cero y uno, las cuales se obtienen a continuación.

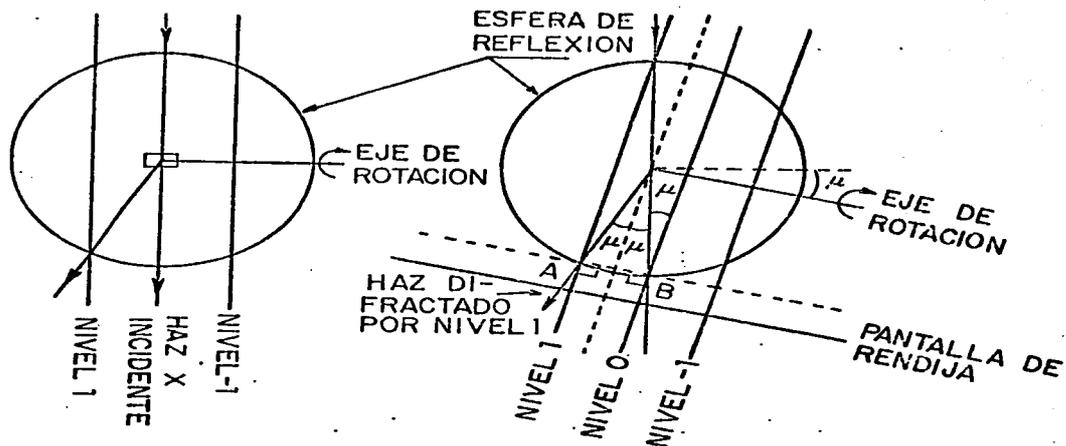
Con el fin de obtener por el método de equi-inclinación¹ una equisgrafía Weissenberg de primer nivel, girando al bicristal con respecto al eje llamado \vec{a} , debe la cámara ser llevada a un arreglo distinto (mostrado en la figura N° 18) al conservado para equisgráficas de nivel cero (mostrado en la figura N° 17). El arreglo requerido se logra cuando el ángulo (μ_1) de inclinación de la cámara es tal que la línea punteada \overline{AB} , en la figura N°

18, es perpendicular a los planos de la red recíproca que son normales al eje mecánico de giro del cristal; y además, el desplazamiento (D_1) de la pantalla de rendija es tal (ver la figura N° 19) que ésta deja pasar hacia la película solamente los haces difractados por el primer nivel de la red recíproca al intersectar la

²Una presentación clara de este método puede consultarse en la referencia 11, cap. 14



Fotografia N° 27

FIGURA N^o 17FIGURA N^o 18

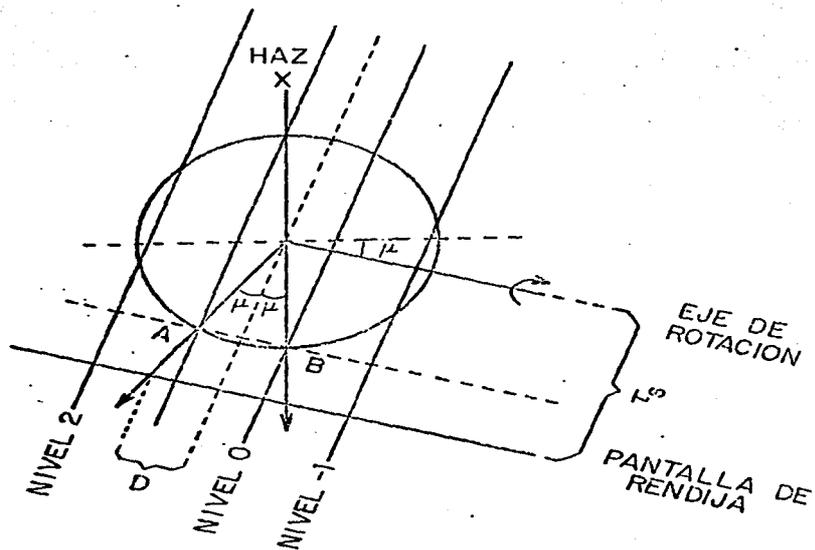


FIGURA N° 19

esfera de Ewald. Tales valores están dados, en términos del radio (r_s) de la pantalla de rendija y del período traslacional (ξ_1) de la red recíproca a lo largo del eje de rotación del cristal, así¹:

$$\mu_1 = \text{ang sen} (\xi_1 / 2) \quad \dots (21)$$

$$D_1 = r_s \tan (\mu_1) \quad \dots (22)$$

Substituyendo en las ecuaciones anteriores el valor para $\xi_1 (= |\vec{a}^*|)$ dado en la conclusión 4 y el valor de 24.9 \pm 0.03 mm para r_s , obtenemos:

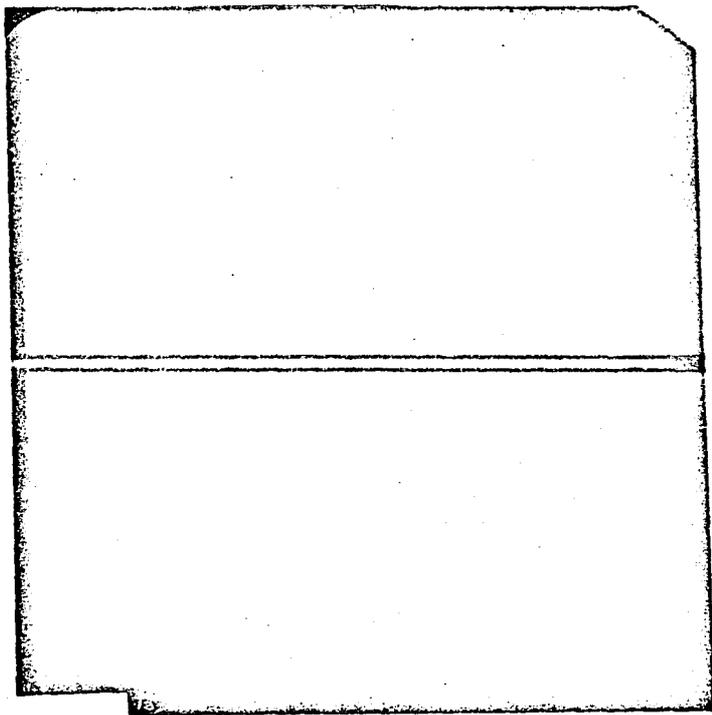
$$\mu_1 = 3.65221^\circ \pm 0.08842^\circ \approx 3.65^\circ \pm 0.093^\circ$$

$$D_1 = 1.589357 \pm 0.040546 \text{ mm} \approx 1.59 \pm 0.045 \text{ mm}$$

Una vez efectuadas en la cámara estas correcciones se expuso durante 200 hrs una equisgrafía Weissenberg de primer nivel (según las condiciones de operación anotadas en la tabla N° XII) con el bicristal girando con respecto a su eje \vec{a} , según la última convención aquí establecida. La equisgrafía resultante, marcada como Weis 13, se muestra en la foto N° 28, notándose en su ecuador las manchas de referencia azimutal, registradas a los azimuts cristalinos mostrados (numeradas de izquierda a derecha) en la tabla N° XVII.

Sobreponiendo la equisgrafía Weis 8 sobre Weis 13 de tal forma que se traslapen las regiones azimutales iguales de una y otra equisgrafía (utilizando las manchas de re-

¹Consultar la referencia 11, pags. 293 y 294.



Fotografia N° 28

Tabla N° XVII

MANCHAS DE REFERENCIA AZIMUTAL EN WEIS 13

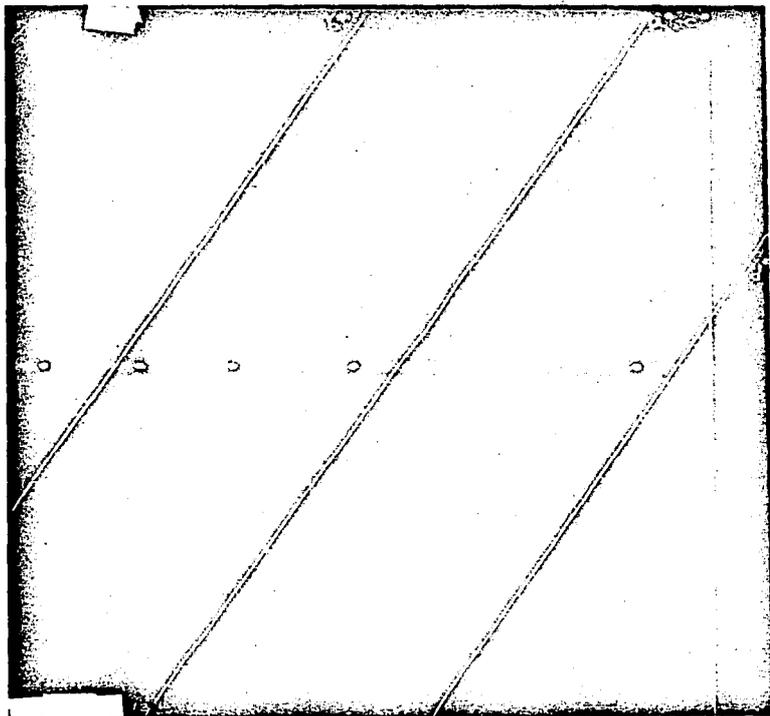
N° de mancha	Azimut cristalino
1	111° 10' ± 2.5'
2	141° 12'
3	171° 3'
4	209° 3'
5	259° 5'
6	300° 33'

ferencia azimutal dadas en las tablas Nos. XIV y XVII) es posible identificar en Weis 13 (ver la foto N° 29) las líneas de manchas de difracción ocasionadas por los ejes cristalográficos \vec{b} y \vec{c} , ya identificados en Weis 8. Tales líneas en Weis 13 actúan como espejos para el patrón de manchas, al igual que en Weis 8, por lo que podemos asegurar¹ que la red recíproca pesada en intensidades posee dos planos espejos normales entre sí y paralelos al eje \vec{a} (eje de giro); en otras palabras:

Conclusión 24: Las simetrías de reflexión detectadas en las equisgrafías Weis 8 y Weis 13 indican que la red recíproca pesada en intensidades posee simetría:

m m

en la dirección de eje \vec{a}



Fotografia N° 29

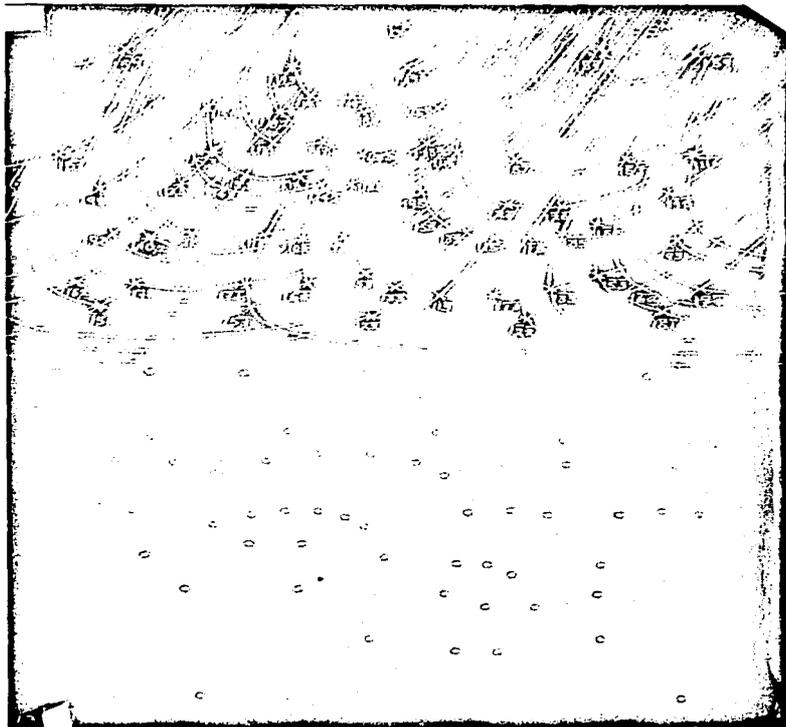
Trazando en Weis 13 líneas, cada una de las cuales agrupa manchas de difracción provenientes de la intersección con la esfera de Ewald de una hilera de puntos paralela a uno de los ejes cristalográficos normales al eje de giro, obtenemos el conjunto de festones mostrado en la foto N° 30, donde las cruces denotan las manchas de difracción observadas. Tomando en cuenta las ausencias sistemáticas evidentes en Weis 13 (y analizadas posteriormente) es posible asignar índices a las manchas presentes en tal equisgrafía, tal y como se muestra en la foto N° 31. En ésta se hace evidente que los festones que agrupan manchas de difracción con índices de reflexión:

$H = 1, K = 4n, L$ y $H = 1, K$, $L = 4n$
no aparecen sistemáticamente. O bien:

Conclusión 25: El análisis de la equisgrafía Weis 13 indica que los festones que agrupan manchas de difracción con índices de reflexión:

$H = 1, K = 4n, L$
y $H = 1, K$ $L = 4n$
están ausentes sistemáticamente.

También de la observación de la foto N° 30 se concluye que en Weis 13 están ausentes sistemáticamente las manchas de difracción pertenecientes a las hileras inclinadas correspondientes a los ejes cristalográficos recípro-



Fotografia N° 31

cos \vec{b}^* y \vec{c}^* ; ó bien, en términos de los índices de reflexión podemos emitir la siguiente:

Conclusión 26: Las manchas de difracción que en Weis 13 poseen los índices de reflexión:

$$H = 1, K \quad , L = 0$$

$$H = 1, K = 0 , L$$

están ausentes sistemáticamente.

El eje mecánico de giro en Weis 8 y Weis 13 ha sido colineal al llamado eje cristalográfico \vec{a} . Para tomar equisgrafías Weissenberg de niveles 0 y 1 con el cristal girando con respecto al eje \vec{c} , se debe reorientar el bicristal en la cabeza de goniómetro, hasta que así suceda. Al colocar un azimut cristalino de $305^{\circ}00' \pm 2.5'$ el eje cristalográfico \vec{c} (y también el \vec{c}^*) queda colineal con el haz transmitido (según la conclusión 9 colocando \vec{c}^* por \vec{i}^* , atendiendo a la última convención). En tal orientación es posible, utilizando un microscopio estereográfico, etiquetar en el espacio la dirección del eje \vec{c} , acercando y pegando (con Duco y acetato de butilo) al bicristal una nueva fibra de vidrio en la dirección del haz incidente; posteriormente se corta la fibra de vidrio antigua y el bicristal es montado en una cabeza de goniómetro, con la cual se sigue un proceso de orientación similar al descrito en el caso del eje \vec{a} , en base a oscilografías

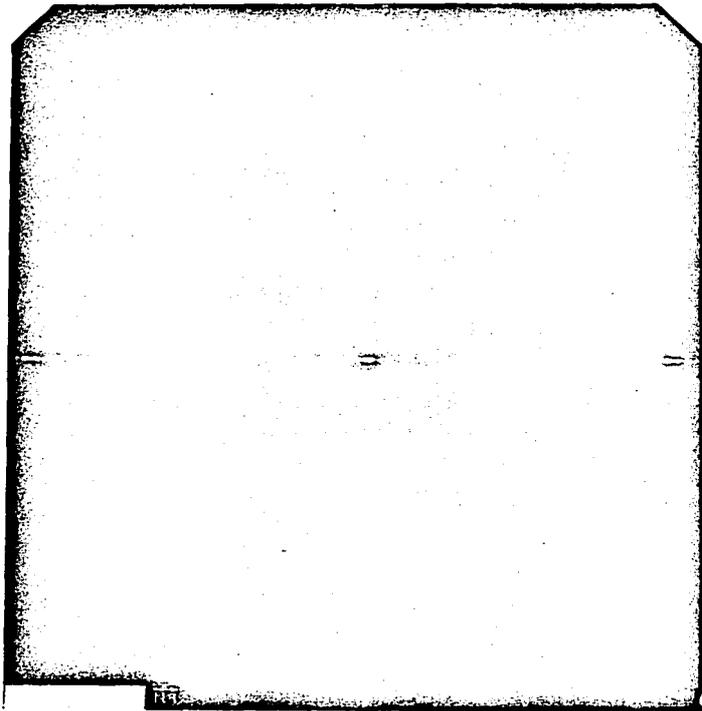
sencillas y dobles. La oscilografía final (marcada como Osc 119) se muestra en la foto N° 31' y sus condiciones experimentales en la tabla XII. Con el fin de medir la magnitud del eje \vec{c} y compararla con la magnitud medida para tal eje por el método Weissenberg (anotada como $| \vec{c} |$ en la conclusión 8), se determinaron, utilizando el instrumento medidor Charles Supper 955, las distancias ($2Y_n$ en mm) en Osc 119 entre renglones de manchas correspondientes a planos de la red recíproca de nivel n y $-n$, perpendiculares al eje de oscilación del bicristal. Para cada valor de n (se observan 6 niveles en Osc 119) se encontraron los siguientes valores de $| \vec{c} |$, utilizando las fórmulas (1) y (2) :

Tabla N° XVIII¹

Nivel n	$2Y_n$ (mm)	Y_n (mm)	$ \vec{c} $ (Å)
1	12.25 ± 0.05	6.125 ± .025	7.387 ± 0.0409
2	26.24 "	13.225 "	7.368 "
3	46.00 "	23.000 "	7.396 "

¹ Las incertidumbres en $2Y_n$ son debidas a la resolución del instrumento; y las anotadas para Y_n y $| \vec{c} |$ son debidas a propagación de incertidumbres tomando $\lambda = 1.54178 \pm 5 \times 10^{-6}$ Å y $R = 28.7 \pm 0.05$ mm.

Promediando los valores de $| \vec{c} |$ dados en la tabla N° XVIII obtenemos un valor de 7.38366 ± 0.02351 Å, y comparándo-



Fotografia N° 31'

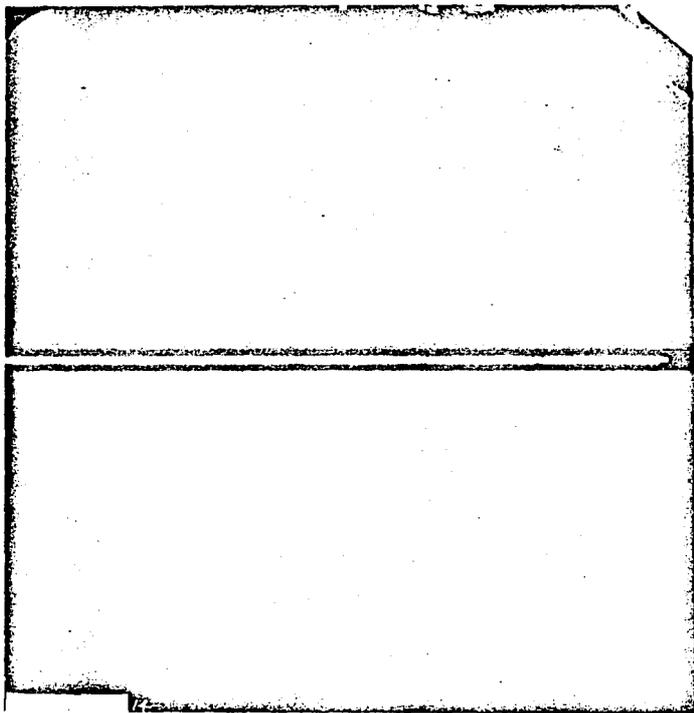
lo. con el resultado de la conclusión 18, podemos emitir la siguiente

Conclusión 27: La magnitud de eje cristalográfico \vec{c} , obtenida por métodos oscilográficos es de:

$$|\vec{c}| = 7.384 \pm 0.026 \text{ \AA}$$

la cual coincide experimentalmente con la obtenida por el método Weissenberg (conclusión 18).

Una vez orientado el cristal a girar con respecto a su eje \vec{c} se procedió a tomar una equisgrafía Weissenberg de nivel cero durante 217 hrs. de exposición y con las condiciones experimentales incluidas en la tabla N° XII. Tal equisgrafía se marcó como Weis 14 y se expone en la fotografía N° 32, notándose en su ecuador las manchas de referencia azimutal registradas a los azimuts cristalinos mostrados en la tabla XIX (numeradas de izquierda a derecha). La equisgrafía Weis 14 muestra un buen patrón Weissenberg, con la característica de que toda mancha está acompañado de otra mancha gemela; formándose así dos patrones Weissenberg desplazados entre sí, siendo el patrón izquierdo un poco más intenso que el derecho. Este doblez de manchas es explicable en términos de no monocristalinidad de la muestra como se demostró al analizar Weis 8 (conclusión N° 5), sin embar-



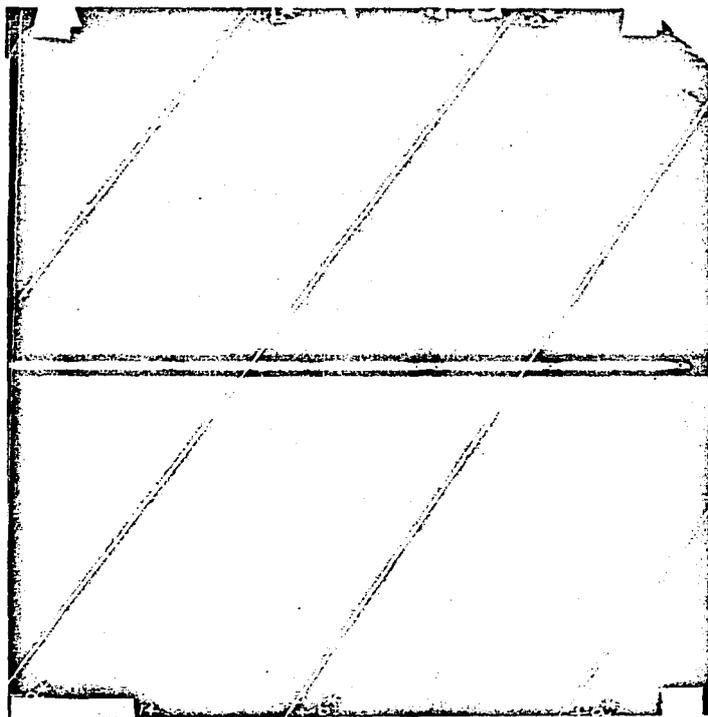
Fotografia N° 32

Tabla N° XIX

MANCHAS DE REFERENCIA AZIMUTAL EN WEIS 14

N° de Mancha	Azimut Cristalino
1	244° 55' ± 2.5'
2	277° 55' "
3	321° 50' "
4	355° 45' "
5	2° 15' "
6	39° 30' "
7	80° 35' "

go el desplazamiento entre manchas gemelas es mayor en Weis 14 que en Weis 8, por lo que se hace plausible que durante el cambio de fibra de vidrio para pasar del eje \vec{a} al eje \vec{c} como eje de giro se haya inducido mecánicamente una mayor desorientación de un monocristal con respecto al otro en la muestra bicristalina. Analizaremos Weis 14 tomando en cuenta solo el patrón izquierdo por ser éste más intenso. En tal patrón se observan dos hileras inclinadas (foto N° 33) que intersectan el ecuador de la película, constituidas por manchas de difracción producidas por haces difractados correspondientes a intersecciones con la esfera de Ewald de los ejes cristalográficos recíprocos que definen el nivel cero de



Fotografia N° 33

la red recíproca perpendicular al eje mecánico de giro (eje \vec{c}). Tales líneas sirven como líneas especulares para el patrón completo de manchas (por esta característica se han identificado como producidas por ejes crystalográficos), y es de notar que una de estas líneas interseca al ecuador de la película a 4.5 cm de donde lo hace la otra, implicando que los ejes crystalográficos recíprocos involucrados están a 90° uno con respecto del otro. Por lo que es válida la

Conclusión 28: Los ejes crystalográficos recíprocos \vec{a}^* y \vec{b}^* son, dentro de la incertidumbre experimental normales entre sí.

tal conclusión, (obtenida analizando Weis 14), unida a la conclusión 10 reafirma lo obtenido en las conclusiones 11 y 12 (obtenidas a partir del análisis de Weis 8), es decir:

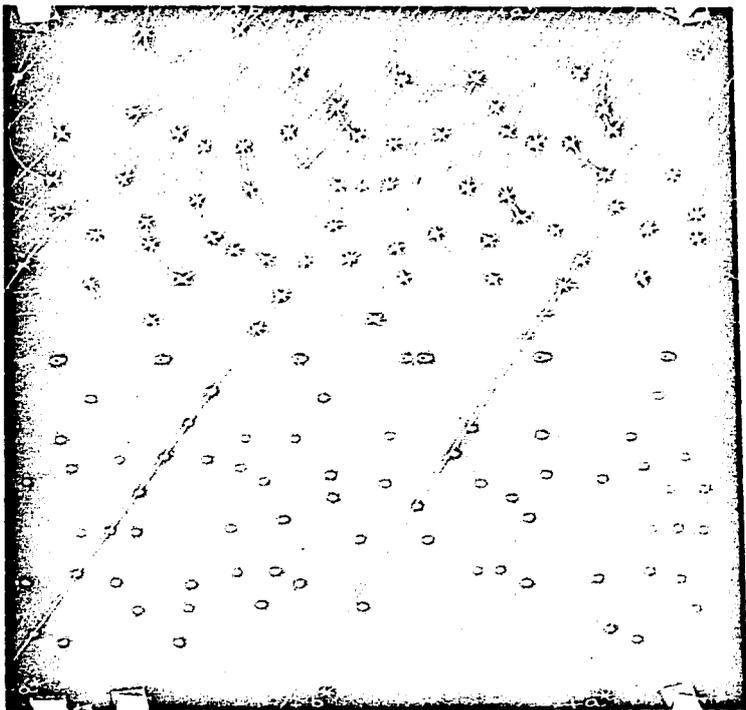
Conclusión 29: El análisis de Weis 14 reafirma que la muestra pertenece tentativamente a un sistema cristalino ortogonal, tal como se encontró al analizar Weis 8.

Para decidir cuál de los dos ejes crystalográficos recíprocos (\vec{a}^* ó \vec{b}^*) da lugar a cada una de las dos hileras inclinadas de manchas presentes en Weis 14, primero se

trazaron los festones correspondientes (ver la foto N° 34) y en seguida se sobrepone tal equisgrafía a los festones trazados sobre Weis 8 (mostrados en la foto N° 26); este traslapamiento hace evidente que los festones pertenecientes a la línea \vec{c}^* en Weis 8 no se sobreponen a los pertenecientes a la línea-espejo izquierda ni a los pertenecientes a la línea-espejo derecha de Weis 14, lo cual significa que la magnitud $|\vec{c}^*|$ (medida utilizando la línea c^* en Weis 8) es distinta a las magnitudes $|\vec{a}^*|$ y $|\vec{b}^*|$ (medidas utilizando las líneas a^* y b^* en Weis 14) confirmándose así, por otra vía, que tentativamente el sistema cristalino buscado es el ortorómbico (conclusión 20):

Conclusión 30: La comparación de los festones de Weis 14 con los de Weis 8, reafirma lo encontrado al analizar cuantitativamente Weis 8 y Osc 29 (conclusión 20) es decir, el cristal pertenece al sistema ortorómbico.

El traslapamiento de las equisgrafías Weis 8 y Weis 14 también evidencia que un subconjunto de los festones pertenecientes a la línea b^* en Weis 8 se sobreponen a todos los pertenecientes a la línea-espejo derecha en Weis 14; este hecho permite identificar a tal línea-espejo como producida por el eje cristalográfico recíproco \vec{b}^* , y por



Fotografia N° 34

complementaridad, a la línea-espejo izquierda como producida por el eje cristalográfico recíproco \vec{a}^* ; o sea:

Conclusión 31: La comparación de los festones de Weis 8 con los de Weis 14, permite identificar a las líneas-espejo izquierda y derecha presentes en Weis 14 como correspondientes a los ejes cristalográficos recíprocos

$$\vec{a}^* \text{ y } \vec{b}^*$$

respectivamente, al cumplir éstos las ecuaciones de Laue.

Además, el subconjunto de festones de Weis 8 que coincide con todos los de Weis 14, bajo el traslapamiento, es el formado por los que cruzan a la hilera de manchas b^* en manchas (presentes ó ausentes) cuyos índices de reflexión son (ver la foto N° 27):

$$H = 0, \quad K = 2n \text{ y } L = 0 \quad \text{con } n=1,2,3,\dots,10$$

lo que permite concluir que en Weis 14 se han extinguido sistemáticamente los festones que agrupan manchas cuyos índices de reflexión son:

$$H \quad , \quad K = 2n-1 \text{ y } L = 0 \quad \text{con } n=1,2,3,\dots,10$$

ó sea:

Conclusión 32: La comparación de los festones que cruzan a la línea b^* en Weis 8 con

aquéllos que cruzan a tal línea en Weis 14, evidencia que en Weis 14 los festones completos formados por manchas de difracción con índices de reflexión:

$$H, K \text{ impar y } L = 0$$

están ausentes sistemáticamente.

Tomando en cuenta la conclusión 31, y suponiendo que no hay ausencia sistemática de festones que crucen a la línea a^* en Weis 14, podemos utilizar la fórmula N° (15) para calcular $|\vec{a}^*|$ (y $|\vec{b}^*|$) a partir de mediciones de las distancias Y_n (en mm) entre manchas de difracción de orden n sobre la línea a^* (y b^*) y el ecuador de la película. Tales cantidades medidas (utilizando el instrumento Charles Supper 955) y calculadas, se exponen en las tablas Nos. XX y XXI para las distancias Y_n a lo largo de las líneas a^* y b^* , respectivamente; promediando los valores de $|\vec{a}^*|$ y $|\vec{b}^*|$ mostrados en estas tablas obtenemos:

$$|\vec{a}^*| = 0.2569 \pm 0.0021 \text{ RLU}$$

$$|\vec{b}^*| = 0.09457 \pm 0.00035 \text{ RLU}$$

en los valores anteriores las incertidumbres son la suma del promedio de las incertidumbres sistemáticas individuales más la máxima diferencia entre el promedio de los valores y cada uno de éstos (el último sumando toma en cuenta las incertidumbres estocásticas, y el primero las sis-

TABLA N^o XX

N: Orden de la Mancha en la Línea a*	Y _N (mm) ± 0.025	Δ* (RLU)
1	7.43	0.25863 ± .000864
2	14.90	0.257133 ± .000421
3	22.67	0.256949 ± .000268
4	30.82	0.256171 ± .000187
5	40.00	0.257115 ± .000134
6	50.00	0.255348 ± .000094
7	ausencia	— —

Las incertidumbres en Y_N provienen de la precisión del instrumento de medición y las de |Δ*| son las propagadas.

TABLA N^o XXI

N: Orden de la Mancha en la Línea b*	Y _n (mm) ± 0.025	b*
1	ausencia	—
2	"	—
3	"	—
4	"	—
5	"	—
6	16.45	0.094393 ± .0001396
7	ausencia	—
8	22.30	0.094864 ± .0001010
9	ausencia	—
10	"	—
11	"	—
12	34.65	0.094760 ± .0000588
13	"	—
14	"	—
15	"	—
16	"	—
17	"	—
18	58.05	0.094279 ± .0000257
19	ausencia	—
20	"	—

Las incertidumbres en Y_n provienen de la resolución del Instrumento de medición y las de |b*|^{±*} son las propagadas.

temáticas). El valor de $|b^*|$ aquí encontrado coincide con el medido en Weis 8 por lo que:

Conclusión 33: El análisis cuantitativo de las manchas de difracción sobre la línea b^* en Weis 14 arroja valores para las aristas $|\vec{b}|$ y $|\vec{b}^*|$ que coinciden experimentalmente hasta 1×10^{-4} RLU con los encontrados para tales aristas (ver la conclusión 18) al analizar Weis 8, y son:

$$|\vec{b}^*| = 0.0945 \pm 0.00023 \text{ RLU}$$

$$|\vec{b}| = 16.3147 \pm 0.0304 \text{ \AA}$$

Por otro lado, el valor de $|\vec{a}^*|$ recién encontrado es el doble del medido (y expuesto en la conclusión 4) para tal arista al analizar cuantitativamente la oscilografía Osc 29 (ver la tabla N° XIII). Este hecho y la consideración de que la medición de $|\vec{a}^*|$ hecha sobre Osc 29 está libre de posibles errores causados por asignación equivocada de órdenes a las hileras de manchas en una oscilografía (debido a que las posibles extinciones sistemáticas no pueden desaparecer renglones completos de manchas en tales equisgrafías), hacen posible afirmar:

a) el valor correcto de $|\vec{a}^*|$ es la mitad del recién encontrado analizando Weis 14, y b) hay festones totalmente ausentes pertenecientes a la línea a^* en Weis 14 que intersectan la línea en puntos colocados en medio de las in

tersecciones de todo par vecino de festones presentes.
En otras palabras:

Conclusión 34: El análisis cuantitativo de las manchas de difracción (dado en la tabla N° XX) sobre la línea a* en Weiss 14, su comparación con los resultados obtenidos de Osc 29 (conclusión 4) y la consideración de que las posibles extinciones sistemáticas no afectan éstos últimos resultados, arrojan los siguientes valores para las aristas $|\vec{a}^*|$ y $|\vec{a}|$:

$$|\vec{a}^*| = 0.1284 \pm 0.0011 \text{ RLU}$$

$$|\vec{a}| = 12.01 \pm 0.09 \text{ \AA}$$

Conclusión 35: La comparación de las magnitudes $|\vec{a}^*|$ medidas en Weis 14 y en Osc 29 permiten asegurar que en Weis 14, los festones completos formados por manchas de difracción con índices de reflexión:

H = impar, K y L = 0
están ausentes sistemáticamente

Puesto que los valores de $|\vec{a}^*|$ y $|\vec{a}|$ dados en la con-

conclusión 34 son más precisos que los expuestos en la conclusión 4, podemos recalcular con ellos y con los de la conclusión 18, utilizando las fórmulas Nos. (18) y (19) los valores para los volúmenes de la celda unidad directa (V) y recíproca (V*), así:

$$\begin{aligned} V &= (12.01 \pm 0.09)(7.3803 \pm .0070)(16.3147 \pm .0304) \text{ \AA}^3 \\ &= 1446.0926 \pm 14.9359 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V^* &= (0.1284 \pm .0011)(0.2089 \pm .00024)(0.0945 \pm .00023) \text{RL} \\ &= 0.0025347 \pm 0.0000309 \text{RLU}^3 \end{aligned}$$

Conclusión 36: Los volúmenes de las celdas unidad directa y recíproca (con mayor precisión que en la conclusión 22) del mineral desconocido son, respectivamente:

$$V = 1446 \pm 15 \text{ \AA}^3$$

$$V^* = (2.53 \times 10^{-3}) \pm (3 \times 10^{-5}) \text{RLU}^3$$

Y así también podemos calcular un valor más preciso para la masa de la materia existente dentro de una celda unidad:

$$m = (\rho)(V)$$

$$\begin{aligned} &= (3.9899 \pm .432323 \text{ gr/cm}^3)(1446.0926 \pm 14.9359) \times 10^{-24} \text{ cm} \\ &= (5769.7648 \pm 691.2157) \times 10^{-24} \text{ gr.} \end{aligned}$$

y así, escribir:

Conclusión 37: La cantidad de materia (con mayor precisión que en la conclusión 23)

en la celda unidad ortorómbica,
del mineral desconocido es:

$$\begin{aligned} m &= (5770 \pm 691) \times 10^{-24} \text{ gr} \\ &= 3476 \pm 416 \text{ U.M.A.} \end{aligned}$$

De acuerdo a los festones extintos totalmente en Weis 14 (conclusiones 32 y 35) y a la orientación relativa (ver la figura N° 20) del sistema de ejes cristalográficos con respecto al bicristal montado en la cámara Weissenberg, podemos asignar índices de reflexión a las manchas de difracción presentes en Weis 14 tal y como se muestra en la foto N° 36. La orientación del sistema de ejes cristalográfico utilizado para interpretar Weis 14 se obtiene de la utilizada, por convención, al interpretar Weis 8, por medio de una serie de rotaciones ilustradas en la figura N° 21.

Utilizando las fórmulas 21 y 22, y los valores de $|\vec{c}^*|$ (dado en la conclusión 18) para ξ_1 y de 24.9 ± 0.03 mm para el radio (r_s) de la pantalla de rendija, es posible calcular el ángulo (μ_1) de inclinación de la cámara y el desplazamiento (D_1) de la pantalla de rendija, necesarios para colocar la cámara Weissenberg de tal manera que la película capte, siguiendo el método de equi-inclinación, los haces difractados correspondientes a puntos de la red recíproca en el primer nivel que cruzan la esfera de reflexión durante el giro Weissenberg

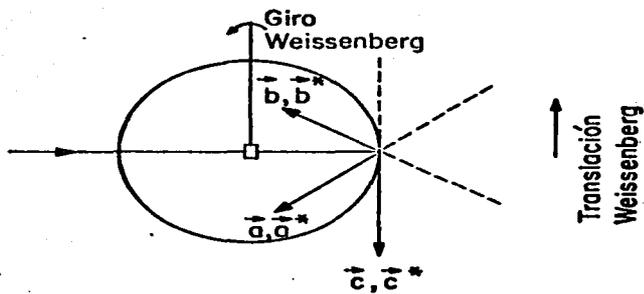
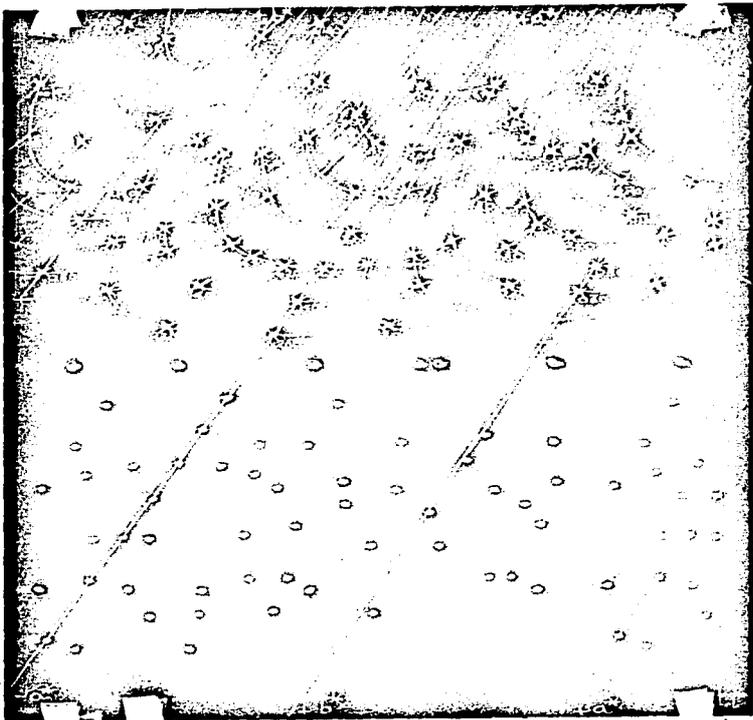


FIGURA Nº 20



Fotografia N° 36

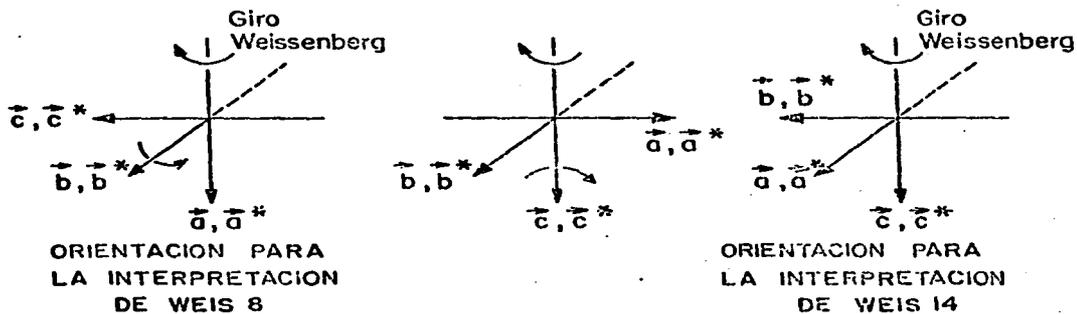


FIGURA N° 21

con respecto al eje cristalográfico \vec{c}^* ; obteniéndose:

$$\mu_1 = 5.99548^\circ \pm 0.00691^\circ \approx 6.00^\circ \pm 0.011^\circ$$

$$D_1 = 2.61509 \pm 0.03458 \text{ mm} \approx 2.62 \pm 0.039 \text{ mm}$$

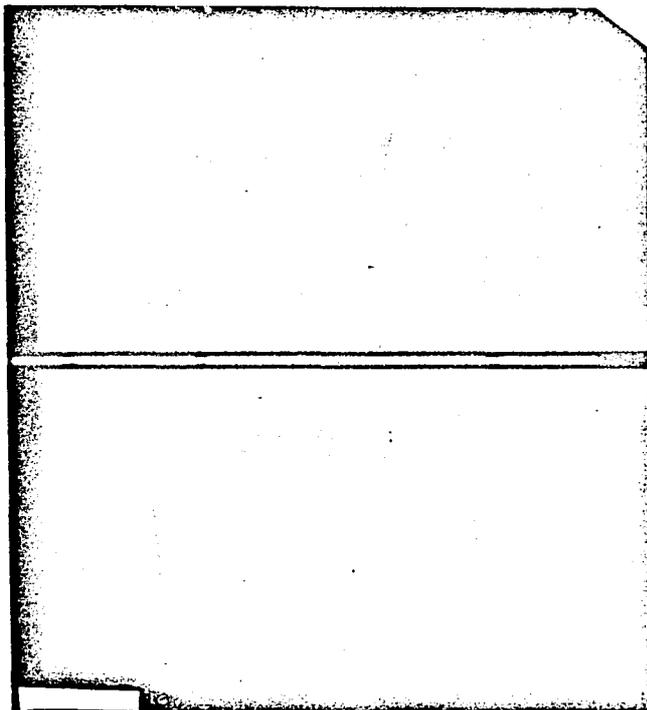
Una vez efectuadas tales correcciones, se expuso durante 160 hrs una equisgraffia Weissenberg de primer nivel (con condiciones de operación anotadas en la tabla N° XII) con el bicristal girando con respecto a su eje cristalográfico \vec{c} . Tal equisgraffia (identificada como Weis 16) se muestra en la foto N° 37. , y se aprecian en su ecuador las manchas de referencia azimutal, registradas (de izquierda a derecha) a los siguientes azimuts cristalinos:

Tabla N° XXII

MANCHAS DE REFERENCIA AZIMUTAL EN WEIS 16

N° de Mancha	Azimut cristalino
1	268° 25' ± 2.5'
2	310° 35'
3	44° 15'

Las manchas de referencia azimutal presentes en Weis 14 (Tabla N° XIX), y Weis 16 (Tabla N° XXII) permiten traslapar y comparar porciones de los niveles cero y primo de la red recíproca comprendidos en intervalos azimutales iguales durante el giro Weissenberg con respecto al eje cristalográfico \vec{c} (y \vec{c}^*). Es posible entonces identi-



Fotografia N° 37

ficar las hileras de manchas de difracción (ver la foto N° 38) en Weis 16, correspondiente a los puntos de la red recíproca a lo largo de los ejes \vec{a}^* y \vec{b}^* , que han cumplido con las ecuaciones de Laue. Tales hileras, al igual que las correspondientes en Weis 14, sirven como elementos de simetría especular para el patrón completo de manchas de difracción, por lo que¹ la red recíproca pesada en intensidades posee dos planos espejo normales entre sí y paralelos al eje \vec{c} (eje de giro); o sea:

Conclusión 38: Las simetrías de reflexión mostradas por las equisgraffias Weis 14 y Weis 16, indican que la red recíproca pesada en intensidades posee simetría

σ_{mm}

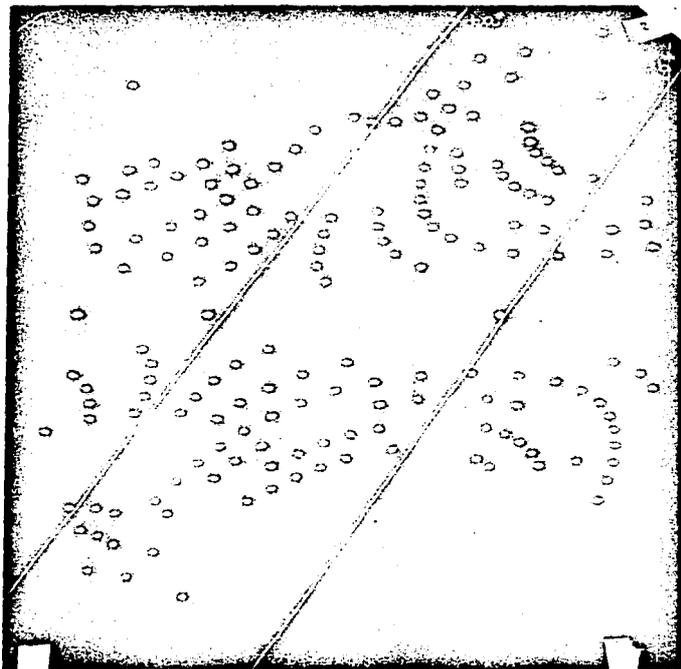
en la dirección del eje \vec{c} .

Los festones correspondientes a Weis 14 se presentan en la foto N° 39, donde las cruces denotan las manchas de difracción observadas. Comparando los festones que cruzan la línea inclinada b^* en Weis 14, con los correspondientes festones en Weis 16, se hace evidente que se han extinguido sistemáticamente aquellos festones que agrupan manchas con índices de reflexión dados por:

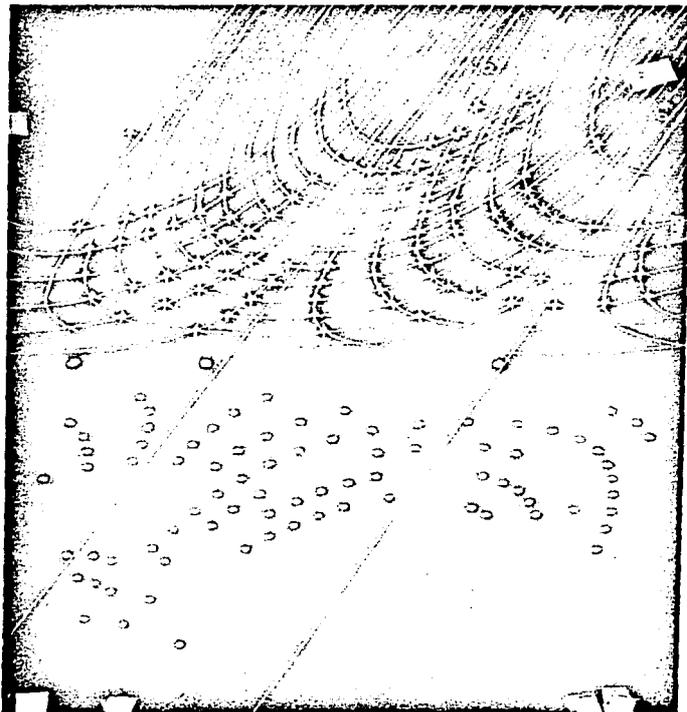
$$H, K = 2n, L = 1 \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

y así, escribimos la

¹Referencia 15, pags 204 y 205



Fotografia N° 38



Fotografia N° 39

Conclusión 39: Comparando los festones que cruzan las líneas b^* en Weis 16, con los correspondientes en Weis 14, se evidencia que en Weis 16, los festones que agrupan manchas con índices de reflexión:

$$H, K = 2n, L = 1$$

están ausentes sistemáticamente

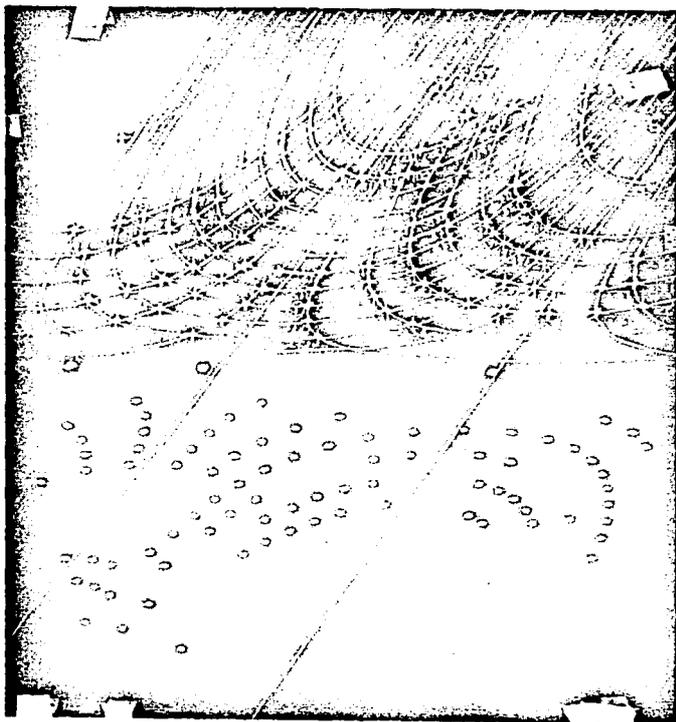
Tomando en cuenta la identificación anterior de las líneas inclinadas en Weis 16, y la conclusión 39, se asignaron índices de reflexión a cada mancha de difracción observada, tal y como se observa en la foto N° 40. También es evidente en Weis 16, que sistemáticamente están ausentes todas las manchas de difracción pertenecientes a la hilerla inclinada correspondiente al eje cristalográfico recíproco \tilde{a}^* . Esta observación en términos de los índices de reflexión es la

Conclusión 40: Las manchas de difracción que en Weis 16 poseen los índices de reflexión:

$$H, K = 0, L = 1$$

están ausentes sistemáticamente.

Iniciando la búsqueda del grupo espacial al cual pertenecen las operaciones de simetría aplicables a la distribución electrónica dentro de la celda unidad del



Fotografia N° 40

mineral cristalino desconocido, reunimos las ausencias sistemáticas de manchas de difracción que provocan la desaparición de festones completos e hileras inclinadas completas (a partir de las conclusiones Nos. 25, 26, 32, 35, 39 y 40) en la tabla XXIII.

Además de las extinciones de hileras inclinadas y festones completos, mostradas en la tabla XXIII, en la equisgrafía Weis 8 observamos que las manchas de difracción con índices de reflexión tales que $K + L = 2n$ son las únicas que están presentes, o sea:

Conclusión 41: Las manchas de difracción que en Weis 8 poseen índices de reflexión ($H = 0, K, L$) tales que:

$$K + L = 2n + 1$$

están ausentes sistemáticamente.

Al observar los índices de reflexión asignados a las manchas de difracción presentes en Weis 13, concluimos que éstos son tales que $k + L = 2n$ siempre, por lo que:

Conclusión 42: Las manchas de difracción que en Weis 13 poseen índices de reflexión ($H = 1, K, L$) tales que:

$$K + L = 2n + 1$$

están ausentes sistemáticamente.

Tabla XXIII

Renglón N°		Equisgrafía Weissenberg		Indíces de reflexión de manchas de difracción ausentes sistemá- ticamente que extinguen:						Indíces de reflexión posibles de manchas de difracción presen- te que no extinguen totalmente:					
				Festón			Hilera Inclinada			Festón			Hilera Inclinada		
				H	K	L	H	K	L	H	K	L	H	K	L
1	Weis 8	-	-	-	-	-	-	H	K	L	H	K	L		
2	Weis 13	l	4n	L	l	K	O	l	≠4n	L	l				
3	"	l	K	4n	l	O	L								
4	Weis 14	2n+1	K	O	-	-	-								
5	"	H	2n+1	O	-	-	-								
6	Weis 16	H	2n	l	H	O	l								

Similarmente, observando los índices de reflexión asignados a las manchas de difracción correspondientes a Weis 14, se hace evidente que éstos son tales que $H=2n$ y $K=2n$ siempre. Nótese que ésta característica se deriva de que los festones ($H=2n+1$, K , $L=0$) y (H , $K=2n+1$, $L=0$) están ausentes totalmente según los renglones 4 y 5 de la tabla XXIII. Así:

Conclusión 43: Las manchas de difracción que en Weis 14 poseen índices de reflexión ($H,K,L=0$) tales que:

$$H = 2n+1 \quad \text{y/o} \quad K = 2n+1$$

están ausentes sistemáticamente.

Esto es consecuencia de las extinciones de festones completos expuestos en los renglones 4 y 5 de la tabla XXIII.

Analizando conjuntamente las equisgrafías Weis 14 y Weis 16, se manifiesta el hecho de que todas las manchas de difracción presentes tienen asignados índices de reflexión tales que $K + L$ es par. Esta característica se deriva de que los festones (H , $K=2n+1$, $L=$) en Weis 14 y (H , $K=2n$, $L=1$) en Weis 16 están ausentes totalmente como se muestra en los renglones 5 y 6 de la tabla XXIII. Así:

Conclusión 44: Las manchas de difracción que en Weis 14 y Weis 16 poseen índices

de reflexión ($H,K,L=0$) y ($H,K,L=1$), respectivamente, tales que:

$$K + L = 2n+1$$

están ausentes sistemáticamente.

Esto es consecuencia de las extinciones de festones completos, expuestas en los renglones 5 y 6 de la tabla XXIII.

Podemos sumarizar los resultados de las conclusiones Nos. 41 al 44 en la tabla XXIV, los cuales junto con los resultados expresados en la tabla XXIII, nos permitirán primero determinar el tipo de red de Bravais del mineral bajo estudio y después el grupo espacial al cual pertenece.

Con las tablas XXIII y XXIV podemos intentar encontrar el grupo espacial correspondiente a la muestra de interés. Para ésto es necesario primero encontrar el llamado símbolo de difracción (formado por el símbolo de extinción precedido por el grupo de Laue) del mineral cristalino. El símbolo de extinción está constituido por el conjunto de símbolos asignados al tipo de red de Bravais y a los elementos de simetría traslacionales (ejes de tornillo y planos de deslizamiento, incluyendo la magnitud de sus traslaciones) correspondientes a la muestra cristalina.

Tabla XXIV

Renglón N°	Equisgrafia Weissenberg	Indices generales de reflexión	Indices de reflexión de ausencias sistema ticas observadas	Indices de reflexión de presencias posi- bles observadas
1	Weis 8	OKL	$K+L = 2n+1$	$K+L = 2n$
2	Weis 13	1KL	$K+L = 2n+1$	$K+L = 2n$
3	Weis 14	HKO	H y/o K = $2n+1$	H y K pares
4	Weis 16	HK1	$K = 2n$	$K = 2n+1$
5	Weis 14 y 16	HKO y HK1	$K+L = 2n+1$	$K+L = 2n$

El tipo de red de Bravais se obtiene comparando las condiciones que los índices de reflexión deben cumplir para que ciertas manchas generales de difracción no se ausenten sistemáticamente, con las extinciones sistemáticas observadas en las equisgrafías Weissenberg del cristal estudiado. El sistema ortorómbico tiene 4 tipos posibles de redes de Bravais (primitiva, centrada en el interior, centrada en las caras y centrada en una cara), para cada uno de los cuales las condiciones para reflexiones posibles se dan¹ en la tabla XXV. Comparando tales condiciones con los índices asignados a las reflexiones

Tabla XXV

Renglón	Tipo de red	Condiciones para reflexiones generales posibles
1	P	Ninguna
2	I	$H + K + L = 2n$
3	F	H, K, L todos pares ó todos impares
4	C	$H + K = 2n$
5	B	$H + L = 2n$
6	A	$K + L = 2n$

¹Las columnas 2a. y 3a. se tomaron de la pag. 53, tomo I, referencia 5.

presentes en las equisgraffias Weis 8, 13, 14 y 16 (fotos Nos. 27, 31, 36 y 40, respectivamente), vemos que todos los presentes cumplen con la condición:

$$K + L = 2n$$

por lo que podemos emitir la

Conclusión 45: El hecho de que todas las manchas de difracción presentes en las equisgraffias Weis 8, 13, 14 y 16, tengan índices de reflexión (HKL) con $K+L$ un número par, permite asignar una red de Bravais tipo:

Centrada en cara A

al mineral cristalino bajo estudio.

El renglón 3 de la tabla XXIV indica que para las reflexiones especiales HKO las manchas de difracción observadas poseen todas los índices H y K pares. El hecho de que H sea par no es el caso particular cuando $L = 0$ de la condición para red de Bravais tipo A ($K + L$ par) por lo que podemos afirmar que existe un plano de deslizamiento con traslación a lo largo del eje \tilde{a} y con magnitud $a/2$. Así llegamos a la:

Conclusión 46: El hecho de que todas las manchas de difracción correspondientes a las reflexiones especiales HKO posean índice de reflexión H par, no

siendo ésto un caso particular de la condición $K + L$ par, permite asegurar que existe el plano de deslizamiento a con traslación:

$$a/2$$

Por otro lado, como la condición K par que se observa en las reflexiones especiales HKO (renglón 3 de la tabla XXIV) es un caso particular de la condición $K + L$ par, para las reflexiones generales HKL, no podemos asegurar ni negar la existencia de un plano de deslizamiento a lo largo del eje b^+ y de magnitud $b/2$. De igual manera, como la condición $H+K$ par observada en las reflexiones especiales HKO, es un caso particular de la unión de las 2 condiciones anteriores ($H + L$ par para reflexiones HKL y H par para reflexiones HKO), no podremos tampoco asegurar la existencia ó inexistencia de un plano de deslizamiento con traslación $a/2 + b/2$. Pero puesto que en las reflexiones HKO hay manchas de difracción con índices tales que $H + K \neq 4n$ afirmamos¹ la:

Conclusión 47: El hecho de que en Weis 14 (reflexiones HKO) existan manchas de difracción con índices tales que:

$$H + K \neq 4n$$

indica que no existe un plano de deslizamiento con traslación:

$$\frac{a}{4} \neq \frac{b}{4}$$

¹Ver tabla 4.1.9 en la pag. 54 de la referencia 5

Análogamente, como la condición $K + L$ par (según renglón 1 de la tabla XXIV) que se observa en las reflexiones especiales OKL es un caso particular de la condición $K + L$ par, para las reflexiones generales HKL, no podemos asegurar ni negar la existencia¹ de un plano de deslizamiento a lo largo de la diagonal entre \vec{b} y \vec{c} , y de magnitud $b/2 + c/2$. Similarmente aunque en Weis 8 se aprecia que todas las manchas de difracción, pertenecientes a las reflexiones especiales OOL y OKO, poseen índices $L \text{ ó } K$ pares, no podremos asegurar ni negar la existencia de ejes de tornillo 2_1 con traslaciones $c/2 \text{ ó } b/2$, respectivamente.

En Weis 14, se aprecia que todas las manchas de difracción, pertenecientes a las reflexiones especiales HOO ó OKO, poseen índices $H \text{ ó } K$ pares, respectivamente. El primer caso es uno no particular de la condición $K + L$ par para las reflexiones generales HKL, pero es uno particular de la condición H par para las reflexiones especiales HKO, por lo que no obtenemos información acerca de la existencia de un posible eje helicoidal 2_1 con traslación $a/2$. El segundo caso, es uno particular de la condición $K + L$ par para reflexiones generales HKL, por lo que no arroja conclusiones sobre la posible existencia de un eje de tornillo 2_1 con traslación $b/2$.

Sin embargo, puesto que entre las manchas de difrac-

¹Ver tabla 4.1.9 en la pag. 51 de la referencia 5

ción pertenecientes a las reflexiones especiales OKL, existen algunas con índices K y/o L impares (ver la foto N° 40), no se satisfacen las condiciones de presencia K par ó L par resultado de las posibles existencias de planos de deslizamiento con traslaciones $b/2$ ó $c/2$, respectivamente. O sea:

Conclusión 48: El hecho de que en las reflexiones OKL existan manchas de difracción con K y/o L impares asegura que no existen planos de deslizamiento b ó c con traslaciones:

$$b/2 \quad \text{ó} \quad c/2$$

respectivamente.

De igual manera:

Conclusión 49: El hecho de que en las reflexiones OKL existan manchas de difracción con índices tales que $K + L \neq 4n$, permite asegurar que no existe un plano de deslizamiento diagonal con traslación

$$\frac{b}{4} \pm \frac{c}{4}$$

Por otro lado, como en Weis 14 podemos encontrar manchas de difracción, dentro de las reflexiones especiales HOO, con índices H tales que $H + K (= 0) \neq 4n$ y pues to que las reflexiones especiales HOO son un caso parti-

cular de las reflexiones especiales HOL, podemos afirmar la

Conclusión 50: Puesto que las reflexiones especiales HOO son un caso particular de las HOL, y puesto que entre las HOO de Weis 14 existen manchas de difracción tales que $H + L \neq 4n$, se obtiene que no existe un plano de deslizamiento con traslación

$$c/4 \pm a/4$$

Atendiendo a las conclusiones de la 46 a la 50 podemos resumir la información obtenida del estudio de las extinciones sistemáticas en equisgrafías Weissenberg, acerca de los elementos traslacionales de simetría presentes o ausentes en la celda unidad ortorómbica (según la conclusión N° 30) centrada en la cara A (según la conclusión N° 45). Tal información se presenta en la tabla N° XXVI; apoyados en ella podemos, utilizando el hecho de que la red de Bravais es centrada en la cara A (según la conclusión 45), emitir tentativamente un símbolo de extinción.

Conclusión 51: La existencia de un plano de deslizamiento a con traslación $a/2$ y el conocimiento de que la red es tipo A, permiten proponer tentativamente el siguiente símbolo de extinción:

A. a.

Tabla XXVI

Tipo Reflexiones	Condición de Reflexión Posible	Elemento de Simetría	Traslacional	Existencia
HKO	$H = 2n$	a	a/2	si
	$K = 2n$	b	b/2	no
	$H + K = 2n$	n	a/2 + b/2	posible
	$H + K = 4n$	d	a/4 ± b/4	no
IKL	$K = 2n$	b	b/2	no
	$L = 2n$	c	c/2	no
	$K + L = 2n$	n	b/2 + c/2	posible
	$K + L = 4n$	d	b/4 ± c/4	no
HOL	$L = 2n$	c	c/2	no
	$H = 2n$	a	a/2	si
	$H + L = 2n$	n	a/2 + c/2	posible
	$H + L = 4n$	d	a/4 ± c/4	no
HOO	$H = 2n$	2_1	a/2	posible
OKO	$K = 2n$	2_1	b/2	posible
OOL	$L = 2n$	2_1	c/2	posible

Y puesto que el grupo de Laue tridimensional (según la conclusión N° 21) es conocido, apoyados en la conclusión 51, podemos emitir tentativamente un símbolo de difracción

Conclusión 52: El conocimiento del grupo tridimensional de Laue (mmm) y la suposición de un símbolo de extinción posible, permiten proponer tentativamente el siguiente símbolo de difracción posible:

mmm A. a.

Recordemos que tal símbolo de difracción se ha obtenido bajo la asignación convencional de los vectores unidad \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , a los ejes cristalográficos \vec{u} , \vec{v} y \vec{w} respectivamente bajo el criterio comúnmente aceptado¹ siguiente: $c < a < b$. Sin embargo, este criterio no lleva siempre a uno de los símbolos de grupo espacial internacionalmente convenidos, por lo que no necesariamente es posible obtener el símbolo convencional del grupo espacial buscado a partir del símbolo de difracción encontrado experimentalmente. Para salvar esta dificultad, asignamos ahora sucesivamente los vectores unidad \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , manteniendo la restricción de obtener sistemas coordenados derechos, a las seis permutaciones posibles de los ejes cristalográficos \vec{u} , \vec{v} y \vec{w} estudiados experimentalmente. Tales asignaciones nos permiten emitir la

¹Ver la página 107, de la referencia 14

Conclusión 53: La sucesiva asignación de los vectores unidad \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} a los ejes cristalográficos experimentales \vec{u} , \vec{v} y \vec{w} , respectivamente, hace posible que el símbolo de extinción del mineral de interés sea uno de los seis siguientes:

A. a., Cc..., B..b,
A..a, Ba..., C.c.

Los puntos en los símbolos anteriores indican símbolos de elementos de simetría que no son directamente observables por difracción, ya sea por ser éstos no traslacionales ó por tener condiciones de extinción sistemática particulares de condiciones más generales. Revisando¹ exhaustivamente los 354 símbolos de extinción que son el resultado de las 6 permutaciones de asignación de vectores unidad a cada una de las 59 asignaciones estándar correspondientes a los 59 grupos espaciales pertenecientes al sistema cristalino ortorómbico, encontramos que dentro de estos 354 símbolos sólo 18 son congruentes con los seis símbolos mencionados en la conclusión 53. Tales 18 símbolos se muestran, junto con su símbolo estándar y las asignaciones de vectores unidad correspondientes, en la tabla N° XXVII. Cuando se aplica un grupo puntual a una red de Bravais centrada, se producen más

¹Ver la tabla 6.2.1 en las pags. 545 a 553 de la ref. 5

Tabla XXVII

Símbolo Estandar Completo $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$	Símbolos para Diversas Asignaciones de los Vectores Unidad					
	abc	cab	bca	$a\bar{c}b$	$ba\bar{c}$	$\bar{c}ba$
$Cmc2_1$ $bn2_1$	$Cmc2_1$ $bn2_1$	$A2_1ma$ 2_1cn	$Bb2_1m$ $n2_1a$	$Bm2_1b$ $c2_1n$	$Ccm2_1$ $na2_1$	$A2_1am$ 2_1nb
$Ama2$ $nn2_1$	$Ama2$ $nn2_1$	$B2mb$ 2_1nn	$Cc2m$ $n2_1n$	$Am2a$ $n2_1n$	$Bbm2$ $nn2_1$	$C2cm$ 2_1nn
$C \frac{2}{m} \frac{2}{c} 2_1 \frac{2}{m}$	$Cmcm$ bnn	$Amma$ ncn	$Bbmm$ nna	$Bmmb$ cnn	$CCmm$ nan	$Amam$ nnb

de un elemento de simetría en ciertas direcciones, sin embargo en el símbolo del grupo de extinción sólo se coloca uno por dirección; los símbolos de los elementos de simetría presentes pero no tomados en cuenta en el símbolo de extinción se muestran en la tabla N° XXVII bajo el símbolo de extinción correspondiente. La conclusión 48 no permite la existencia de planos de deslizamiento con traslaciones $b/2$ ó $c/2$ según la asignación hecha en este trabajo de los vectores unidad a los ejes cristalográficos encontrados experimentalmente; ésta restricción de manera más general (para toda posible asignación de vectores unidad a los ejes cristalográficos) significa que existe sólo un plano de deslizamiento con traslación igual a un medio de una de las aristas de la celda unidad. Este razonamiento nos permite desechar, de entre los símbolos de extinción de la tabla XXVII, aquellos que en forma explícita ó implícita representan más de un plano de deslizamiento con traslación igual a un medio de una arista de la celda unidad; restando como posibles símbolos de extinción del mineral aquí estudiado, sólo seis. Esto es la

Conclusión 54: La existencia, demostrada experimentalmente (conclusión 48), de un solo plano de deslizamiento con traslación igual a un medio de una arista de la celda unidad, permite afirmar que el mineral estudiado

posee un símbolo de extinción que es uno de entre los siguientes seis:

Ama2,	B2mb,	Cc2m
Am2a,	Bbm2,	C2cm

Pero todos los símbolos de extinción de la conclusión anterior son equivalentes, excepto por una asignación diferente de vectores unidad a los ejes cristalográficos, y el símbolo completo estándar de extinción es (ver la tabla XXVII):

Ama2
nn2₁

Por lo que podemos emitir la

Conclusión 55: El símbolo completo de extinción del cristal de interés es:

Ama2
nn2₁

Notemos que, según la conclusión 52, el símbolo de extinción encontrado experimentalmente con la asignación de vectores unidad a ejes cristalográficos efectuada a lo largo de este trabajo, es: A. a., el cual concuerda en el orden de los símbolos que lo forman con el símbolo de extinción encontrado en la conclusión 55. Esto permite obtener la

Conclusión 56: La asignación, hecha a lo largo de este trabajo, de vectores unidad a los tres ejes cristalográficos encontrados experimentalmente, coincide con la asignación aceptada internacionalmente.

A partir del símbolo de extinción encontrado y expuesto en la conclusión 55, y del símbolo de Laue que es conocido (mmm: ya que el sistema es el ortorrómbico según la conclusión 30), podemos constituir el símbolo de difracción:

Conclusión 57: El símbolo de difracción del cristal estudiado, uniendo los símbolos de Laue y de extinción encontrados, es:

mmm Ama2.

nn₂₁

Tal símbolo de difracción nos permite inmediatamente asegurar el grupo espacial de simetrías al cual pertenece la red cristalina estudiada:

Conclusión 58: La red cristalina del mineral estudiado posee elementos de simetría que constituyen el siguiente grupo espacial:

Ama2

C₂¹⁶ (Schoenflies)

Este grupo espacial, contiene la información necesaria para decidir de entre los tres grupos puntuales mencionados en la conclusión 21, a cuál de ellos pertenece el cristal:

Conclusión 59: La red cristalina del mineral estudiado posee un conjunto de elementos de simetría, pertenecientes al grupo espacial Ama2, que macroscópicamente dan lugar a un nuevo conjunto de elementos de simetría que constituyen el grupo puntual:

mm2

VI. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo pueden clasificarse en tres grupos: espectrométricos, difractométricos y cristalográficos; cada uno de los cuales se presenta a continuación.

A) Resultados Espectrométricos.

Se han determinado, por fluorescencia de rayos X, las composiciones químicas semicuantitativas (atendiendo a los elementos químicos con N° atómico mayor que 10) tanto de las diversas secciones de la matriz mineral Villa Aldama (llamadas blanco rosado, amarillo, rojo claro y rojo oscuro) como del interior de las formas con hábitos bipiramidales rómbicos, que se encuentran incrustadas en la matriz mineral mencionada. El análisis comparativo de los datos obtenidos (mostrado en la tabla IX, del capítulo IV) arroja los resultados expuestos en la tabla X del capítulo IV, la cual se reproduce en esta sección como la tabla XXV.

B) Resultados Difractográfico.

Se han identificado, por difracción de rayos X (utilizando los métodos de Debije-Scherrer, de Gandolfi, y por difractómetro de polvos), las fases

TABLA XXV

ANALISIS CUALITATIVO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

REGION MINERAL	ELEMENTOS PRESENTES								
	Fe	As	Sr	Mo	Ca	Si	Cl	S	P
Blanco Rosado	✓✓	✓✓				✓✓✓✓	✓✓	✓	✓
Amarillo	✓✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓
Rojo Claro	✓✓	✓✓✓✓		✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓	✓
Rojo Oscuro	✓✓✓	✓✓✓✓		✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓	✓
Polvo Octaedros	✓✓✓	✓✓✓✓		✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓	✓

Nomenclatura: ✓✓✓✓ Predominante

✓✓✓ Mucho

✓✓ Poco

✓ Trazas

cristalinas presentes en las diversas secciones de la matriz mineral Villa Aldama; así como en el interior de las formaciones cristalinas como hábitos bipiramidales r6mbicos.

En la muestra mineral "blanco rosado" se identificaron plenamente (ver la tabla II del capitulo III) en, orden de importancia, las fases: cuarzo (SiO_2) y Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); adem6s existe otro compuesto no identificable debido a su baja concentraci6n.

En la muestra mineral "amarilla" se identificaron plenamente (ver la tabla III del Cap. III), en orden de importancia, las fases: natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), cuarzo (SiO_2) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); no detectando otra fase qu6mica adem6s de las mencionadas.

En las muestras minerales "rojo claro" y "rojo oscuro" (ver las tablas IV y V del Cap. III) se identifica como fase predominante al cuarzo (SiO_2) y a la hematita como fase secundaria en el caso de "rojo claro". Adem6s, en 6stas 2 muestras se presenta un conjunto de 24 se6ales de difracci6n no reportadas en los est6ndares internacionales JC PDS hasta el a6o de 1981, por lo que muy probablemente exista

una fase cristalina en estas dos muestras que no ha sido estudiada cristalográficamente. Tal fase fue llamada "fase X" en este trabajo y surge como fase secundaria en "rojo claro" y como fase terciaria en "rojo oscuro".

En el interior de las formaciones cristalinas con hábitos bipiramidales rómicos se identifica plenamente como fase secundaria al cuarzo (SiO_2) y como fase terciaria a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La fase química cristalina primaria, es decir, de mayor abundancia, se hizo evidente con un conjunto de 33 señales de difracción no asignables por el método Hanawalt a ninguna de las fases cristalinas conocidas hasta 1981, según los patrones internacionales JCPDS. De las 33 señales de difracción observables, las 24 de mayor distancia interplanar se presentaron también como provenientes de una fase desconocida (fase X) en las muestras "rojo claro" y "rojo oscuro", aunque como fase terciaria y secundaria, respectivamente. Así, se encontró, como constituyente principal del interior de las formaciones bipiramidales rómicos, una fase cristalina posiblemente nueva, es decir, probablemente no estudiada hasta la fecha del inicio de este trabajo. Sobre tal fase se hizo la investigación cristalográfica cuyas conclusiones se dan a continuación.

C) Resultados Cristalográficos.

Se encontró por medio de equisgrafías tipo Laue que los cuerpos cristalinos con hábitos bipiramidales rómbicos no son monocristalinos, pero que sin embargo, la materia en su interior está constituida por miles de placas monocristalinas. Por medio de equisgrafías tipo Gandolfi se hizo evidente que la fase química de tales placas monocristalinas coincide con la fase X encontrada en los análisis difracción tométricos. El trabajo cristalográfico de monocristal aquí presentado se desarrolló, sobre tales placas monocristalinas, por medio de equisgrafías de los siguientes tipos: de Laue, de Giro total, de Oscilación, de Weissenberg nivel cero y de Weissenberg nivel uno. Los resultados son los siguientes:

- 1) Longitudes de las aristas de las celdas unidad directa y recíproca (según las conclusiones 18, 33 y 34):

$$\begin{aligned}
 a_o &= 12.01 \pm 0.09 & \text{Å} \\
 b_o &= 16.315 \pm 0.030 & \text{Å} \\
 c_o &= 7.380 \pm 0.007 & \text{Å} \\
 a_o^* &= 0.1284 \pm 0.011 & \text{RLU} \\
 b_o^* &= 0.0945 \pm 0.00023 & \text{RLU} \\
 c_o^* &= 0.2089 \pm 0.00024 & \text{RLU}
 \end{aligned}$$

- 2) Magnitudes de los parámetros angulares de las celdas unidad directa y recíproca (según las conclusiones 10, 11 y 28):

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \pm 1^\circ$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ \pm 1^\circ$$

- 3) Sistema cristalino (según las conclusiones 20 y 30):

ortorrómbico

- 4) Volúmenes de las celdas unidad directa y recíproca (según la conclusión 36):

$$V = 1446 \pm 15 \text{ \AA}^3$$

$$V^* = (2.53 \times 10^{-3}) \pm (3 \times 10^{-5}) \text{ RLU}^3$$

- 5) Masa dentro de la celda unidad directa (según la conclusión 37):

$$M = 3476 \pm 416 \text{ UMA}$$

ya que la densidad picnométrica es de:

$$4.0 \pm 0.4 \text{ gr/cm}^3$$

- 6) Tipo de red de Bravais (según la conclusión 45):

Centrada en la cara A

ya que en las reflexiones generales (HKL), todas las presentes tienen $K + L = 2n$

- 7) Masa por módulo mínimo material o molécula:

$$m = 1738 \pm 208 \text{ UMA}$$

ya que hay 2 módulos mínimos materiales dentro de una celda unidad.

- 8) Grupo tridimensional de Laue (según la conclusión 21):

$$m \ m \ m$$

- 9) Símbolo de extinción (según la conclusión 55)

$$A \ m \ a \ 2$$

$$n \ n \ 2_1$$

ya que:

en las reflexiones (HKO) todas las presentes tienen $H=2n$, implicando la existencia de un plano de deslizamiento con traslación $a/2$ (conclusión 46); en las reflexiones (HKO) algunas tienen $H + K \neq 4n$, implicando la no existencia de planos de deslizamiento con traslación $\frac{a}{4} \pm \frac{b}{4}$ (conclusión 47); en las reflexiones (OKL) algunas tienen K y/o $L=2n+1$, implicando la no existencia de planos de deslizamiento con traslaciones $b/2$ y $c/2$ (conclusión 48); en las reflexiones (OKL) algunas tienen $K + L \neq 4n$, implicando la no

existencia de planos de deslizamiento con traslación $b/4 \pm c/4$ (conclusión 49); en las reflexiones (HKO) algunas tienen $H+L \neq 4n$, implicando la no existencia de planos de deslizamiento con traslación $c/4 \pm a/4$ (conclusión 50).

- 10) Símbolo de difracción (según la conclusión 57):

$m m m A m a 2$

- 11) Grupo espacial (según la conclusión 58):

$A m a 2$

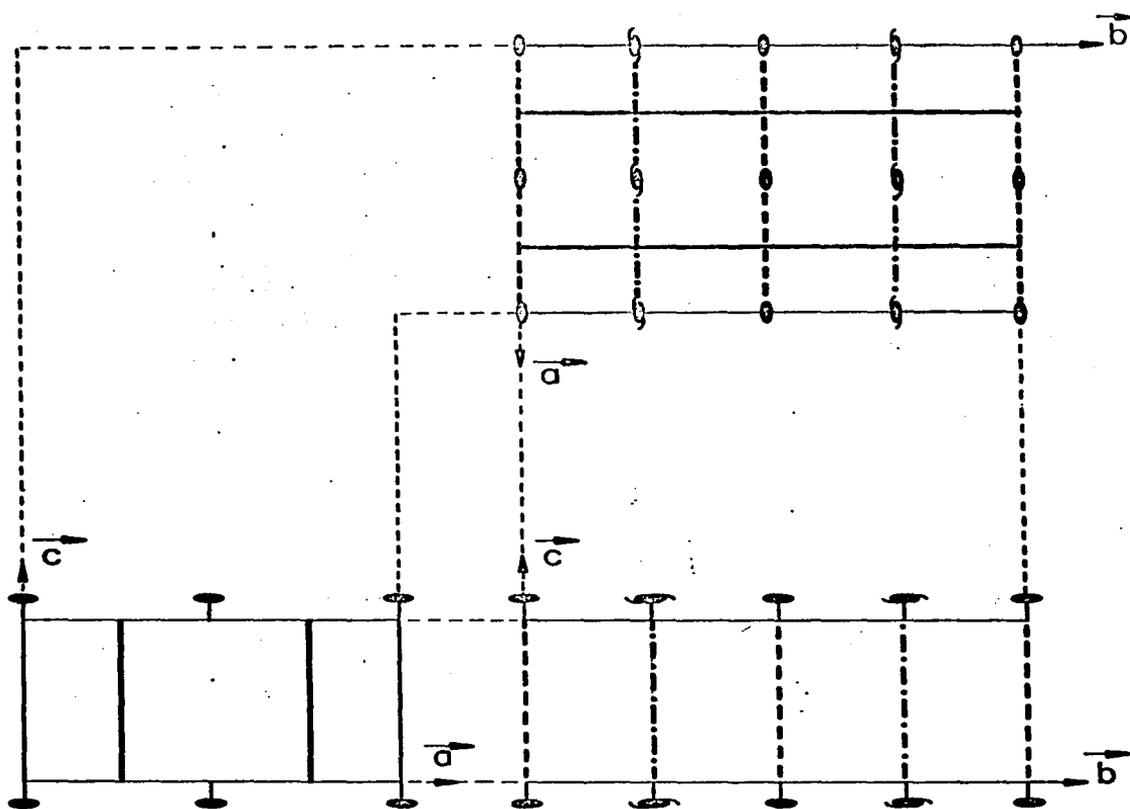
C_{2v}^{16} (Schoenflies).

Los elementos de simetría de este grupo espacial son mostrados en las figuras 22 y 23.

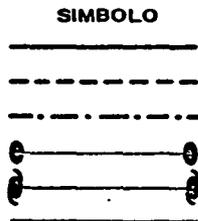
- 12) Grupo puntual (según la conclusión 59):

$m m 2$

los elementos de simetría de este grupo puntual se muestran en la figura 24.

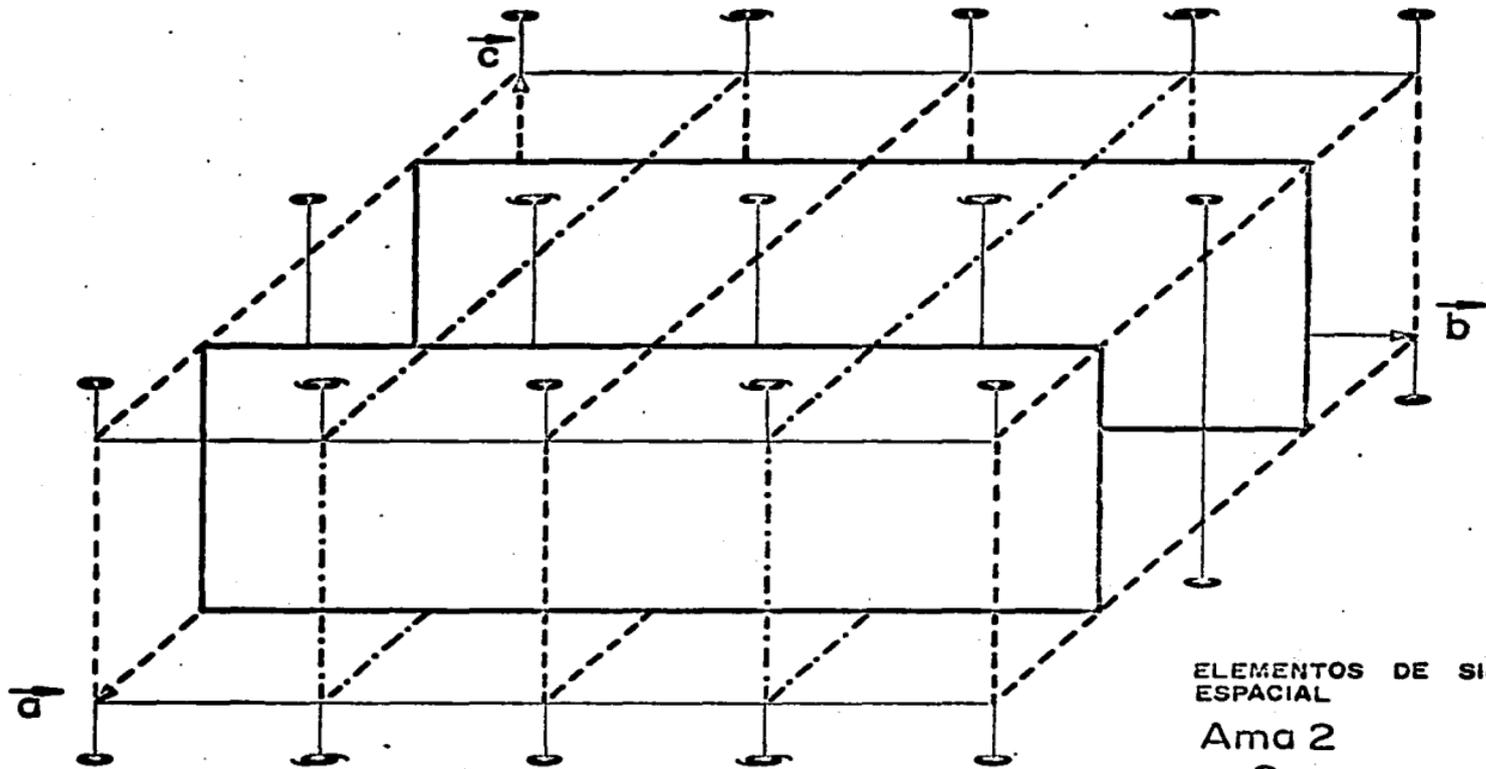


NOMENCLATURA



ELEMENTO DE SIMETRIA
 PLANO DE REFLEXION (m)
 PLANO DE DESLIZAMIENTO ($a/2$)
 PLANO DE DESLIZAMIENTO ($a/2+c/2$)
 EJE DE GIRO (2)
 EJE HELICOIDAL (2₁)
 ARISTA DE LA CELDA UNIDA

FIGURA N°22

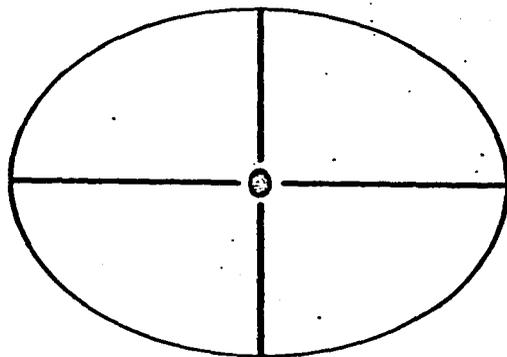
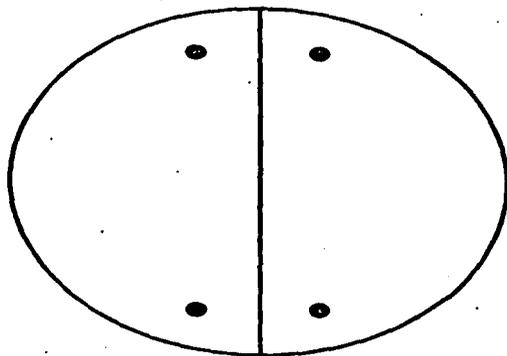


ELEMENTOS DE SIMETRIA DEL GRUPO
ESPACIAL

Ama 2

nn2₁

FIGURA Nº 23



GRUPO PUNTUAL TRIDIMENSIONAL
mm2

FIGURA N° 24

VII. BIBLIOGRAFIA

- 1.- G.L. Clark
"Applied X-Rays"
Mc. Graw Hill Book Co., London, (1940)
- 2.- B.C. Warren, Jour. of Appl. Phys. 8, 645 (1937)
- 3.- Bernal J.D. "The Structure of Liquids"
Sc. Am. Agosto 1960, pag. 125
- 4.- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
"Selected Powder Diffraction Data for Minerals.
Search Manual"
First Edition
- 5.- International Tables for X-ray Crystallography.
Kynoch Press, England (1952)
- 6.- F.H. Herbstein, Acta Cryst., 16, 255 (1963)
- 7.- G.H. Stout and L.H. Jensen
"X-Ray Structure Determination"
Collier Macmillan Publishers, London (1968)
- 8.- I. Garaycochea and H. Cid-Dresdener,
Acta Cryst., 14, 200 (1961)
- 9.- P.T. Davies, Acta Cryst., 14, 1295 (1961)
- 10.- N.F.M. Henry, H. Lipson and W.A. Wooster
"The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs"
Machmillan adn Co. Limited, London (1951)
- 11.- M.J. Buerger
"X-Ray Crystallography"
John Wiley & Sons, Inc., London (1949)
- 12.- A. Guinier
"X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals,
and Amorphous Bodies"
W.H. Freeman & Co. London (1963)

- 13.- B.D. Cullity
"Elements of X-ray Diffraction"
2a. Edición
Addison Wesley Publishing Co., Inc. (1978)
- 14.- M.J. Buerger
"Elementary Crystallography"
John Wiley and Sons, Inc., New York (1956)
- 15.- J.W. Jeffery
"Methods in X-ray Crystallography"
Academic Press, London (1971)
- 16.- A.F. Peerdeman and J.M. Bijvoet
Acta Cryst., 9, 1012 (1956)
- 17.- E.P. Bertin
"Principles and Practice of X-Ray Spectrometric
Analysis"
Plenum Press, New York (1970)
- 18.- J.L. Amorós, M.J. Buerger and M. Canut de Amorós
"The Laue Method"
Academic Press, New York (1975)
- 19.- H.S. Peiser, H.P. Rooksby and A.J.C. Wilson
"X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials"
Reinhold Publishing Corporation, New York (1960)
- 20.- F.J. Fabregat Guinchart
"Estructura de la Anapaita"
Tesis Doctoral
Universidad de Barcelona, 1948
- 21.- E.S. Dana
"A Textbook of Mineralogy"
John-Wiley and Sons, New York (1932)
- 22.- M.J. Buerger
"Crystal-Structure Analysis"
John Wiley and Sons, New York (1967)

- 23.- M.J. Buerger
"The Photography of the Reciprocal Lattice"
American Society for X-Ray and Electron
Diffraction (1944)
- 24.- M.M. Woolfson
"An Introduction to X-Ray Crystallography"
University Press, Cambridge (1970)