

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

IDENTIFICACION Y CLASIFICACION DE ARCILLAS

POR DIFRACCION DE RAYOS X

ALFREDO LOPEZ GIL

INGENIERO QUIMICO

1977



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.

Tesis 1977
no. M-~~236~~ 298
FECHA _____
REC. _____
• _____



	PRESIDENTE	CARLOS KOBEH H.
Jurado asignado	V O C A L	FRANCISCO FERNANDEZ N.
originalmente	SECRETARIO	CARLOS ROMO M.
según el tema	1er. SUPLENTE	JORGE A. CAMPOS R.
	2do. SUPLENTE	PEDRO VILLANUEVA G.

Sitio de desarrollo del tema: DIRECCION GENERAL DE ESTUDIOS
DEL TERRITORIO NACIONAL

Sustentante: ALFREDO LOPEZ GIL

Asesor del tema: CARLOS ROMO MEDRANO

A MIS PADRES

MARTIN LOPEZ ASTUDILLO

MIRZA ELDA GIL DE LOPEZ

INDICE

CAPITULO I	INTRODUCCION
CAPITULO II	GENERALIDADES
	CRISTALOGRAFIA
	ARCILLAS
CAPITULO III	DESCRIPCION Y OPERACION DEL EQUIPO DE
	RAYOS X
	TRATAMIENTO DE ARCILLAS
	IDENTIFICACION DE ARCILLAS
CAPITULO IV	GRAFICAS Y RESULTADOS
CAPITULO V	CONCLUSIONES
CAPITULO VI	BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

El objetivo de éste trabajo es la identificación de arcillas por medio de la difracción de los rayos X.

La identificación de arcillas es uno de los factores de mayor importancia para la clasificación y el uso de los suelos, esto se debe, a que las propiedades físicas y químicas de éstos se encuentran controladas por los minerales que estén presentes y en especial por la fracción arcillosa presente.

CAPITULO II

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Wilhelm K. Roentgen en 1895 y los llamó así debido a que su naturaleza era desconocida en ese tiempo. Estos rayos eran distintos a la luz ordinaria, viajaban en línea recta, afectaban a las placas fotográficas igual que la luz y eran mucho más penetrantes que ésta.

Estos rayos X los descubrió en la pared de un tubo de rayos catódicos, que además de fluorescer emitía estos rayos invisibles.

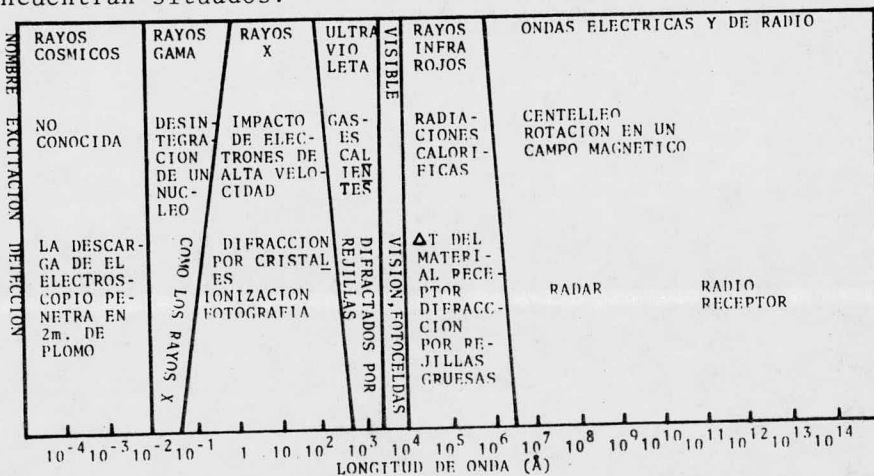
Los científicos de ese tiempo trataron de encontrar aplicaciones prácticas a estos, pero no fué sino hasta 1912 cuando su naturaleza exacta fué conocida, también en este año, la difracción de los rayos X por cristales fué descubierta.

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el Angstrom (\AA) = 10^{-8} cm. La longitud de onda de estos se encuentra en el intervalo de 0.1 a 100 \AA mientras que la

longitud de onda de la luz visible es del orden de 6000 \AA

En la mitad de la gama de los rayos X se tiene la longitud de onda de 1 \AA la cual es de la misma magnitud que la distancia intermolecular de un sólido y también que el diámetro molecular de un gas.

Los rayos X en el espectro de radiación electromagnética se encuentran situados:



Se han descubierto tres grandes ramas para el uso de esta radiación, la primera y más antigua de estas es la radiografía de rayos X la cual se basa en el hecho de que la absorción relativa de rayos X por la materia es una función del número atómico promedio y de la densidad de la substancia en cuestión. De esta técnica se han derivado todos los ---

los métodos de diagnóstico tanto médicos como industriales.

L Von Laue en 1913 sentó los principios de la segunda técnica al confirmar el carácter de onda por medio de experimentos de difracción en un cristal simple. De estos experimentos se desarrollo la cristalografía por rayos X en donde, la difracción de polvos por rayos X es una parte importante. La tercera técnica es la espectrometría de fluorescencia de rayos X, la cual está basada en el principio de que los espectros característicos de los rayos X son excitados cuando se hace incidir un haz de rayos X de longitud de onda corta sobre un espécimen. La intensidad de el haz de rayos X fluorescente que se produce es menor que la intensidad de un haz de rayos X obtenido por excitación directa por medio de un haz de electrones.

La concentración más baja que se puede detectar de un elemento en un espécimen depende de la proporción que se tenga entre la intensidad que produce dicho elemento y la transparencia de las líneas espectrales. J

Otra aplicación de los rayos X es en la microradiografía en

donde se emplean las diferentes fuerzas absorbentes de los elementos sobre un haz de rayos X, esto hace posible que las estructuras gruesas de diferentes clases de materiales pequeños sean analizados con un gran aumento. En una película colocada atrás del espécimen, las posiciones aparecen bien definidas donde existen elementos que absorben fuertemente a los rayos X y zonas oscuras en donde hay elementos que no absorben a los rayos X.

Se emplean también en radiología donde a organismos vivos se les aplican dosis letales ó subletales de rayos X para eliminar determinadas células ó producir efectos mutantes.

PRODUCCION DE RAYOS X

Los rayos X son producidos cuando un electrón desplazandose a gran velocidad choca con la materia. Son el resultado de dos tipos de interacción de los electrones con el foco de emisión (materia). Un electrón de alta velocidad puede golpear y desplazar a un electrón que esté encerrado y ligado cerca del núcleo y de éste modo ionizar al átomo. Cuando el interior de un átomo ha sido bombardeado y por lo tanto --

ionizado, de ésta forma, un electrón exterior puede caer dentro del lugar vacante dando por resultado la emisión de los rayos X característicos del átomo que se trate.

Tal producción de rayos X es un proceso de cuantización similar al origen del espectro óptico.

Los fundamentos de ésta teoría fueron propuestos originalmente por Kossel, basandose en la teoría atómica de Bohr y Moseley's y haciendo mediciones del espectro de rayos X.

Un electrón de alta velocidad puede ser retardado por otro proceso: En lugar de hacerlo chocar con un electrón interior del átomo, se hace pasar a través de un campo eléctrico cerca del núcleo de éste; esto también es un proceso de cuantización. La disminución de energía ΔE del electrón aparece como un fotón de rayos X de frecuencia ν dada por la ecuación:

$$h\nu = \Delta E$$

$$\text{Si } \nu = C/\lambda$$

$$E = hc/\lambda$$

$$E = 6.624 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 10^{-10}$$

$$E = 2 \times 10^{-15} \text{ joules}$$

$$\text{Si } 1 \text{ ev} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

$$E = 2 \times 10^{-15} / 1.6 \times 10^{-19} = 12400 \text{ ev}$$

$$\text{De aqu\u00ed } E = 12.4 / \lambda$$

donde: h = constante de Planck

C = velocidad de la luz

λ = longitud de onda dada en \AA

E est\u00e1 dada en Kev

por lo que: $\text{kev} / \text{\AA}$ es la energ\u00eda equivalente de un fot\u00f3n de un \AA .

En t\u00e9rminos de energ\u00eda, la regi\u00f3n de los rayos X cubre el intervalo aproximado de 0.1 a 100 kev.

Como un ejemplo se tiene la $K\alpha$ del cobre que tiene una energ\u00eda de 8.05 Kev que corresponde a una longitud de onda de $12.4 / 8.05 = 1.54 \text{\AA}$.

RADIACION CONTINUA

Esta radiaci\u00f3n es producida por la desaceleraci\u00f3n de los electrones excitados debido a la interacci\u00f3n con los electrones que chocan y los del elemento que act\u00faa como foco de

emisión.

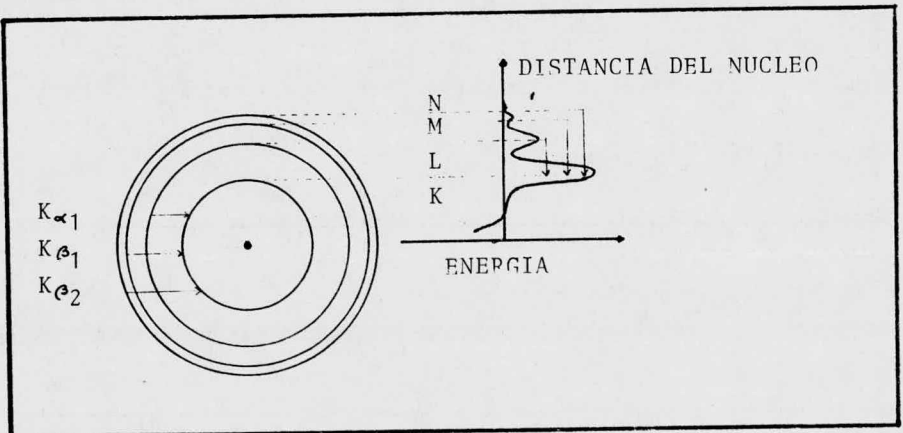
La distribución de energía del continuo se puede estudiar midiendo la intensidad de los rayos X a diferentes longitudes de onda.

Los límites de longitud de onda de la radiación y la distribución de intensidad son determinadas por la magnitud del voltaje aplicado.

RADIACION CARACTERISTICA

Es producida por el rearrreglo de los orbitales de los electrones del foco de emisión que sigue a la expulsión de uno ó más electrones en el proceso de excitación.

En la figura se pueden observar las transiciones más importantes que pueden ocurrir dentro de los orbitales.

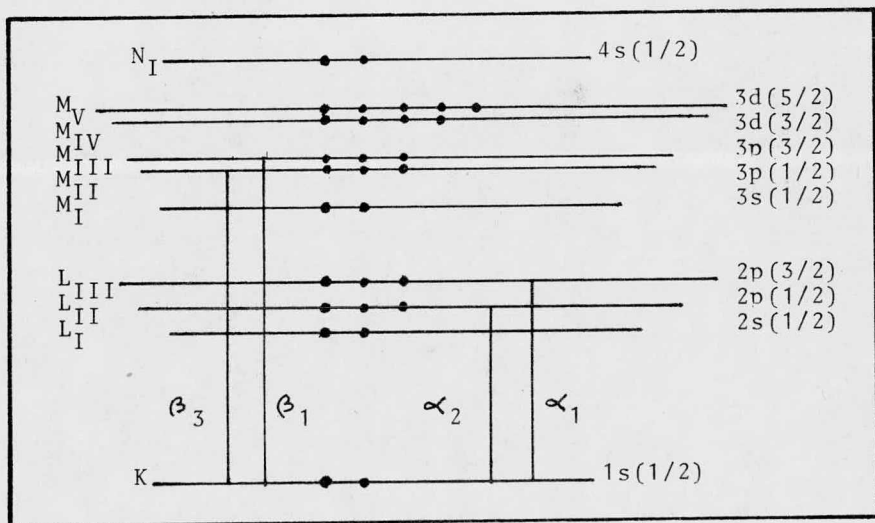


El lugar final de reposo del electrón transferido determina el tipo de radiación, por ejemplo K, L, M, etc. De éste modo la expulsión de un electrón K deja al átomo en un estado altamente energético K. La transferencia de un electrón de la capa l reduce el estado de energía de K a L y el exceso de energía (K L) es emitido como rayos X, en éste caso radiación K. Obviamente se tiene un gran número de posibilidades para las transiciones de electrones, particularmente cuando se consideran los estados cuantizados que cada electrón puede tener. Debido a esto, la complejidad del espectro de los rayos X no es muy grande y solo tres reglas de selección cubren las transiciones permitidas: $\Delta n = 1, \Delta l = 1, \Delta j = 0$ ó 1 donde n es el número cuántico, l el número cuántico angular, j el vector suma de el angular y el número cuántico spin S. Los grupos de transición K, L_I, L_{II}, etc. son solo combinaciones de los numeros cuánticos L y J.

En la figura se puede ver la transición para el espectro K del cobre y también los grupos de numeros cuánticos y de transición. Se puede observar que el espectro K del cobre

consiste simplemente de dos líneas α que empiezan de las -
transiciones $2P \rightarrow 1S$ y dos líneas β que empiezan de las -
transiciones $3P \rightarrow 1S$.

En el caso de los dos pares, la diferencia entre las líneas
de cada uno de estos, solo es el número cuántico spin y la
diferencia de energía relativa es muy pequeña. Esto puede
ser solo la separación parcial de dos longitudes de onda
por el difractor.



Se puede observar que el cobre no tiene electrones en el
nivel $4P$, la transición $4P \rightarrow 1S$ (β_2) no aparece.

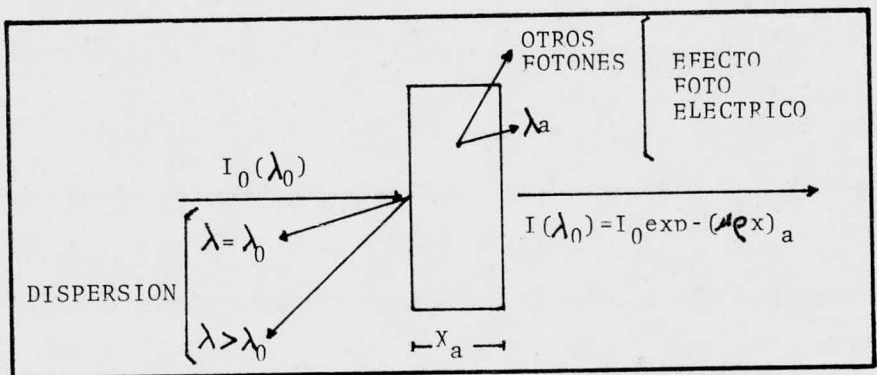
En el caso de elementos con números atómicos altos como el
molibdeno (42) y plata (47) la línea β_2 está presente.

Las intensidades relativas de las longitudes de onda características están determinadas por las probabilidades de transición, esto se pone de manifiesto en las capas K en donde un electrón perdido representa una energía mayor que en el caso de una capa L.

A mayor diferencia de energía la probabilidad de transición es menor y la línea resultante es de menor intensidad, debido a esto la intensidad de $K\alpha_1 / K\alpha_2 > K\alpha_1 / K\alpha_2$.

ABSORCION DE RAYOS X

Cuando un haz de rayos X choca con una sustancia opaca, pueden ocurrir diferentes procesos, como se muestra en la figura. En éste ejemplo, un haz de radiación monocromática de longitud de onda λ_0 y de intensidad I_0 se hace incidir sobre el material opaco de espesor X_a y densidad ρ_a .



ABSORCION

Experimentalmente se ha demostrado que la disminución fraccional en la intensidad I de un haz de rayos X que pasa a través de una substancia homogénea es proporcional a la distancia atravesada X . En forma diferencial:

$$- dI / I = \mu dx$$

donde μ es la constante proporcional llamada coeficiente de absorción linear y es función de la substancia, su densidad y la longitud de onda de los rayos X .

Integrando la ecuación:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

donde I_0 es la intensidad del haz de rayos X que incide y I_x es la intensidad del haz transmitido después de pasar a través de un espesor x .

El coeficiente de absorción linear es proporcional a la densidad y debido a esto, la cantidad μ/ρ es una constante de el material e independiente de su estado físico (gas, líquido ó sólido).

EFFECTO FOTOELECTRICO

Aparentemente una intensidad igual a $I_0 - I$ se ha perdido, y la mayoría de ésta pérdida se debe a la absorción fotoeléctrica explicada anteriormente. La absorción fotoeléctrica denominada con la letra τ puede suceder en cualquier nivel de energía del átomo, y la absorción fotoeléctrica total se puede determinar por la suma de las absorciones individuales:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_K + (\tau_{\text{LI}} + \tau_{\text{LII}} + \tau_{\text{LIII}}) + (\tau_{\text{MI}} + \dots + \tau_{\text{MV}}) + \tau_N$$

donde τ_N representa el nivel exterior que contiene electrones en el átomo. Esto aparentemente sería una producción de radiación debida a transiciones de electrones, seguida de la expulsión de sus orbitales de aquellos electrones que tengan una longitud de onda mayor que λ_0 . No toda la radiación que se produce pueden ser rayos X, por lo que éste efecto puede aumentar la radiación (λ_0) de el material.

DISPERSION

Esta se produce cuando un fotón de rayos X choca con uno de los electrones del material absorbente. Cuando ésta colisión es elástica, es decir, que no se tenga pérdida de energía, ésta dispersión se denomina coherente, debido a que no hay

cambio en la energía. Esta dispersión coherente de radiación tendrá la misma longitud de onda que el haz incidente. La difracción es solo un caso especial de dispersión coherente.

Puede suceder también que el fotón de rayos X pierda una parte de su energía en la colisión cuando el electrón esté ligado débilmente, en éste caso la dispersión se denomina incoherente ó dispersión de Compton, y la longitud de onda de ésta es mayor que λ_0 .

La dispersión total está compuesta por la suma de las dos dispersiones:

$$\sigma = (Zf)^2 + Z(1 - f^2)$$

donde f es el factor de estructura electrónica.

Este es un proceso en el cual se tiene una transmisión de energía radiante de el haz primario a los haces dispersados originados en los átomos del material.

COEFICIENTE DE ABSORCION DE MASA

Está dado por el efecto fotoeléctrico, también denominado absorción real, y por la dispersión:

$$\mu/e = \bar{\sigma}/e + \sigma/e$$

donde: $\bar{\sigma}/e$ = coeficiente del efecto fotoeléctrico

σ/e = coeficiente de dispersión

El coeficiente de dispersión es pequeño para elementos posteriores al fierro ($z = 26$) y varía ligeramente con cambios en la longitud de onda ó el número atómico.

DIFRACCION

Un electrón que esté situado en un campo electromagnético alternante, oscilará con la misma frecuencia de éste.

Si se considera un haz de rayos X como una onda electromagnética viajando a través del espacio, es posible explicar la oscilación de todos los electrones que esten en su trayectoria y debido a esto, cada electrón puede ser considerado como un oscilador individual que emite radiación electromagnética de igual frecuencia que la radiación primaria. Estas ondas individuales combinadas dan la onda resultante de un átomo. La amplitud de ésta onda depende de el número de ondas individuales (electrones) y de sus diferencias de fase respectivas, estas a su vez dependen de las

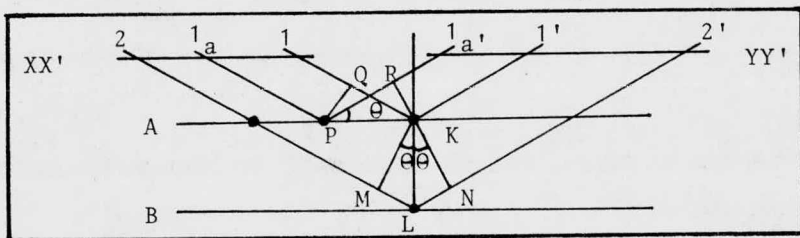
diferencias de longitud de trayectoria.

Estas diferencias de longitud de trayectoria surgen cuando se considera, como un cristal difracta a los rayos X.

En la figura se puede observar una sección de un cristal que tiene sus átomos arreglados en planos paralelos A, B, y C separados una distancia d . Considerando un haz perfectamente paralelo y monocromático de rayos X de longitud de onda λ que incida sobre el cristal con un ángulo θ ó ángulo de Bragg que se mide entre el haz incidente y el plano del cristal.

Un haz difractado puede ser definido como un haz compuesto de un gran número de rayos dispersados conjuntamente reforzados en otro.

De aquí, que la difracción sea considerada esencialmente un fenómeno de dispersión que no involucra una nueva clase de interacción entre átomos y rayos X.



Para las condiciones de la figura, el único haz difractado que se forma es el que hace un ángulo θ de reflexión igual al ángulo de incidencia.

Los rayos 1 y 1_a de el haz incidente chocan con los átomos P y K en el primer plano de átomos y son dispersados en todas direcciones. Cuando solo son dispersados en las direcciones $1'$ y $1'_a$ estos haces difractados están en fase y así pueden reforzarse en otro, esto se debe a la diferencia de longitud de trayectoria entre los frentes de onda xx' y yy' y es igual a:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$$

De igual forma los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en una dirección paralela a $1'$ están en fase sumandose al haz difractado.

Los rayos 1 y 2 están dispersados por los átomos K y L y la diferencia de trayectoria para los rayos $1K1'$ y $2L2'$ es:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta$$

Esto es también la diferencia de trayectoria para los rayos dispersados S y P debido a que en esa dirección no se tiene

diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por -
S y L ó P y K.

Los rayos dispersados 1' y 2' pueden estar completamente en fase si la diferencia de trayectoria es igual a un número entero n de longitudes de onda ó sí:

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

Esta relación fué propuesta por W. L. Bragg.

El orden de reflexión n puede tener cualquier valor integral constante , si el $\text{Sen } \theta$ no excede la unidad y si el número de longitud de onda es igual en la diferencia de trayectoria entre rayos dispersados por planos adyacentes.

De esto, para valores determinados de λ y d' puede haber diferentes ángulos de incidencia θ_1, θ_2 , etc. a los cuales puede ocurrir la difracción, correspondiendo a $n = 1, 2$, etc. donde $n = 1$ es una reflexión de primer orden, $n = 2$ una reflexión de segundo orden, etc.

Los rayos dispersados por todos los átomos de los planos - están en fase y reforzados en otro. En todas las demás direcciones, los haces dispersados no están en fase y anulan otro

rayo.

El haz difractado es más fuerte en comparación a la suma de todos los rayos dispersados en la misma dirección, esto se debe a el reforzamiento que tiene, pero es extremadamente débil comparado a el haz incidente debido a que los átomos del cristal solo dispersan una parte de la energía incidente.

A primera vista la difracción de rayos X y la reflexión por espejos de la luz visible es bastante similar, debido a que en los dos fenómenos el ángulo de incidencia es igual a el ángulo de reflexión, pero se tienen algunas diferencias como:

--La difracción de rayos X monocromáticos solo sucede en ángulos de incidencia particulares, que satisfagan la ley de Bragg, en cambio, la reflexión de la luz visible tiene lugar en cualquier ángulo de incidencia.

--El haz difractado por un cristal está constituido por los rayos dispersados por todos los átomos del cristal, los cuales están en la trayectoria del haz incidente, en cambio, la reflexión de la luz visible solo tiene lugar en una superficie delgada.

--La reflexión de la luz visible por un buen espejo es del 100%, en cambio, la intensidad de un haz de rayos X difractado es bastante pequeña comparada a la del haz incidente. La difracción básicamente es un fenómeno de dispersión influenciado por una gran cantidad de átomos colocados en forma de enrejado. Los rayos dispersados por estos tienen relaciones de fase definidas entre ellos, estas son:

La interferencia destructiva, que tiene lugar en casi todas las direcciones de la dispersión y la interferencia constructiva que tiene lugar en pocas direcciones, de ésta se forman los haces difractados. Estas se basan principalmente en un movimiento de onda que puede interferir (rayos X) y un conjunto de arreglos periódicos de centros dispersadores (átomos de un cristal).

CRISTALOGRAFIA

Todas las substancias están construidas por átomos individuales que tienen un grado de periodicidad y orden en su arreglo.

E. S. Dana dió una definición de un cristal desde un punto de vista morfológico:

" Un cristal es la forma poliédrica regular, limitada por caras lisas que adquiere un compuesto químico bajo la influencia de sus fuerzas interatómicas, cuando éste cambia en condiciones apropiadas del estado gaseoso ó líquido al sólido."

De ésta definición se puede concluir que un cristal es la forma de un sólido.

Una definición que complementa a la anterior fué propuesta por Antonoff:

" Un cristal es un cuerpo anisotrópico y homogéneo que tiene la forma de un poliedro."

Esta definición implica la variación interna de la estructura.

Con frecuencia, para su estudio, no se toma en cuenta la --

clase de átomos que componen el cristal ni tampoco el arreglo que tengan en el espacio, sino que se emplea un conjunto de puntos imaginarios los cuales tienen una relación fija a los átomos del cristal en el espacio y se pueden considerar como la estructura de éste.

Para definir éste conjunto de puntos se considera un espacio dividido por tres conjuntos de planos, paralelos y con una separación igual, ésta división de espacios produce un conjunto de celdas iguales en forma, tamaño y orientación.

Como todas las celdas son iguales, se escoge una como celda unitaria, que puede ser definida por tres vectores: a , b y c tomando como origen una esquina de ésta, estos vectores que definen a la celda son llamados ejes cristalográficos de la celda. Estas pueden ser definidas también por su longitud (a , b , c ,) ó por el ángulo (α , β , γ) entre los vectores.

Estas longitudes y ángulos son las constantes ó parámetros de estructura de la celda unitaria.

Los vectores no solo definen a la celda unitaria, sino también a el total de la estructura por medio de translaciones.

El arreglo de una estructura de puntos es completamente periódico en tres dimensiones, los puntos se repiten a intervalos regulares en cualquier línea de la estructura.

SISTEMAS CRISTALINOS

Si se divide el espacio en tres conjuntos de planos se pueden producir celdas unitarias de varias formas, dependiendo de el arreglo de los planos.

Si los planos en los tres conjuntos tienen un espacio igual y son perpendiculares entre ellos, la celda unitaria será cúbica. En éste caso los vectores a , b , c son iguales y forman ángulos rectos entre ellos ($a=b=c$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

De donde solo se pueden tener siete clases diferentes de celdas, proporcionando valores especiales a los ángulos y longitudes axiales, en donde se pueden incluir todas las estructuras posibles.

Estas corresponden a los siete sistemas cristalinos dentro de los cuales se pueden clasificar todos los cristales.

ELEMENTOS DE SIMETRIA

Se pueden obtener siete estructuras por medio de colocar --

puntos en las esquinas de las celdas unitarias de los sistemas cristalinos, esto dá lugar a que se tengan otros arreglos de puntos, los que complementan la explicación de las estructuras, teniendo cada punto condiciones iguales.

El cristalógrafo francés Bravais en 1848 demostró que solo existen catorce estructuras posibles, estas son llamadas estructuras de Bravais ó estructuras de puntos. Por ejemplo; si un punto se coloca en el centro de cada celda en una estructura cúbica, el nuevo orden de puntos también forma una estructura, de igual manera, otra estructura puede estar basada en una celda unitaria cúbica teniendo estructuras de puntos en cada esquina y en el centro de cada cara.

La más importante propiedad de los sistemas cristalinos son los llamados elementos de simetría. Un cubo puede ser rotado 90° en su eje x y ser indistinguible al cambiar de su posición original, en el caso de un romboedro esto es falso.

Existen cuatro formas de simetría de éste tipo, incluyendo la rotación, reflexión, inversión y rotación-inversión.

Una consecuencia importante de los elementos de simetría es

que la intensidad de difracción para determinados planos puede ser incrementada debido a los efectos de multiplicidad, estos se deben a que los cristales de alta simetría tienen diferentes orientaciones, por lo que un conjunto de planos determinado puede ser colocado en posiciones de reflexión. La suma de estos planos "múltiples" proporciona un incremento de la intensidad de difracción, lo que no sucede en un plano simple.

SISTEMA	EJES	ANGULOS	ESTRUCTURAS DE BRAVAIS
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo Centrado en una cara
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo
Ortorómbico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo Centrado en una cara Centrado en la base
Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	Simple
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Simple
Monoclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	Simple Centrado en la base
Triclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	Simple

ARCILLAS

En 1923 Hadding en Suecia y en 1924 Rinne en Alemania publicaron independientemente los primeros estudios de análisis de materiales arcillosos por difracción de rayos X.

Estos investigadores encontraron material cristalino en la fracción fina de una serie de arcillas y también que todo el grupo de especímenes estudiado parecía estar compuesto por el mismo grupo de minerales.

Posteriormente en 1937 Grim, Bray y Bradley encontraron la caolinita, montmorillonita, illita y otras micas que constituían en una forma básica a la fracción arcillosa del suelo. Hasta nuestros días, todavía se continúan haciendo investigaciones para tratar de explicar la formación de las arcillas.

Las arcillas son un material terroso, granular muy fino el cual al mezclarlo con agua tiene una gran plasticidad.

Las partículas de arcilla se pueden considerar de diferente magnitud, de acuerdo al estudio que se realice del suelo; dos micras (μ) es el límite máximo para las partículas de

arcilla.

En los suelos, las arcillas son el producto de diversos procesos de alteración de minerales primarios que se encuentran en el material parental; estas alteraciones pueden ser: el clima, la topografía, la vegetación, el tiempo, el cambio de temperatura, la humedad relativa y los procesos de oxidación - reducción.

Las arcillas se forman a consecuencia de un hidrólisis que produce la descomposición del mineral dando elementos menores que frecuentemente son solubles, una parte de estos son lixiviados y desaparecen, la otra parte se puede cristalizar directa ó indirectamente por medio de una fase amorfa.

Se pueden formar a partir de la transformación de un mineral que haya dado lugar a un compuesto nuevo que por lo general, tiene la misma estructura cristalina, la cual se puede modificar cuando hay variaciones en el clima, drenaje, PH y lixiviación.

Existen dos tipos de hidrólisis: neutra, en donde se tiene

la acumulación de óxidos de fierro y aluminio como residuo después que el silicio y las bases han sido lixiviadas; y la hidrólisis ácida en la cual el aluminio se lixivia más rápido que los demás elementos liberados.

Los análisis químicos de las arcillas demuestran que están compuestas básicamente por aluminio, silicatos de sodio, potasio, calcio, etc. y agua y frecuentemente con cantidades apreciables de fierro y sustancias alcalinas.

Se tienen tres tipos básicos de arcillas:

- a) Caolinita
- b) Montmorillonita
- c) Illita

El núcleo principal de estos tres tipos de arcilla es la Gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS

La estructura de las arcillas ha sido estudiada en detalle por varios investigadores, basándose en las generalizaciones de Pauling para la estructura de las micas y capas de minerales.

CAOLINITA

Su estructura fué propuesta por Pauling y estudiada en detalle por Gruner.

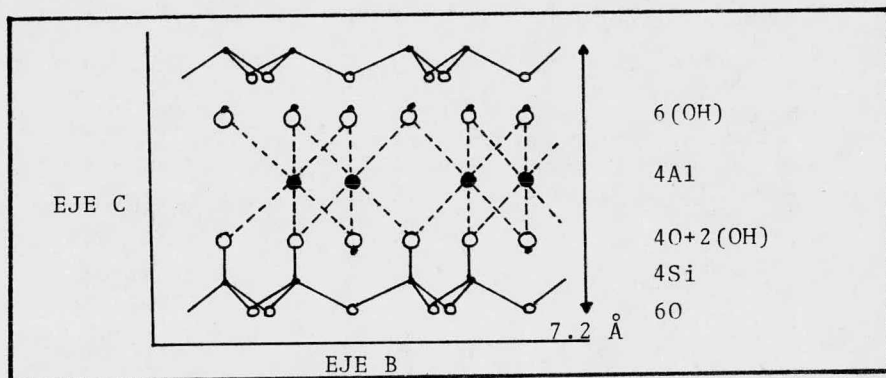
Está compuesta por una lámina de tetraedros de silicio y una lámina octaedral de aluminio, estas dos láminas están combinadas por medio de "picos" formando una lámina común. Todos los picos del tetraedro de silicio están dirigidos en la misma dirección y son propicios para la formación de la lámina común. En ésta lámina de los grupos tetra y octaedrales, dos tercios de los átomos están compartidos por el silicio y el aluminio, por lo que, se tiene un cambio de un radical oxhidrilo por un oxígeno.

Solo dos tercios de las posibles posiciones para el aluminio en la capa octaédrica están llenas, por lo tanto, solo se tienen tres planos posibles llenos regularmente con aluminio de ésta capa.

Los átomos de aluminio están separados en la parte superior e inferior por radicales oxhidrilo, de lo cual, se tiene una distribución hexagonal en un plano y en el centro de

una capa octaedral.

Este tipo de arcillas se denomina 1:1 ya que su estructura es una capa de silicio unida a una de aluminio por medio de iones de oxígeno.



Su composición teórica expresada en porcentaje de óxidos es:

SiO_2 46.54 Al_2O_2 39.5 H_2O 13.96

Este grupo tiene por lo menos cinco variedades que poseen la misma composición general.

MONTMORILLONITA

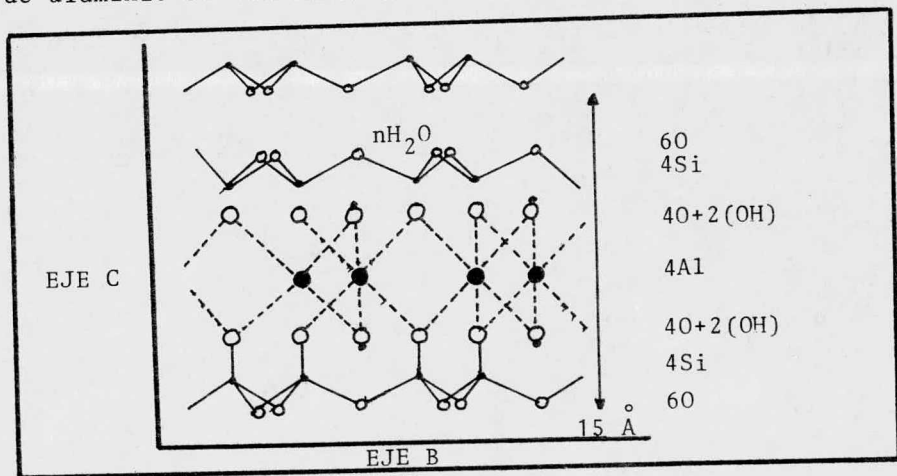
Los primeros estudios de su estructura fueron hechos por Hofmann, Endell y Wilm en 1933; los que fueron modificados posteriormente por Marshall y Hendricks.

La estructura de éste grupo de arcillas está compuesta por dos láminas tetraedrales de silicio con una capa octaedral

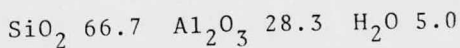
de aluminio en el centro; todos los picos de los tetraedros están en la misma dirección y dirigidos hacia el centro de la unidad.

Las láminas tetra y octaedrales están combinadas de tal forma que los picos de los tetraedros de cada lámina de silicio y los de la capa de radicales oxhidrilo de la lámina octaedral forman una lámina común; los átomos comunes a ambas capas, se cambian a oxígenos en lugar de oxhidrilos.

Este tipo de arcillas se denomina 2:1 debido a que una capa de aluminio se encuentra entre dos de silicio.



Su composición teórica sin compuestos entre capas es:



ILITA

Su estructura, composición y variaciones fueron estudiadas por Pauling, Hendricks y Jefferson.

Este grupo de arcillas está compuesto básicamente por dos láminas de tetraedros de silicio con una lámina octaedral central.

Los picos de los tetraedros de cada lámina de silicio están dirigidos hacia el centro de la unidad y combinados con la lámina octaedral en una capa simple con cambios adecuados de radicales oxhidrilo por iones oxígeno.

La unidad es la misma que la de la montmorillonita, excepto que algunos de los átomos de silicio están siempre reemplazados por átomos de aluminio y la diferencia resultante de carga está balanceada por iones de potasio; estos se encuentran entre las capas y su distancia aproximada es de 10 \AA .

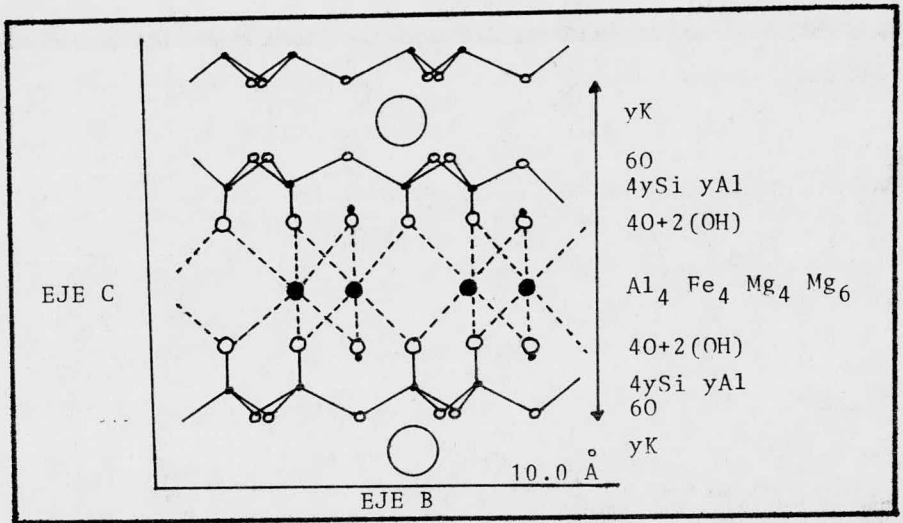
En éste grupo está la Muscovita, que solo tiene dos tercios de las posibles posiciones octaedrales ocupadas por átomos de aluminio.

También se encuentra en éste grupo la Biotita, que es una mica que tiene ocupadas por iones de Mg y/ó Fe en su mayo-

ría las posiciones octaedrales.

Su composición teórica expresada en porcentaje de óxidos es:

K_2O 11.8 SiO_2 45.2 Al_2O_3 38.5 H_2O 4.5



CAPITULO III

DESCRIPCION Y OPERACION DEL EQUIPO DE RAYOS X

El equipo de difracción de rayos X está constituido básicamente por:

- 1) Una fuente de poder, consistente en un tubo de rayos X y un generador de alto voltaje.
- 2) Un difractómetro.
- 3) Un sistema de detección y registro.

La función del generador y del tubo de rayos X es proveer una fuerza estable de radiación.

GENERADOR DE ALTO VOLTAJE

Este proporciona una corriente estabilizada mayor de 60 -- kilovoltios (Kv), 80 miliamperes (mA) y 3000 watts (W) a un tubo de rayos X.

TUBO DE RAYOS X

Generalmente se usa un tubo con ánodo de cobre para la difracción, de cuatro ventanas y con un sistema de enfriamiento de agua para evitar que, en la producción de los rayos X el calor desprendido funda el tubo.

Se tienen varios tipos de tubos con diferentes ánodos que poseen características determinadas para el estudio que se desee efectuar; los de mayor aplicación son:

1) Anodo de cobre.- Tubo standard para trabajo rutinario. La radiación de cobre ($K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) es la que se emplea generalmente para el análisis por difracción de rayos X debido a que no es absorbida en gran cantidad por el aire ó por los elementos que estén presentes en el espécimen y tiene una resolución relativamente alta para la mayoría de los análisis de minerales.

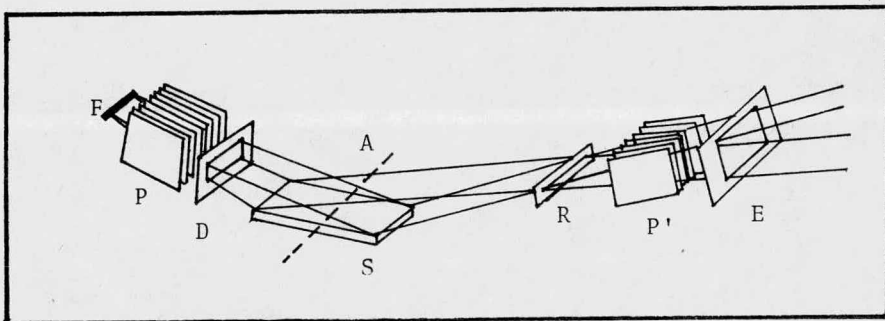
2) Anodo de cromo.- Para compuestos con celdas unitarias de gran tamaño (orgánicos). La radiación del cromo ($K_{\alpha} = 2.28 \text{ \AA}$) tiene una absorción relativamente grande por el aire y por algunos elementos como el fierro, calcio y aluminio que tengan una concentración alta.

3) Anodo de molibdeno.- Para trabajar con materiales de gran absorción. La radiación de este elemento ($K_{\alpha} = 0.17 \text{ \AA}$) no es absorbida en gran cantidad por el aire ó por los elementos presentes en el espécimen, pero la res-

olucción de ésta radiación es relativamente baja, lo cual in -
fluye en la detección y separación de las intensidades de -
máxima difracción.

DIFRACTOMETRO

La geometría de éste es conocida como geometría de enfoque
de Bragg-Brentano; la cual se representa por un haz diver -
gente de una fuerza F que incide sobre un material M donde
se difracta y pasa a través de una rejilla R dentro de el
detector.



Las distancias FA y AR son iguales, la rejilla D junto con
la rejilla E reducen la dispersión; la divergencia lateral
se controla por medio de colimadores de platos paralelos y
verticales P y P' que están situados entre el foco de emi -
sión y el material y el material y la rejilla de dispersión.

SISTEMA DE DETECCION Y REGISTRO

La función del detector es convertir los fotones individual es de los rayos X en "pulsos" de voltaje, estos son contados y/o integrados por el equipo de registro; el que proporciona mediante diferentes formas la intensidad de los rayos X.

ESPECIFICACIONES TECNICAS

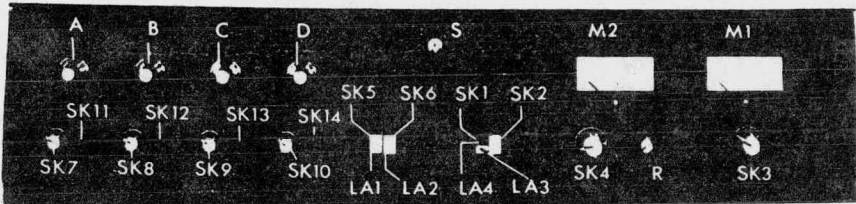
Generador:

Alto voltaje	20 - 60 Kv
Corriente del tubo	5 - 80 mA
Carga máxima permisible	3000 W
Flujo de agua de enfriamiento	3.5 l/min
Presión mínima de agua	2.5 kg/cm ²
Temperatura máxima de entrada	35°C
Temperatura ambiente máxima	45°C
Máximo consumo de potencia	5500VA a una carga de 3000 W

Registrador:

Polaridad	positiva
Amplitud máxima	5 V

Tiempo de resolución	0.6 segundos
Voltaje máximo del tubo fotomultiplicador	1800 V
Voltaje del amplificador transistorizado	11 - 16 V
Voltaje de operación	700 - 1300 V



Los circuitos de control son transistorizados y están montados en circuitos impresos.

FUNCIONAMIENTO

- SK₁ Encendido
- SK₂ Desconectado
- SK₃ Selector de Kv (ajustable en pasos de 5 Kv)
- SK₄ Selector de mA (ajustable en pasos de 5 mA)
- R Potenciómetro para disminución continua de mA
- SK₅ y SK₆ Operación del contacto de alta tensión
- SK₇ a SK₁₀ Selectores para control de obturadores

SK ₁₁ a SK ₁₄	Selectores para los obturadores de corriente
A, B, C y D	Ajuste de tiempo para control de obturadores
M ₁	Medidor de Kv
M ₂	Medidor de mA
L ₁	Lámpara indicadora: tubo (1) seleccionado
L ₂	Lámpara indicadora: tubo (2) seleccionado
L ₃ y L ₄	Lámpara indicadora de encendido y alta tensión

OPERACION

- 1) Selectores de Kv y mA colocados en el mínimo
- 2) Seleccionar voltaje del calentador del tubo
- 3) Selectores SK₇ a SK₁₀ en posición cero
- 4) Oprimir selector SK₁
- 5) Seleccionar los valores necesarios de Kv y mA

Este equipo posee varios microswitches para protección; los que funcionan cuando:

- a) Se abre la tapa del panel de control
- b) Se interrumpe el flujo de agua por más de seis segundos

Para desconectar el equipo únicamente se oprime el botón - SK₂.

TRATAMIENTO DE ARCILLAS

Este tratamiento sirve para concentrar las especies arcillosas ó minerales para su detección y análisis por difracción de rayos X, dependiendo de el número de minerales que se tengan.

Debido a que no es posible hacer una separación física entre los diversos compuestos y las especies minerales, la concentración de estas últimas se hace por medio de un fraccionamiento de el espécimen de acuerdo al tamaño de partícula.

Para poder llevar a cabo éste fraccionamiento, es necesario que los especímenes tengan un alto grado de dispersión, para lo cual es indispensable la eliminación de los agentes floculantes y los agregados cementantes.

La difracción de los planos (001) de las especies con capas de silicatos es sumamente importante, debido a que las intensidades de difracción de estos son por lo general las de mayor magnitud.

La distancia entre los planos del cristal y la intensidad

de difracción de las láminas de silicatos expandibles, varía de acuerdo a la naturaleza de los compuestos que se encuentran presentes entre estas.

ELIMINACION DE AGENTES FLOCULANTES Y AGREGADOS CEMENTANTES

Generalmente estos son los carbonatos, óxidos e hidróxidos de fierro, óxidos de silicio y manganeso, alumino-amorfos y materia orgánica.

La eliminación de estos sirve tanto para una mejor dispersión antes del fraccionamiento de las partículas, como para obtener una mejor calidad de difracción de los rayos X por los especímenes fraccionados.

Si no se eliminan, se pueden tener varias desventajas tales como:

a) No permiten orientar las láminas de silicatos

b) No permiten que se tenga una buena dispersión

por lo que, se tiene un fraccionamiento deficiente de las partículas.

c) Reducen la intensidad de difracción de las especies cristalinas.

d) Producen un aumento en el nivel general de dispersión de los rayos X de el espécimen que se analiza.

e) Producen una disminución en la intensidad de el haz primario de los rayos X.

Los materiales amorfos (materia orgánica y silicatos amorfos), producen una dispersión sin dirección dando por resultado un incremento de el ruido de fondo, éste incremento disminuye la proporción de la difracción máxima a radiación de fondo lo cual causa una disminución en la sensibilidad de el análisis.

Al eliminar los óxidos de fierro, se tiene un incremento en la intensidad de difracción si se emplea una radiación de cobre, esto se debe a que el fierro absorbe la radiación de cobre y esto causa una disminución en la intensidad de la radiación primaria, así como la de la radiación difractada dando por resultado que el fierro fluoresca produciendo una emisión de radiación característica de los rayos X, lo cual se adiciona al nivel general del ruido de fondo.

ELIMINACION DE SALES SOLUBLES Y CARBONATOS

La presencia de estos compuestos (incluyendo al yeso), causan una gran dificultad para la dispersión y fraccionamiento como resultado de su acción floculante. Estos compuestos se pueden identificar y cuantificar con relativa facilidad, por lo que, al eliminarlas la parte que se pueda destruir del espécimen es fácilmente detectable.

Los carbonatos que se encuentran en los suelos son generalmente los carbonatos de calcio y magnesio y al igual que las sales solubles se pueden determinar. La eliminación completa de estos es difícil de hacerse sin cambiar la composición de el espécimen; cuando están en forma fina ó poco cristalizados, son más difíciles de eliminar que cuando están completamente cristalizados ó en forma concrecionaria. Estos producen un incremento en el ruido de fondo.

Las sales solubles se eliminan generalmente por disolución en agua, mientras que los carbonatos se pueden eliminar, relativamente, usando una solución de acetato de sodio.

ELIMINACION DE MATERIA ORGANICA

Debido a que ésta forma agregados de partículas es necesari-

rio eliminarla para favorecer la dispersión; se emplea el peróxido de hidrógeno para oxidarla, pero es necesario un medio ácido, el cual se forma al eliminar las sales solubles y los carbonatos.

ELIMINACION DE OXIDOS DE FIERRO

Algunas clases de suelos son difíciles de dispersar cuando se encuentran presentes estos óxidos, que al cubrir las partículas, hacen que el material pesado no se pueda separar; no en todos los especímenes es necesario eliminarlos para obtener una buena gráfica, estadísticamente se ha demostrado que menos de el 10% de los especímenes necesitan de su eliminación para el análisis por difracción de rayos X.

Al eliminar los óxidos de fierro se produce un grado de orientación paralela máxima de las partículas de arcilla y se liberan los lugares de intercambio.

Para la eliminación de estos se emplea el ditionito de sodio (hidrosulfito de sodio), que reduce al fierro y no produce efectos destructivos en las partículas de arcilla; en combinación con éste se usa el citrato de sodio, que sirve -

como un agente quelatante para las formas ferrosa y férrica del fierro.

SEPARACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Esta separación ha sido estudiada por varios investigadores que proponen que las arcillas en los suelos sean separadas en fracciones de: Dfámetro grueso (2 a 0.2μ), medio (0.2 a 0.08μ) y fino (menor de 0.08μ).

Las especies minerales en los suelos tienden a estar dentro de magnitudes definidas, lo cual es una función de la resistencia a el intemperismo y su intensidad.

La intensidad de difracción de una especie mineral no solo está afectada por su concentración y otros factores, sino que también está afectada por el tamaño y perfección de los cristales; esto se debe a que dentro de la fracción arcillosa de un suelo, las partículas gruesas producen una intensidad mayor que las partículas finas y además están cristalizadas con menos imperfecciones, generalmente se separan para obtener resultados de mayor precisión.

Cuando un espécimen de arcilla tiene especies minerales con

un rango relativamente grande de tamaño de partícula, se tiene un arreglo en función de ésta misma magnitud y por lo tanto una estratificación; las intensidades de difracción que se obtienen de un espécimen de éste tipo, son originadas en su mayoría por las partículas más pequeñas que se encuentran en la superficie, donde incide el haz de rayos X. Es posible dividir la fracción arcillosa por medio de una sedimentación diferencial de las partículas por aceleración centrífuga.

SATURACION DEL COMPLEJO DE INTERCAMBIO

Algunos cationes pueden tener diferentes cantidades de agua de hidratación, por lo que, la arcilla debe ser saturada con cationes de la misma especie, a fin de que la expansión que se produzca al ser hidratadas sea uniforme dentro de todos los cristales, debido a que las arcillas generalmente son analizadas después de secarse. Es conveniente que éste catión disminuya las variaciones en las intercapas de agua de absorción causadas por los cambios de humedad relativa, el magnesio produce intercapas de agua de absor-

ción relativamente uniformes en el caso de capas de silicatos expandibles.

Este tratamiento permite diferenciar algunas clases de arcillas muy semejantes, por ejemplo, en el caso de la montmorillonita y la vermiculita la formación de un complejo estable de dos capas de agua entre láminas saturadas por magnesio producen un aumento en su distancia interatómica de aproximadamente 14 \AA entre planos, lo cual hace posible diferenciarlas de las capas de silicatos no expandibles 2:1 las cuales tienen una distancia interatómica de 10 \AA .

Para diferenciar la clorita (capas de silicatos 2:2) con una distancia interatómica de 14 \AA de la vermiculita, es necesario saturarlas con potasio, debido a que ésta última cambia a una estructura no expandible (10 \AA) y la clorita no tiene ninguna variación.

Se pueden tener en la vermiculita intercapas de aluminio no expandibles (en forma de hidróxido complejo), que inhiben la contracción de la estructura en la saturación con potasio, por esto, es necesario aumentar la temperatura de el-

espécimen saturado a 500°C para destruir el hidróxido complejo y permitir la expansión.

El procedimiento para la saturación de intercambio con magnesio ó potasio es el mismo y no tiene interferencia con los otros tratamientos.

SOLVACION CON GLICEROL

Este tratamiento es básicamente para la diferenciación de la montmorillonita, ésto se debe a la afinidad de éste grupo para absorber láminas dobles de moléculas de glicerol - $C_3H_5(OH)_3$ entre sus capas adyacentes para dar una distancia de aproximadamente 17.7 Å.

El grupo montmorillonítico forma complejos con otras moléculas polares como el benceno , alcohol, etc. Sin embargo el que ofrece más ventajas es el complejo formado con glicerol debido a que la intensidad de máxima difracción de primer orden de 17.7 Å está bien definida con respecto a otras intensidades de máxima difracción, no tiene otra intensidad de difracción de primer orden que interfiera con las reflexiones de otros materiales semejantes y tanto las

intensidades como las distancias no son afectadas por las variaciones en el contenido de agua.

IDENTIFICACION DE ARCILLAS

El suelo está formado por una mezcla de especies minerales, muchas de las cuales se pueden identificar con relativa facilidad por medio de gráficas de intensidad de máxima difracción. Sin embargo, éstos minerales pueden tener estructuras similares ó iguales, lo que ocasiona que, tanto la detección como la identificación sean más complicadas.

Las imperfecciones de los cristales afectan sus características de difracción, lo cual es muy importante para la identificación de los minerales arcillosos debido a que:

- 1) De los arreglos simétricos de los átomos en las diferentes capas y la fuerza de enlace que es relativamente débil entre ellos, las capas pueden ser removidas una con respecto a otra.

La relación geométrica entre láminas adyacentes de átomos en contacto puede permanecer igual, aunque la relación entre los átomos más distantes sea cambiada.

- 2) Cuando capas de diferentes tipos están interestratificadas se tiene una mezcla de capas, debido a que -

muchas capas de minerales arcillosos son similares, va que están compuestas por láminas de tetraedros de silicio y unidas por medio de láminas de iones oxígeno, por lo que pueden formar estructuras estables ó casi estables.

Cuando la alternación de diferentes capas es regular, se tiene una sola unidad que puede ser una celda unitaria, si ésta alternación es diferente, se producen efectos nuevos de difracción.

La forma y magnitud de los cristales del mineral afectan los efectos de difracción.

La identificación de las especies cristalinas se efectúa por medio de los arreglos de las intensidades máximas de difracción que se obtengan de el espécimen. Esta identificación se puede hacer de dos formas:

- 1) Comparación directa de las gráficas de difracción de especímenes desconocidos con patrones de minerales conocidos.

Este método se basa en que una gráfica es comparada en su totalidad con patrones obtenidos de minerales standard, las

líneas desconocidas que coincidan con las líneas patrón en posición e intensidad pueden ser identificadas de ésta forma. Cuando se tiene la presencia de varios minerales, la comparación con patrones de minerales conocidos es necesaria, para que las especies minerales presentes puedan ser identificadas.

2) Medición de distancias de difracción y comparación de éstas con distancias standard conocidas de los minerales.

Cuando se tiene la presencia de varios minerales en el espécimen, la determinación de la distancia interatómica que produce las intensidades máximas de difracción, hace posible su identificación por comparación de las distancias de minerales conocidos.

Las intensidades máximas de difracción representan una distancia interatómica d así como un orden de difracción d/n de una distancia.

La posición de difracción máxima en una gráfica está determinada por la geometría del sistema, la longitud de onda de

la radiación y la distancia entre los planos de difracción dentro de los cristales del espécimen.

la geometría del sistema y la longitud de onda pueden ser fijadas, por lo que el ángulo de difracción de los planos dependerá directamente de la distancia interplanar.

Los ángulos de difracción se determinan en términos de 2θ , debido a la geometría del sistema.

Para obtener las distancias de difracción se hace referencia a la tabla de distancias interplanares para 2θ de la radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$.

Para identificar las especies minerales se emplean las tarjetas del sistema ASTM (American Society for Testing and Materials), éste se basa en la comparación de las líneas obtenidas con las tres intensidades máximas de difracción del mineral standard registradas en las tarjetas.

El procedimiento que se sigue, es seleccionar las tarjetas que correspondan a las distancias de las líneas más intensas de difracción de la gráfica, se hace la comparación de la segunda línea de más intensidad descartando algunas --

tarjetas y por último, solamente en una tarjeta aparece la tercera línea de más intensidad identificando el mineral de ésta forma.

Se tienen tres tarjetas registradas para cada compuesto, de acuerdo con las tres líneas de más intensidad. La intensidad relativa de una ó más de las líneas de mayor intensidad puede variar, por lo que se empieza con cualquiera de las tres tarjetas.

Algunas variaciones entre los valores d/n observados y los registrados en las tarjetas (se pueden detectar con relativa facilidad cuando las líneas de máxima difracción están mezcladas en una gráfica), se deben generalmente a la orientación ó a defectos en la estructura cristalina de el espécimen. La identificación de componentes en mezclas por medio del sistema de tarjetas puede tener un cierto grado de dificultad, debido a que la línea de mayor intensidad de un componente secundario se registre como una línea débil en una gráfica de la mezcla ó una línea que represente una coincidencia de difracción de dos componentes puede ser registr

trada con desproporción para cualquiera de éstos dos; en és te caso, el procedimiento que se sigue es identificar el compuesto que tenga un mayor número de líneas de difracción y descartar éstas, posteriormente se hace lo mismo para los otros compuestos presentes.

IDENTIFICACION DE CAOLINITA

La identificación de éste grupo es relativamente fácil, no así la determinación individual de cada miembro.

La reflexión basal más importante es alrededor de 7.15 -- (001) y 3.57 Å (002), éstos dos órdenes son los de mayor uso por lo general.

El incremento de temperatura de el espécimen a 500° se usa para:

- 1) Causar la contracción de la vermiculita que tiene intercapas de hidróxido de aluminio no intercambia -- bles.

- 2) Destruir los minerales caoliníticos.

Cuando se tiene la presencia de clorita, por lo general se produce una difracción máxima de segundo orden en la misma

posición que la difracción máxima de primer orden de la caolinita a 7.15 \AA ; si ésta distancia que se obtiene de el espécimen en condiciones normales desaparece ó disminuye después de el aumento de temperatura, se confirma la presencia de caolinita. También se usa la difracción de tercer orden de la clorita (4.7 \AA) para indicar la presencia de ésta.

IDENTIFICACION DE MONTMORILLONITA

La identificación de éste grupo puede ser dividida en dos categorías:

1) Las reflexiones basales varían con el estado de hidratación del mineral. La difusión de las reflexiones y el número de orden demuestran ésta variación de espécimen a espécimen, dependiendo de el espesor de la capa de agua y su regularidad.

2) Las difracciones generales son características de las capas de éste grupo y no dependen de la hidratación entre las mismas.

Este grupo tiene la propiedad de absorber moléculas orgánicas entre sus capas de silicatos con bastante regularidad,

por lo que se pueden detectar pequeñas cantidades de ésta especie mineral cuando se trata con compuestos orgánicos.

Como se puede ver en la tabla (1) a una distancia de aproximadamente 14 \AA obtenida del espécimen saturado con magnesio, se puede tener la presencia de montmorillonita, vermiculita, clorita ó una mezcla de éstas especies.

La solvatación con glicerol permite la separación e identificación de la montmorillonita, de igual forma la saturación con potasio permite la separación entre la vermiculita y la clorita, debido a que ésta última no varía.

IDENTIFICACION DE ILITA

Estas generalmente son identificadas por sus planos (001) con una difracción de primer orden de aproximadamente 10 \AA . Se puede tener alguna dificultad con una variedad de montmorillonita e ilita interestratificadas, las cuales producen una distancia promedio entre 10 y 14 \AA , la distancia exacta depende de las proporciones de las dos especies en la mezcla; pero con la reflexión del plano (001) de la montmorillonita y las características de las dos especies es posi

ble diferenciarlas.

La región entre 2.6 y 4.4 Å puede ser empleada para identificar ilitas de una, dos y tres capas de celdas unitarias.

En ésta región solo se incluyen las reflexiones de los planos (021) y (111), excepto un orden basal fuerte a 3.33 Å.

En la tabla se listan las especies de capas de silicatos que son comunmente encontradas en el suelo; en sus distancias de difracción de primer orden (001).

TABLA (1)

DIFRACCION Å	MINERALES ARCILLOSOS
	<u>Saturación con magnesio</u>
14.0 - 15.0	montmorillonita,vermiculita,clorita
9.9 - 10.1	ilita
7.15	caolinita,clorita (máximo de segundo orden)
	<u>Sat. con magnesio. Solvatación con glicerol</u>
17.7 - 18.0	montmorillonita
14.0 - 15.0	vermiculita,clorita
9.9 - 10.1	ilita
7.15	caolinita,clorita (máximo de segundo orden)
	<u>Saturación con potasio</u>
14.0 - 15.0	clorita,vermiculita (con intercapas de Al)
12.4 - 12.8	montmorillonita
9.9 - 10.1	ilita,vermiculita (contraida)
7.15	caolinita,clorita (máximo de segundo orden)
	<u>Saturación con potasio. T 500°C</u>
14.0	clorita
9.9 - 10.1	ilita,vermiculita (contraida)
	montmorillonita (contraida)
7.15	clorita (máximo de segundo orden)

INTERPRETACION CUANTITATIVA DE GRAFICAS DE DIFRACCION

La intensidad de cada línea de difracción, se relaciona a el número de difracciones que corresponden a los planos de los minerales presentes en el espécimen.

Cuando varios factores se tienen como constantes, es posible en teoría la determinación cuantitativa de una especie mineral por medio de líneas de intensidad de difracción.

Debido a que algunos de éstos factores no se pueden mantener constantes entre el mineral que se usa como standard y el espécimen, ésta determinación tiene un nivel de confianza bajo, por lo que generalmente se emplea como una determinación semicuantitativa.

Los factores que producen variaciones en la intensidad de las líneas de difracción de una especie mineral son:

- 1) Tamaño de partícula. Cuando éste disminuye, la intensidad de difracción disminuye de igual forma.

Las especies minerales de capas de silicatos solo tienen un problema en el tamaño de partícula debido a la tendencia de estar en mezclas interestratificadas, por ejemplo, algunas

arcillas pueden estar interestratificadas dentro de substancias amorfas ó estar en cantidades muy pequeñas.

2) Composición química. La estructura de una especie mineral puede estar substituida por diferentes elementos, por lo que la dispersión varía en magnitud, debido a esto, la intensidad de difracción varía para diferentes especies minerales de la misma estructura.

3) Imperfecciones del cristal. El cristal puede ser grande en tamaño, pero el efecto de disminuir la intensidad de difracción se debe a las imperfecciones en los ordenes de los planos atómicos; la intensidad de difracción puede ser grande, pero las imperfecciones producen efectos iguales a los de las substancias amorfas.

4) Variaciones en la densidad de empaque y absorción de la radiación de rayos X. El aumento en el volumen produce un incremento en la intensidad de los rayos X, pero un aumento mayor de éste volumen disminuye la intensidad de acuerdo a la absorción de radiación del material.

5) Orientación del cristal. La orientación de --

cristales en un espécimen es más ó menos paralela a los planos del cristal; la variación en el grado de orientación paralela produce cambios en la intensidad de difracción, independientemente de la cantidad.

6) Substancias amorfas. La presencia de éstas en especímenes standards, cambia la intensidad en las líneas de difracción empleadas como referencia.

CAPITULO IV

GRAFICAS Y RESULTADOS

La determinación de arcillas por difracción de rayos X es una determinación especial que se hace a petición expresa de los diferentes departamentos de la Dirección General de Estudios de el Territorio Nacional, así como de el departamento de Edafología al cual pertenece la sección de rayos X, para llevar a cabo diferentes tipos de estudios.

Para éste trabajo se emplearon tres especímenes característicos de los grupos más importantes de arcillas:

1) Caolinita.- Fué traído de el Nevado de Toluca Estado de México, presentaba un color blanco grisáceo y una textura relativamente fina.

2) Montmorillonita.- Fué traído de Yanhuitlán, Estado de Oaxaca, presentaba un color rojizo y una textura arcillosa.

3) Ilita.- Fué traído de el Estado de Baja California, presentaba un color café-pardo y una textura arenosa.

Se efectuó la determinación por difracción de rayos X a los tres especímenes en su composición original, de tres a sesenta grados (generalmente en éste rango aparece la estructura característica de las arcillas y de la mayor parte de los suelos), con condiciones de operación de 20 mA y 30 Kv para la corriente de alta tensión.

Para el registrador y el goniómetro se usó una relación de engranes de 40-80 para una velocidad de 1° por minuto y 300 milímetros por minuto para la gráfica.

Las líneas que se obtuvieron del primer espécimen corresponden a las siguientes especies minerales:

Caolinita	7.15	3.56	2.37
Cuarzo	3.31	4.26	2.26
Feldespato	3.17	4.01	2.47
Natroalunita	2.95	4.87	1.89

Las líneas que se obtuvieron del segundo espécimen corresponden a las siguientes especies minerales:

Montmorillonita	15.0	4.99	3.31
Cuarzo	3.31	4.22	2.26

Feldespato	3.17	4.01	2.44
Calcita	3.02	1.90	3.83
Ilita	9.81	4.43	3.32

Las líneas que se obtuvieron del tercer espécimen corresponden a las siguientes especies minerales:

Ilita	9.90	4.46	3.32
Cuarzo	3.33	4.22	2.27
Feldespato	3.18	4.01	2.95
Cumingtonita	8.34	3.88	2.76

Posteriormente se llevó a cabo la separación de las arcillas para obtener las líneas de intensidad de máxima difracción perfectamente definidas y evitar cualquier error, obteniéndose los siguientes resultados:

Caolinita	7.15	3.56	2.37
Montmorillonita	15.0	4.99	3.31
Ilita	9.90	4.46	3.32

No fué necesario efectuar tratamientos como la eliminación de óxidos de fierro, materia orgánica, saturación con magnesio ó potasio ó solvatación con glicerol, debido a que las

líneas de intensidad de máxima difracción se presentaron -
bién definidas.

Descripción de las otras variedades minerales presentes:

Cuarzo.- Es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre, a bajas temperaturas su composición química es SiO_2 , se encuentra en rocas y yacimientos de el más distinto origen; es un componente esencial en rocas como el - granito, la cuarcita y forma la arena.

De un estudio general del carácter químico y mineralógico de las rocas de la corteza terrestre, se encontró que éste es aproximadamente el 12% de su composición total.

Algunos de los usos más importantes que tiene son:

Para la fabricación de instrumentos ópticos, en la indus --
tria del vidrio y la cerámica, en la producción de carburo de silicio empleado como material abrasivo de alta calidad y como material de construcción.

Feldespatos.- Son entre todos los silicatos los más abundantes de la corteza terrestre constituyendo el 50% aproximadamente de su peso en total.

Por su composición química son aluminatos de calcio, sodio y potasio; éstos minerales cristalizan en los sistemas mono ó triclínico y es difícil diferenciar uno de otro debido a sus características morfológicas; forman series isomorfas, generalmente binarias.

Se dividen en tres grupos de acuerdo a su composición:

1) Plagioclasa.- Son feldespatos cálcico-sódicos y tienen una serie isomorfa de $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ - $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.

2) Ortoclasa.- Son feldespatos sódico-potásicos, a altas temperaturas se obtiene una estructura de ---- $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ - $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, que al enfriarse lentamente dan - compuestos sódico-potásicos.

3) Hialofana.- Son feldespatos bórico-potásicos con mezclas isomorfas de $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ - $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.
Los feldespatos encontrados en los especímenes pertenecen a el grupo de las plagioclasas.

El uso que se les puede dar no es muy extenso, siendo el - principal como piedras de ornato.

Natroalunita.- Pertenece al grupo de las alunitas, que son

sulfatos básicos de aluminio y potasio hidratados:

$K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$, cuando contiene una cantidad considerable de sodio se denomina natroalunita.

Esta especie mineral se usa para la obtención de alumbres y sulfato aluminico ó como una fuente de obtención de óxido de aluminio.

Calcita.- Esta es una variedad de carbonato anhidro, puede tener como impurezas magnesio, fierro ó manganeso; es uno de los minerales más ampliamente distribuidos, es de origen secundario y constituye en parte algunas clases de rocas, frecuentemente se presenta como material cementante.

Los porcentajes de la calcita en las rocas es muy diferente ya que puede ser el total, como en el caso de calizas y marmoles.

Una variedad transparente e incolora se emplea en la fabricación de aparatos ópticos de polarización, debido a su doble refracción. En la industria química se usan, cuando tienen un alto grado de pureza, para la extracción de cal necesaria en la agricultura, para la producción de azúcar, -

sosa, hipocloruro de calcio, etc; con obtención simultanea de dióxido de carbono líquido ó sólido.

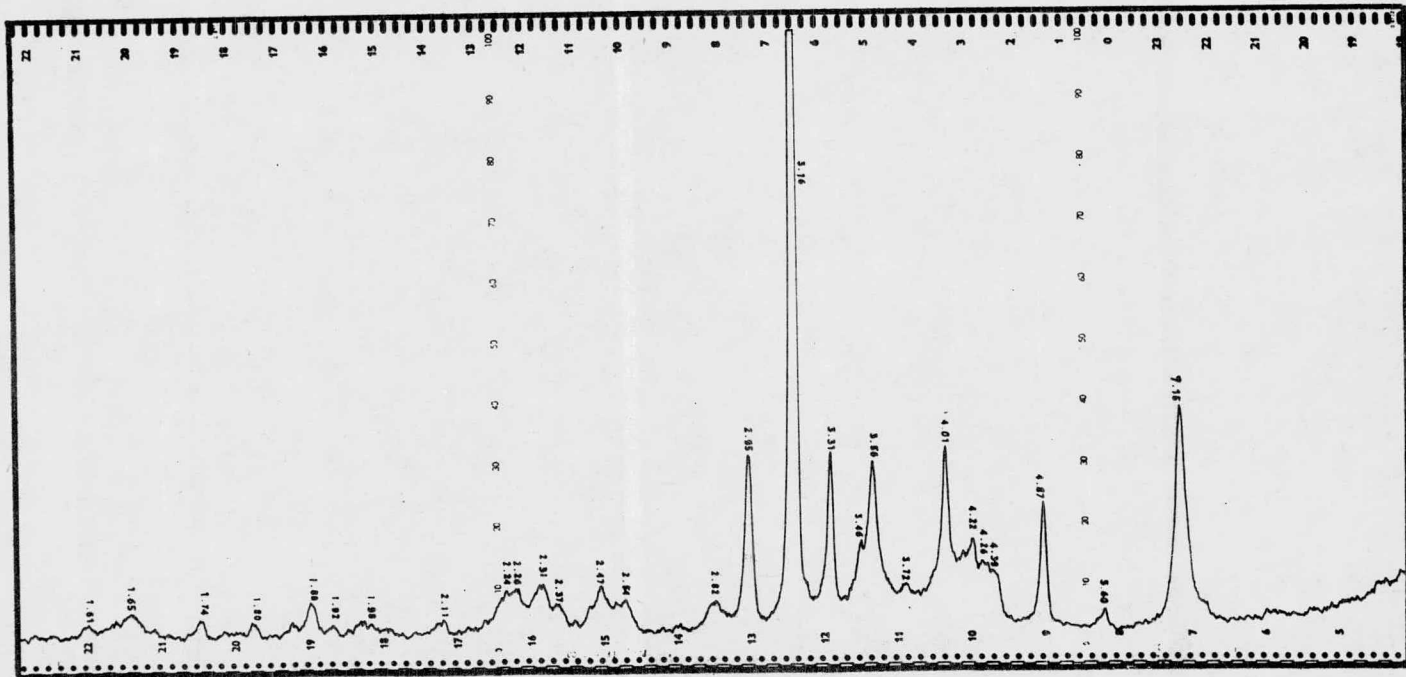
Se emplea en la industria metalúrgica cuando tiene pequeñas cantidades de fósforo y azufre, como fundente en los altos hornos; en la fabricación de cementos y cuando está como marmol se usa como material de revestimiento.

Cumingtonita.- La composición de ésta especie mineral es $(MgFe)SiO_3$, el magnesio y el fierro se substituyen uno por otro en cantidades variables degradandose a otra especie mineral denominada Grunerita.

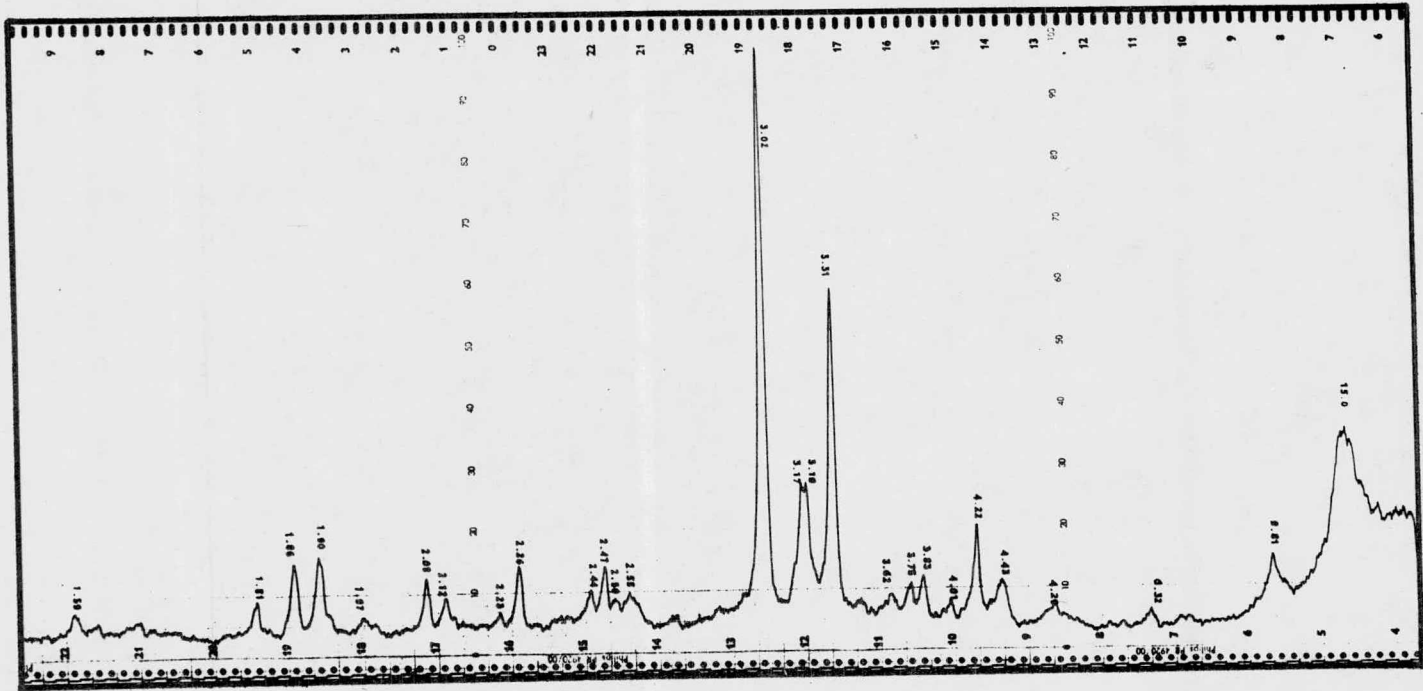
Las variaciones de la serie cumingtonita-grunerita son de 70% de $MgSiO_3$ y 30% de $FeSiO_3$ a casi 100% de $FeSiO_3$.

La cumingtonita generalmente está restringida al rango de la serie que contiene entre 50 y 70% de $MgSiO_3$.

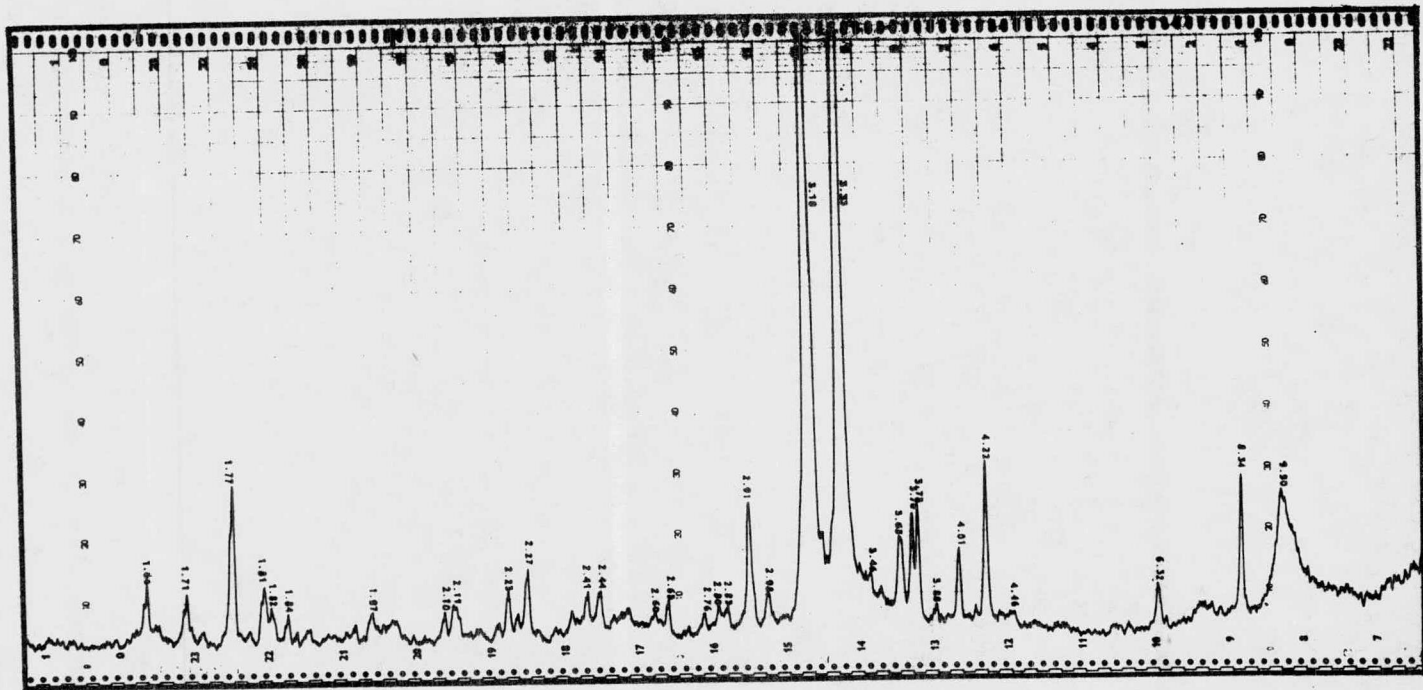
CAOLINITA

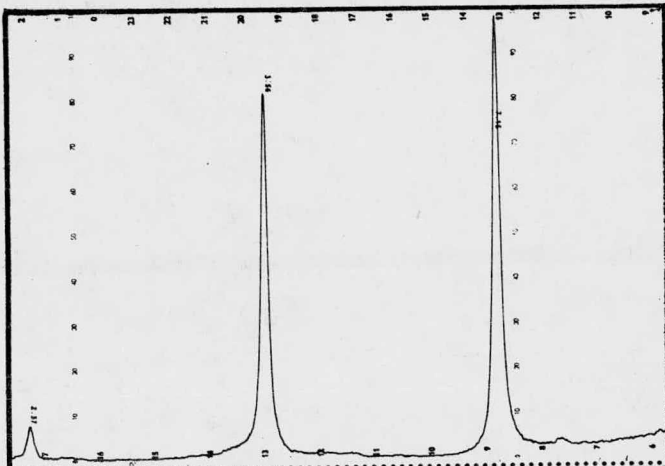


MONTMORILLONITA

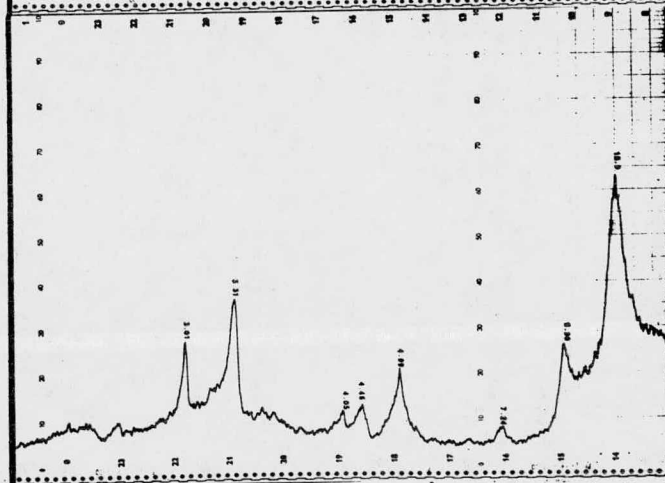


I L I T A

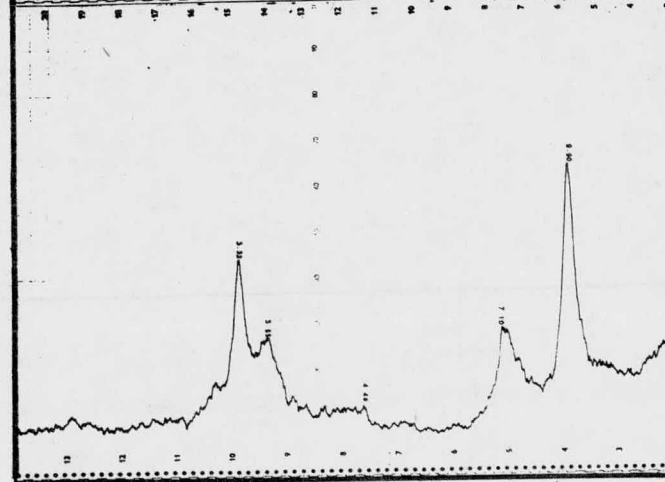




CAOLINITA
SEPARADA



MONTMORILLONITA
SEPARADA



ILITA
SEPARADA

CONCLUSIONES

1) La difracción de los rayos X es el medio más adecuado para la identificación de arcillas en la clasificación de suelos.

2) Los resultados obtenidos tienen aplicación directa en los diferentes departamentos de la Dirección General de Estudios de el Territorio Nacional para la elaboración de diferentes cartas.

En la carta geológica se emplean para conocer los diferentes tipos de rocas que se encuentran a gran profundidad, debido a que las arcillas se forman a partir de determinadas clases de rocas.

Se utilizan en la determinación de la alteración de un ecosistema, en la determinación del drenaje del suelo, para determinar su capacidad agrológica y las necesidades de control de erosión así como para la elaboración de anteproyectos de obras de ingeniería.

Son una parte esencial para conocer el origen, evolución y

el estado actual para clasificar los diferentes tipos de suelos, de acuerdo a la clasificación de la FAO - UNESCO.

3) El empleo de éste equipo tiene una amplia proyección para la clasificación de suelos debido a su alta precisión así como para la identificación de otras especies minerales.

4) Las líneas características de intensidad de máxima difracción se obtienen con mayor intensidad al separar la fracción arcillosa y eliminar otras especies minerales.

5) Debido a que las líneas de intensidad de máxima difracción están en sus posiciones características, dadas por los planos (001) y (002), se tienen las estructuras arcillosas bien definidas, lo que indica que forman un suelo antiguo.

6) La determinación cuantitativa no es necesaria para la identificación de las arcillas, excepto cuando se tenga un yacimiento de caolinita de gran tamaño y sea posible su industrialización.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- A. S. T. M. Inorganic Index to the Powder Diffraction File. Philadelphia, Pa.
- A. S. T. M. Kwic Guide to the Powder Diffraction File. Philadelphia, Pa.
- BERTIN E. Principles and Practice of X-Ray Spectro --
metric Analysis. Cap. I
Plenum Press New York. 1975
- BLACK C. Methods of Soil Analysis.
EVANS D. Cap. XLIV, XLIX. American Society of Agro -
nomy, Inc. Publisher. 1965
- BROWN G. The X-Ray Identification and Crystal Struc-
tures of Clay Minerals. Cap. I, II, IV, V,
VI, XIII, XIV. Mineralogical Society (Clay-
Minerals Group) London. 1972
- CULLITY B. Elements of X-Ray Diffraction.
Cap. I, II, III, XIV. Addison Wesley Co. --
Inc. 1956

- DANA E. Tratado de Mineralogía.
 FORD W. Parte V. Cia. Editorial Continental. 1971
- GRIM R. Clay Mineralogy.
 Cap. I, II, IV, V. McGraw-Hill Book Compa -
 ny. 1953
- JAKSON M. Soil Chemical Analysis Advanced Course.
 Cap. IV. University of Wisconsin. 1956
- JAKSON M. Soil Chemical Analysis.
 Prentice-Hall Inc. 1958
- JENKINS R. X-Ray Powder Diffractometry.
 DE VRIES J. Sec. I, II, III, V, VII. Philips Technical
 Library.
- KLUG H. X-Ray Diffraction Procedures (For Polycrಿಸ-
 ALEXANDER L. talline and Amorphous Materials). Cap. I,
 II, III, V. John Wiley & Sons. 1974
- MILLOT G. Geologie des Argiles.
 Cap. I. Masson & Cie. 1964
- ORTEGA T. E. Notas del Curso de Química de Suelos.
 Cap. I. E. N. A. 1968