

2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA Y DIFRACCION DE RAYOS X DE MUESTRAS DE GOETHITA DE UNA MINA LOCALIZADA EN TLACOTEPEC DE DIAZ, EDO. DE PUEBLA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C A
P R E S E N T A :
ROCIO CASTAÑEDA VALDERRAMA



DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSE REYES GASGA
INVESTIGADOR TITULAR "B", T.C.



279

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
**Jefa de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Estudio por microscopía electrónica y difracción de rayos X de muestras de goethita de una mina localizada en Tlacotepec de Díaz, Edo. de Puebla.

realizado por ROCIO CASTAÑEDA VALDERRAMA

con número de cuenta 9150752-9, pasante de la carrera de FÍSICA

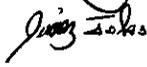
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

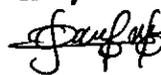
Director de Tesis

Propietario DR. JOSE REYES GASGA 

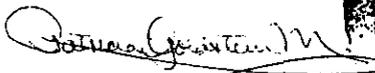
Propietario DR. RAMIRO GARCIA GARCIA 

Propietario DR. JULIO JUAREZ ISLAS 

Suplente DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ 

Suplente M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL 

Consejo Departamental de Física





DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA  
 Coordinador de Licenciatura  
 FACULTAD DE CIENCIAS  
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*A mi familia:*

Cuando pierdo la finalidad de la vida, hay siempre un punto que me atrae, y me indica el camino. Gracias, los amo.

*Rocío*

## AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis: Dr. José Reyes Gasga, por haberme enseñado con su ejemplo que la disciplina es la base del aprendizaje. Gracias, por su paciencia e interés.

Al comité revisor: Dr. Ramiro García G., Dr. Julio Juárez I., Dr. Héctor O. Murrieta S., M. en C. Augusto Cabrera M., por su tiempo y por sus importantes contribuciones.

Me resta presentar esta tesis, la cual no sería posible sin la colaboración del siguiente equipo de trabajo:

Del Lab. de microscopía electrónica del IFUNAM, Téc. en electrónica: Pedro Mexía H., Fís. Roberto Hernández R., Quím. Carlos Flores M., Sec. Martha Escuen T., A los Técnicos académico del IFUNAM, Alfredo Sánchez, Cristina Zorrilla, Samuel Tehuacanero, Luis Rendón, M. en C. Jaqueline Cañetas.

Del Lab. de microscopía electrónica del ININ, M. en C. Jesús Arenas A., M. en C. Gilberto Mondragón G., M. en C. Carlos Angeles Chávez, M. en C. Leticia Carapia, Fís. Elson Sánchez P., e Ing. Rafael Basurto S.

Del Lab. de microscopía electrónica y rayos X de la UMSNH, Téc. Francisco Solorio, M. en C. María Eugenia Contreras, M. en C. Sandra Bribiesca, Dr. Juan Serrano R.

Al grupo de computo del IFUNAM, Fís. Oscar Mendoza, Ing. José J. Pliego S. y muy especialmente a mi amigo: Ing. Santiago Alfredo Díaz A.

Al periodista Sr. Jesús Salcedo y Perea, por proporcionarnos las muestras y el apoyo conjunto durante el desarrollo de esta tesis.

Al CONACYT por otorgarme una beca en apoyo al proyecto 3271P-A9608A, que resulto ser una ayuda invaluable.

A la UNAM, por ser una fuente de cultura a mi alcance, a ella le debo mi formación personal y académica.

Si en algún cataclismo fuera destruido todo el conocimiento científico y solamente pasara una frase a la generación siguiente de criaturas, ¿Cuál enunciado contendría el máximo de información en el mínimo de palabras?

Yo creo que es la hipótesis atómica (o el hecho atómico, como quieran llamarlo), que *todas las cosas están formadas por átomos –pequeñas partículas con movimiento perpetuo, atrayéndose unas a otras cuando están separadas por una pequeña distancia, pero repeliéndose cuando se les trata de apretar una contra otra.*

En esa sola frase, verán ustedes, hay una cantidad enorme de información referente al mundo, si se aplica sólo un poco de imaginación y pensamiento.

Richard P. Feynman.

# Contenido

<i>Resumen</i> .....	<i>i</i>
<i>Introducción</i> .....	<i>iii</i>
<i>Objetivo</i> .....	<i>iv</i>
<i>Justificación</i> .....	<i>iv</i>
<b>I Hierro y goethita</b> .....	<b>1</b>
I.1 Hierro .....	1
I.2 Goethita .....	3
<b>II Microscopía electrónica y conceptos básicos en la caracterización de materiales</b> .....	<b>11</b>
II.1 Difracción .....	12
II.2 La ley de Bragg .....	14
II.3 Rayos X y electrones Auger .....	15
II.4 Electrones retrodispersados, secundarios y absorbidos .....	16
II.5 TEM y MEB .....	17
<b>III Procedimiento experimental</b> .....	<b>19</b>
<b>IV Resultados</b> .....	<b>24</b>
IV.1 Microscopía óptica .....	24
IV.2 Microscopía electrónica de barrido .....	24
IV.3 Mapeos químicos .....	32
IV.4 Rayos X .....	35
IV.5 Microscopía electrónica y microanálisis .....	38
<b>V Discusión</b> .....	<b>50</b>
V.1 Formación de la muestra .....	51
V.2 Zonas diferentes que presenta la muestra (P.E. y P.I.) .....	53
V.3 El aspecto de "HOT DOG" .....	53
V.4 El azufre encontrado .....	54
<b>Conclusiones</b> .....	<b>55</b>
<b>Apéndice</b> .....	<b>56</b>
A Difusión .....	56
B $\alpha$ -cuarzo .....	58
C Silicato de aluminio .....	60
D Definiciones útiles en el estudio de materiales .....	62
<b>Bibliografía</b> .....	<b>65</b>

## Resumen

El análisis y caracterización de materiales desconocidos es un problema frecuente en el área de ciencia de materiales y este se debe realizar por medio de la combinación de varias técnicas que den información sobre su estructura atómica y composición química a diferentes niveles. Con la idea de conocer el tipo de material y su posible formación el Sr. Jesús Salcedo y Perea nos proporciono muestras aproximadamente de unos 10cm de largo por 5cm de espesor, extraído de una mina localizada en la aldea de la Guacamaya del municipio de Tlacotepec de Díaz como se especifica en el titulo.

Estas muestras llamaron nuestra atención por la forma tan poco común que presentan (forma tipo hot dog) y nos dimos a la tarea de analizarlas.

A través del microscopio óptico observamos que estas piezas presentan un aspecto poroso, y en los poros se encuentran alojados unos cristales muy pequeños.

Con ayuda de la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el microanálisis de rayos X característicos, encontramos que éstas están constituidas principalmente por: **Fe**, **O**, **Si** y **Al**. Mediante la difracción de rayos X obtuvimos que los principales componentes químicos que conforman a la muestra son: goethita (**FeOOH**) seguido, en menor proporción, por Cuarzo (**SiO<sub>2</sub>**).

Por ultimo con la finalidad de analizar su estructura, recurrimos a las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET). Los espectros de dispersión de energía de rayos X características, más conocidos como espectros EDS obtenidos a través del MET, mostraron que las piezas de la mina además de estar contaminadas por cuarzo, presentan otras impurezas como son: un Sulfato de calcio (**CaSO<sub>4</sub>**), un Silicato de hierro (**Fe<sub>7</sub>SiO<sub>10</sub>**) y

un Aluminio silicato de hierro ( $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ); estos compuestos se presentan en mucho menor proporción.

Por lo tanto, podemos afirmar que el material analizado está compuesto principalmente por goethita en aproximadamente 70%, 20% de cuarzo y 10% de los compuestos restantes.

Con el objetivo de conocer el origen del cuarzo y de los otros contaminantes se estudió también el material que estuvo en contacto con las muestras dentro de la mina y se encontró que éste presenta los compuestos que actúan de contaminantes. Por lo tanto suponemos que la muestra originalmente estaba constituida por Fe, que al paso del tiempo se fue oxidando y se contaminó por procesos de difusión con los elementos que constituyen las arcillas que la rodeaban; lo anterior es consecuencia de que la muestra estuvo expuesta a un medio ambiente húmedo por un lapso de tiempo largo.

Este trabajo se ha dividido en cinco capítulos. El primer capítulo proporciona la información necesaria sobre el hierro y la goethita para conocer sus estructuras y aplicaciones tecnológicas. El capítulo dos presenta en forma breve los conceptos básicos de las técnicas que se utilizaron en la caracterización del material bajo estudio. En el capítulo tres se describe el proceso utilizado para la obtención y preparación de muestras. Los resultados obtenidos y la discusión generada se presentan en los dos últimos capítulos. Finalmente, con la idea de dar una mayor información sobre el proceso de difusión presentado y los compuestos encontrados en el material, se incluyeron cuatro apéndices. La lista de los artículos y libros consultados relacionados con el tema de estudio se encuentran al final de la presentación.

## Introducción

En nuestro caso estudiamos a un oxhidrato de Fe llamado goethita ( $\text{FeOOH}$ ); su oxhidratación se da en condiciones cercanas a la superficie terrestre, por oxidación del preexistente material de Fe. La goethita presenta fenómenos ferromagnéticos y de ahí su importancia. El ferromagnetismo se presenta en materiales en los cuales sus átomos tienen momentos dipolares magnéticos permanentes y el elemento químico más representativo es el Fe; éste es muy común encontrarlo en la superficie terrestre oxidado, y la piedra imantada que se conoce desde hace mucho tiempo y que se encuentra libre en la naturaleza es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El estado de oxidación del Fe determina las propiedades magnéticas del óxido de hierro resultante.

Si elevamos la temperatura de la Goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) a  $250^\circ\text{C}$  [1] se produce una transformación sólida de la fase  $\alpha\text{-FeOOH}$  a Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que es un óxido de hierro alfa con importantes aplicaciones tecnológicas debido a que presenta tamaño de grano, porosidad y homogeneidad que determinan algunas características registradas en la magnetización de óxidos y materiales férricos, tales como la saturación de magnetización, densidad de magnetización y dispersibilidad [2-6]. Por otro lado, desde hace algunos años se investiga la posibilidad de vitrificar a ciertos residuos industriales con vistas no solo a la inertización de sus componentes más tóxicos sino también para lograr su reciclado en la producción de nuevos materiales. En este sentido, se ha emprendido una serie de investigaciones para, a partir de residuos de Goethita procedentes de la hidrometalurgia del zinc, obtener nuevos vidrios y materiales vitrocerámicos [12].

Las aplicaciones tecnológicas que presenta este mineral son muy variadas, una de ellas tiene que ver con su tamaño ya que el control morfológico de partículas finas es importante en el desarrollo de materiales en diferentes campos, tales como en el área de fabricación de pigmentos [8], catalizadores [9], sensores [10], y como instrumentos magnéticos de grabación [11].

La goethita utilizada tecnológicamente es generalmente aquella que se sintetiza bajo condiciones controladas. Sin embargo la caracterización en su estado natural representa una fuente con alto potencial en aplicaciones científicas y tecnológicas

## Objetivo

El objetivo de esta tesis es caracterizar química y estructuralmente muestras de goethita encontradas en una mina localizada en la Aldea de la Guacamaya en el municipio de Tlacotepec de Díaz, perteneciente al estado de Puebla, México; Así como dar una posible explicación de cómo fue que se formó este mineral con hábitos<sup>1</sup> tan poco comunes.

## Justificación

Tanto en el área de física, química y en la ciencia de materiales, los investigadores se encuentran a menudo con materiales y elementos nuevos, tanto naturales como artificiales, cuya composición química y estructura atómica se desconocen.

El proceso seguido en el presente trabajo, a manera de ejemplo, da una secuencia de experimentos, observaciones y mediciones, así como el uso de diferentes técnicas que nos permiten conocer química y estructuralmente los componentes de un material. Los pasos seguidos en este proceso de caracterización pueden ser aplicados en varios tipos de materiales tanto ya conocidos como aquellos que se desconocen y, estamos seguros que obtendrá las respuestas a las preguntas surgidas sobre la estructura, propiedades y composición química que conforman su material. De aquí la importancia del presente trabajo de tesis.

---

<sup>1</sup> Ver apéndice D

La goethita utilizada tecnológicamente es generalmente aquella que se sintetiza bajo condiciones controladas. Sin embargo la caracterización en su estado natural representa una fuente con alto potencial en aplicaciones científicas y tecnológicas

## Objetivo

El objetivo de esta tesis es caracterizar química y estructuralmente muestras de goethita encontradas en una mina localizada en la Aldea de la Guacamaya en el municipio de Tlacotepec de Díaz, perteneciente al estado de Puebla, México; Así como dar una posible explicación de cómo fue que se formó este mineral con hábitos<sup>1</sup> tan poco comunes.

## Justificación

Tanto en el área de física, química y en la ciencia de materiales, los investigadores se encuentran a menudo con materiales y elementos nuevos, tanto naturales como artificiales, cuya composición química y estructura atómica se desconocen.

El proceso seguido en el presente trabajo, a manera de ejemplo, da una secuencia de experimentos, observaciones y mediciones, así como el uso de diferentes técnicas que nos permiten conocer química y estructuralmente los componentes de un material. Los pasos seguidos en este proceso de caracterización pueden ser aplicados en varios tipos de materiales tanto ya conocidos como aquellos que se desconocen y, estamos seguros que obtendrá las respuestas a las preguntas surgidas sobre la estructura, propiedades y composición química que conforman su material. De aquí la importancia del presente trabajo de tesis.

---

<sup>1</sup> Ver apéndice D

La goethita utilizada tecnológicamente es generalmente aquella que se sintetiza bajo condiciones controladas. Sin embargo la caracterización en su estado natural representa una fuente con alto potencial en aplicaciones científicas y tecnológicas

## Objetivo

El objetivo de esta tesis es caracterizar química y estructuralmente muestras de goethita encontradas en una mina localizada en la Aldea de la Guacamaya en el municipio de Tlacotepec de Díaz, perteneciente al estado de Puebla, México; Así como dar una posible explicación de cómo fue que se formó este mineral con hábitos<sup>1</sup> tan poco comunes.

## Justificación

Tanto en el área de física, química y en la ciencia de materiales, los investigadores se encuentran a menudo con materiales y elementos nuevos, tanto naturales como artificiales, cuya composición química y estructura atómica se desconocen.

El proceso seguido en el presente trabajo, a manera de ejemplo, da una secuencia de experimentos, observaciones y mediciones, así como el uso de diferentes técnicas que nos permiten conocer química y estructuralmente los componentes de un material. Los pasos seguidos en este proceso de caracterización pueden ser aplicados en varios tipos de materiales tanto ya conocidos como aquellos que se desconocen y, estamos seguros que obtendrá las respuestas a las preguntas surgidas sobre la estructura, propiedades y composición química que conforman su material. De aquí la importancia del presente trabajo de tesis.

---

<sup>1</sup> Ver apéndice D

# Capítulo 1

## Hierro y goethita

### 1.1. HIERRO:

El descubrimiento del hierro (Fe) data desde la prehistoria y fue utilizado como adorno y para la fabricación de armas; el objeto más antiguo aún existe, es un grupo de cuentas oxidadas encontrado en Egipto, y data del año 400a.C. El término arqueológico edad de hierro se aplica sólo al período al que se extiende la utilización y el trabajo del Fe. El procesamiento moderno no comenzó en Europa central hasta la mitad del siglo XIV D.C.

El Fe sólo existe en estado libre en unas pocas localidades, en concreto al oeste de Groenlandia. También se encuentran en los meteoritos, pero normalmente formando aleaciones con Ni. En forma de compuestos químicos, está distribuido por todo el mundo y ocupa el cuarto lugar en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre después del Al, es el más abundante de todos los metales. Los principales minerales de Fe son las hematitas. Otros minerales importantes son la goethita, la magnetita, la siderita y la limonita. La Pirita es un Sulfato de hierro que no se procesa como un mineral de Fe porque el S es muy difícil de eliminar. También existen pequeñas cantidades de hierro en forma de compuesto en aguas naturales, en las plantas y en nuestra sangre.

El metal existe en tres formas alotrópicas distintas: Fe- $\alpha$  (Fe ordinario), Fe- $\delta$  y Fe- $\gamma$ . La disposición interna de los átomos en la red del cristal varía en la transición de una forma a otra. La transición de Fe- $\alpha$  a Fe- $\delta$  se produce a unos 910 °C, y la transición de Fe- $\gamma$  a Fe- $\delta$  se produce a 1400°C [35]. Las distintas propiedades físicas de las formas alotrópicas y la diferencia en la cantidad de carbono admitida por cada una de las formas desempeñan un papel importante en la formación, dureza y temple de acero.

El Fe es blando y dúctil. Se magnetiza fácilmente a temperatura ordinaria; es difícil magnetizarlo en caliente y a unos 790°C desaparecen las propiedades magnéticas. Tiene un punto de fusión de 1,535°C, un punto de ebullición de 2,750°C y una densidad relativa en 7.86. Su masa atómica es 55,847umas.

#### Datos atómicos [18]:

Es un elemento de transición, metálico, magnético, maleable y de color blanco plateado.

Cristaliza en el sistema: Cúbico

Sus ejes cristalinos son:  $a = 2.866\text{Å}$

Clase:  $4/m\bar{3}2/m$  (*mmm*)

El número de coordinación es  $Z=4$

Distancia atómica de las tres líneas

fuertes de difracción<sup>2</sup>:  $2.0268\text{Å}$

(intensidad relativa = 100%),  $1.1702\text{Å}$

(30%),  $1.4332\text{Å}$  (20%). Dureza: 4

Densidad: 7.3-7.87 (Exp.) y 7.87 (Cal.)

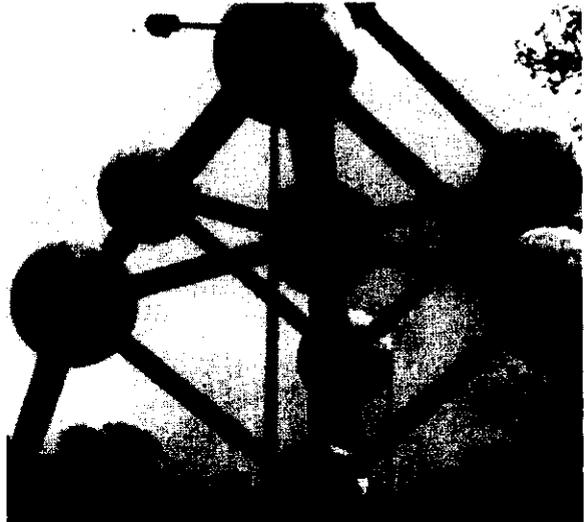


Fig.1.1.1.\_Atomium, es un mirador, una enorme obra de arte, se encuentra en Bélgica y representa la estructura del hierro.

Químicamente el Fe es un metal activo, se combina con los halógenos y con el S, P, Ca y Si. Desplaza el hidrógeno de la mayoría de los ácidos débiles. Arde con oxígeno formando tetróxido triférrico. Expuesto al aire húmedo, se corroe formando óxido de hierro hidratado, que da como resultado una sustancia pardo-rojiza, escamosa, conocida comúnmente como orín. La formación de orín es un fenómeno electroquímico en el cual las impurezas presentes en el hierro interactúan eléctricamente con el Fe, se establece una pequeña corriente en la que el agua de la atmósfera proporciona una disolución electrolítica; el agua y los electrolitos solubles aceleran la reacción. En este proceso el hierro metálico se compone y reacciona con el oxígeno del aire para formar el orín. La reacción es más rápida en aquellos lugares donde se acumula el orín, y la superficie del metal acaba agujereándose (corrosión) [35].

<sup>2</sup> Ver apéndice D

### **Aplicaciones y producción:**

El Fe puro preparado por la electrólisis de una solución de Sulfato de hierro II tiene un uso limitado. El Fe comercial contiene invariablemente pequeñas cantidades de C y otras impurezas que alteran sus propiedades físicas las cuales pueden mejorarse considerablemente añadiendo mas carbón y otros elementos de aleación. La mayor parte del Fe se utiliza mediante un tratamiento especial, como el Fe forjado, el Fe fundido y el acero. Comercialmente, el Fe puro se utiliza para obtener láminas metálicas galvanizadas y electroimanes. Los compuestos de Fe se utilizan en medicina para el tratamiento de la anemia es decir, cuando desciende la cantidad de hemoglobina en la sangre. A principios de la década de 1990, la producción anual de hierro se aproximaba a 920 millones de toneladas métricas.

### **1.2 GOETHITA.**

También se le denomina como: Goethite, Goetita ó Goethita, cuyo nombre se le debe al escritor, filósofo y poeta alemán: Johann Wolfgang Von Goethe (1749-1832). Al inicio de sus obra impero el anhelo de librarse de toda clase de trabas de la libertad en todos sus dominios. Su novela epistolar “Werther”(1772) le dio renombre en Europa. En 1786 viajó a Italia en donde el arte clásico y la naturaleza meridional alimentaron su obra “La misión teatral de Wilhem Meister” (1777). La influencia de la revolución Francesa se percibe en su poema épico-idílico: “Hermann und Dorothea” y en 1808 apareció la primera parte de su obra maestra “Fausto” cuya segunda parte se publicó póstumamente. En 1803 creó una obra cumbre del teatro simbólico. “La hija natural” y compuso las novelas “Las afinidades electivas” y “Años de peregrinación” de Wilhem Meister (1821). De los últimos años de su vida son los libros de poesía “Diván Oriental” (1814-09) y “Elegía de Marienbad” (1823).

### **Estado natural:**

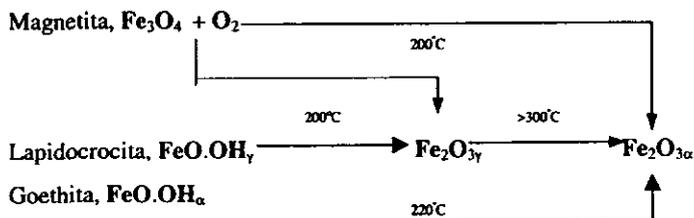
La goethita es un hidróxido de Fe muy común en la naturaleza, el cual generalmente contiene alrededor de un 63% de este metal, muchas veces se encuentra también hasta un 5% de Manganeso. Se forma como un producto de la degradación de otros minerales con hierro. También precipita en el agua y se deposita en el fondo de pantanos y manantiales. Estos depósitos suelen estar asociados con materiales extraños, acostumbran a ser demasiado impuros para la extracción comercial de hierro [36].

El óxido férrico más abundante en la superficie terrestre es la "hematita", de esta le sigue la goethita que es el mineral de hierro más estable cuando está hidratado (fig. I.2.1). Se puede obtener por reacción química o acciones biológicas en mares, encontrándose grandes depósitos en lugares pantanosos por lo que la goethita se la conoce también como mineral pantanoso de Fe. La mayoría de los depósitos de hierro (Fe) que se encuentran en la República Mexicana, grandes o pequeños, corresponden precisamente a aquellos que se localizan en los contactos entre calizas y rocas ígneas intrusadas en ellas (granito, dioritas, granodiorita, y mozonitas, con las sedimentarias donde se alojaron).

Los minerales de Fe que se presentan más frecuentemente en las rocas sedimentarias son la hematita, la goethita y la limonita. Estos minerales predominan en algunos depósitos, pero en la mayoría de los casos actúan simplemente como materia colorante o como material cemental. La goethita es comúnmente encontrada con limonita, más raras veces con hematita. También se encuentra con cuarzo, como un producto de alteración de un sulfuro, especialmente pirita, y como una inclusión, junto con hematita y limonita en mica. En parte, es probable que haya sido formada de limonita.

La limonita, preciosa mena de Fe, es una goethita hidratada,  $\text{FeO.OH.xH}_2\text{O}$  que quizá contenga el agua en solución sólida. El oxhidrato  $\text{FeO.OH}$  presenta como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), dos variantes alfa y gama. La variedad alfa, anhidra e hidratada, se corresponde, respectivamente, con la goethita y la limonita; y la gamma con otro mineral, la lepidocrocita. Calentando ambas variedades, se obtienen los alótropos alfa y gamma del óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En el diagrama que sigue, se indican las relaciones que guardan la goethita y la lepidocrocita entre sí con la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):



### Composición química:

$\alpha\text{-Fe}^{+3}\text{O(OH) FeO (OH)}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{HFeO}_2$  que equivale a un: 27% de O, 62.9% de Fe y 10.1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ; en algunas ocasiones se dice que equivale a 89.86% de sesquióxido de hierro y 10.14% de  $\text{H}_2\text{O}$ . La goethita no contiene un hidroxil (OH) pero el grupo contiene ( $\text{H}^+$ ) en coordinación con los átomos de oxígeno se duplican. Es soluble en HCl. Polímero con akaganeite, feroxyhyte y lepidocrosita.

**Hábito:** La goethita es un cuerpo opaco ó a lo sumo un poco translúcido en los bordes de los cristales siendo estos delgados. Posé lustre adamantino imperfecto. Color amarillento, rojizo y moreno negruzco. Con frecuencia rojo sangre con luz transmitida. Raya amarilla tirando de moreno a amarillo ocre.

### Estructura cristalina:

Cristaliza en el sistema: Ortorrómbico.

Sus ejes cristalinos son:  $a = 4.596 \text{ \AA}$ ,

$b = 9.957 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.021 \text{ \AA}$

El número de coordinación es:  $Z = 4$

Clase:  $2/m2/m2/m$

Grupo espacial: Pbnm, grupo diásporo.

Su aspecto es fibroso, laminado o en escamas, macizo, reniforme y estalactítico, con estructura concéntrica y radiada. A menudo, de aspecto poroso.

Sus cristales, que pertenecen al sistema ortorrómbico, y por su particular disposición y apariencia, se originan muchas variedades del mineral Goethita, teniendo en todos los casos una sola exfoliación fácil y perfecta.

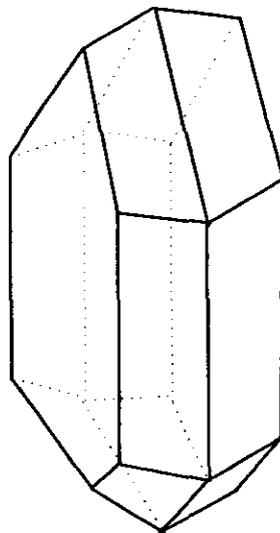


Fig.I.2.1.\_Cristal de goethita

**Distancias atómicas de las tres líneas fuertes de difracción:** 4.18 Å (a esta distancia le corresponde el pico de mayor intensidad en el difractograma de rayos X y por lo tanto se toma como la intensidad relativa al 100%), 2.69 Å le corresponde el 30% y en 2.452 Å el 25%.

**Crucero de cleavage:** {010} muy perfecto; {100} distinto. Fractura irregular. Quebradizo

**Dureza:** 5-5.5

**Peso específico:** 4.13 a 4.37 (aunque disminuye en los ejemplares con impurezas)

**Densidad:** 3.3-4.3 gr/cm<sup>3</sup> (Experimental) y 4.264 g/cm<sup>3</sup> (Calculado).

**Ópticamente:** Ejes ópticos fuertemente dispersados.  $B_{x_{ac}}$  (biaxial) | (010) para todos los colores.

Plano axial para rojo = (100); para amarillo = (001).  $\alpha = 2.26$ ,  $\beta = 2.4$ , y  $\gamma = 2.4$ . Solo débilmente pleocroico.

### Celda unitaria

La goethita con celda ortorrómbica esta constituida por un Fe centrado en un octaedro de oxígenos, los cuales forman parte de una cadena unidimensional orientada paralelamente a lo largo del eje-c (fig. I.2.2); estas cadenas están repartidas en las esquinas de la celda y en cada unión están tres octaedros. La pareja hidroxil esta unida en el plano de los átomos de oxígeno formando una cadena de zigzag, que es paralela al eje-c [17]; es decir, los octaedros de Fe-O-OH forman dobles bandas infinitas que se unen mediante enlaces O-H-O, cuyos átomos de hidrógeno se encuentran ligeramente desplazados respecto al eje O-O [18].

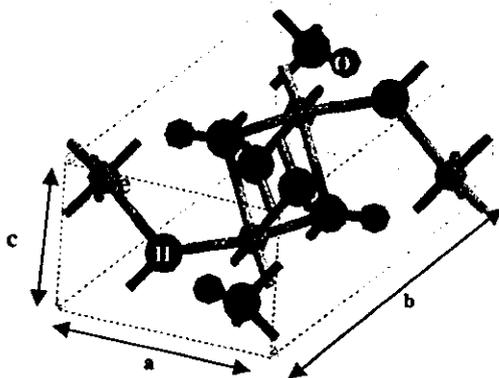


Fig. I.2.2.- Celda unitaria de la goethita.

### Propiedades magnéticas:

La goethita presenta importantes transiciones magnéticas a temperatura ambiente. La Goethita es antiferromagnética [37]. La magnetización neta en un material antiferromagnético es cero, lo que implicaría que la Magnetización Natural Remanente (MNR) de la goethita fuera cero. Sin embargo Strangway et al. [19] observaron una MNR estable y fueron capaces de demostrar una Termorremanencia Magnética (TRM) artificial utilizando una muestra a la cual fueron enfriando a partir del Punto Néel (ver definición  $T_N$ ) en presencia de un campo magnético.

Si la goethita es pura, tiene capacidad intrínseca de adquirir una TRM estable, por lo que la MNR encontrada en los sedimentos deben tener una explicación en estudios paleomagnéticos. Uno de estos estudios afirma que la arenisca (sandstones) roja y otros sedimentos que componen la goethita formada en continentes y bajo los océanos sean probablemente calentadas alcanzando la temperatura Néel y posteriormente enfriado por factores puramente naturales. Debido a este calentamiento y al subsecuente enfriamiento del material, es como se explica un posible crecimiento de su TRM estable [20].

Por otro lado, las posibles causas de la TRM débil que presenta la Goethita pueden ser por [21]:

- 1.\_Desbalanceamiento del espín debido al tamaño ó a imperfecciones en el cristal, por la sustitución de un ión.
- 2.\_La goethita puede tener un ferromagnetismo parásito similar al observado en la hematita.
- 3.\_A la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en el cristal.
- 4.\_Cuando existe una orientación paralela de las sub-redes magnéticas con respecto al eje-c, el cual es también el eje del antiferromagnetismo magnético del espín.

También se ha observado que existe un fuerte decrecimiento de la magnetización entre 250°C y 320°C a causa de la transformación de goethita en hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Esta transformación puede ser representada como:  $2\alpha\text{FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Otros investigadores establecen, que el ferromagnetismo de  $\alpha\text{-FeOOH}$  no es debido al alineamiento del espín encontrado en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sino que es probablemente producido por un desequilibrio del número de espines en las sub-redes, que resultan en vacancias aleatoriamente distribuidas [22] por el hecho de haber estado enterradas, es decir debido a sus antecedentes paleomagnéticos.

El valor de la temperatura de Néel y Curie registrada en la goethita sintética o natural varía desde 70°C hasta 170°C, y en alguna ocasión se ha observado que tanto la temperatura Néel ( $T_N$ ) como la temperatura Curie ( $T_C$ ) coincidieron a  $120 \pm 2^\circ\text{C}$ , por lo que se sugiere que el antiferromagnetismo y el ferromagnetismo de la Goethita deben tener un origen común [23].

#### Datos aportados por el MET Y MEB:

La morfología del cristal es en forma de aguja, tal que su parte alargada es paralela al eje cristalográfico:  $c$  ( $\langle 001 \rangle$ ) [13, 14]. Los otros dos ejes, el vertical y horizontal, se encuentran sobre los planos  $\{110\}$  [15]: su ancho se encuentra a lo largo del eje  $b$  ( $\langle 010 \rangle$ ) y su altura sobre el eje  $a$  ( $\langle 100 \rangle$ ) como lo muestra la fig.I.2.4. Lo anterior es válido si cada partícula es un monocristal. La tangente que va de  $a_0b_0$  es  $4.596/9.957=0.448$  [13-15], el ángulo  $\angle ABO$  es  $24.8^\circ$ . La sección transversal de la partícula, tiene forma de diamante. Se asume que el tamaño promedio del cristal en la dirección  $(110)$  y  $(010)$  son valores representativos proporcionales a la mitad del ancho y largo dando como resultado ese aspecto de diamante.

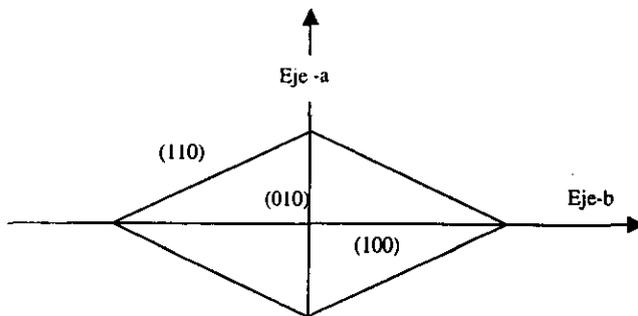


Fig.I.2.3. \_Diagrama de la red cristalina de la goethita vista a lo largo de la dirección  $[101]$ .

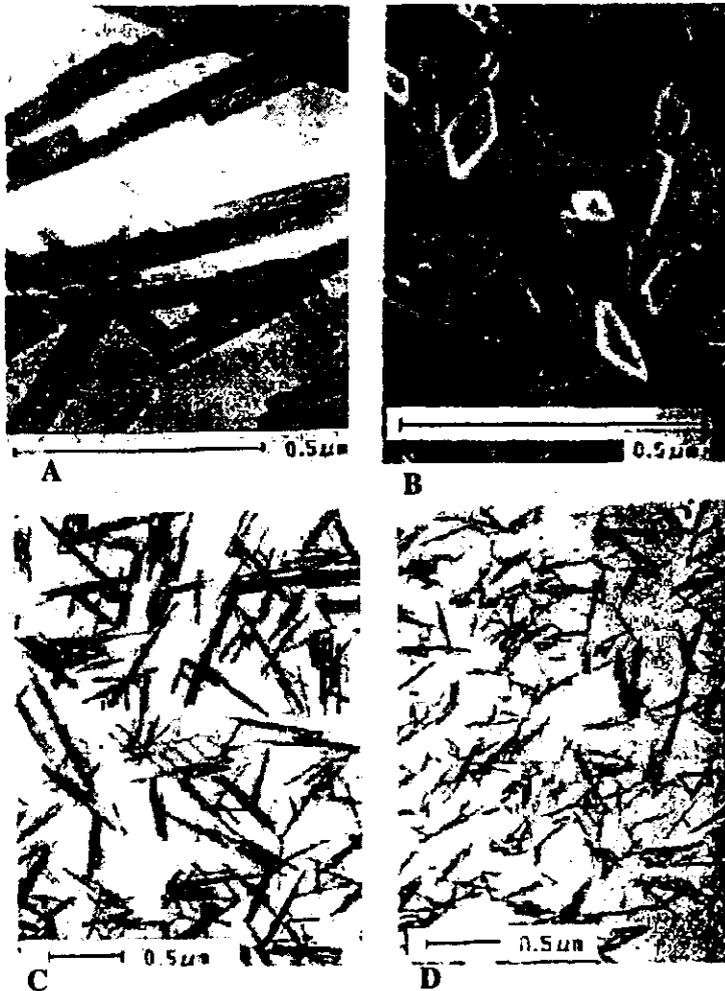


Fig.1.2.4.\_Imágenes de la goethita obtenida por microscopía electrónica. Sólo en (B) corresponde a una imagen tomada por microscopía electrónica de barrido y en donde se ve un corte transversal de las fibras. Observe la forma acicular de los cristales y su variación en el tamaño.

**Importancia comercial e industrial:**

La goethita tiene una importancia comercial como mena de Hierro, a pesar de que esta venga acompañada generalmente por limonita. Las aplicaciones tecnológicas que presenta este mineral son variadas como: la fabricación de pigmentos [8], catalizadores[9], sensores[10] y como instrumentos magnéticos de grabación. La goethita utilizada tecnológicamente es generalmente aquella que se utiliza bajo condiciones controladas.

**Diferencias:**

La ocurrencia de lepidocrocita es la misma que de la goethita. De hecho, con frecuencia, es difícil distinguir entre las dos especies. La lepidocrocita es una forma dimorfa de la goethita también tiene un sistema ortorrómbico pero con diferente relación axial. Se distingue de la hematita por su raya amarilla y de la limonita por su naturaleza cristalina. Aunque la goethita contiene menos agua que la limonita, estos minerales solo pueden ser distinguidos por difracción de rayos-X.

**Principales yacimientos:**

Es un mineral muy abundante sobre todo en Alemania, Francia, Rusia, Gran Bretaña, Canadá. En España es muy frecuente. En la gruta la Dicha, del Edo. de Michoacán, se desarrollan hermosos ejemplares con forma de estalactita.

## Capítulo 2

### **Microscopía electrónica y conceptos básicos en la caracterización de materiales**

Alguna vez se han preguntado ¿porqué no es posible ver un átomo o la nube electrónica con un microscopio óptico?... La respuesta es porque el microscopio óptico trabaja con luz visible, la cual tiene una longitud de onda de  $1 \times 10^{-6} \text{ m} \approx 1 \text{ micra } (\mu\text{m})$  y los átomos tienen un radio promedio de  $1 \times 10^{-9} \text{ m} \approx 1 \text{ nanómetro (nm)}$ . Aquí podemos darnos cuenta que la luz visible tiene una longitud de onda cuya dimensión es 1000 veces mayor que el átomo que se pretende ver; es como si un gigante te arrancara una pequeña astilla que tuvieras enterrada en un dedo, no iba a poder; tendrías que proporcionarle unas pinzas muy finas para realizar semejante tarea.

En los años 30 algunos investigadores se interesaron en fabricar novedosos microscopios con los cuales se pudieran ver escalas menores a las ofrecidas en ese entonces por un microscopio óptico. El investigador con mayor éxito fue Ernst Ruska; la novedad de su microscopio era que ocupaba “electrones” como fuente de iluminación. Los electrones tienen asociada una longitud de onda ( $\lambda$ ), que depende del voltaje de aceleración, menor a un angstrom ( $\text{Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), por lo que nos permiten ver objetos menores a un nanómetro. Por ser partículas cargadas éstos sufren una desviación cuando pasan cerca de campos eléctricos y magnéticos. Si se hace la similitud de esta desviación con la que sufre la luz al refractarse por una lente, entonces es posible construir lentes para electrones usando propiedades electromagnéticas. Estos son los fundamentos teóricos en los que se basan los modernos microscopios electrónicos.

Otra ventaja que se obtuvo al hacer uso de estos microscopios electrónicos, fue la observación de importantes efectos cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Las señales que se obtienen son: rayos X, electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, transmitidos, difractados y Auger (fig.II.1). Con la información que nos proporcionan estas señales es posible realizar una caracterización química y estructural completa de la materia.

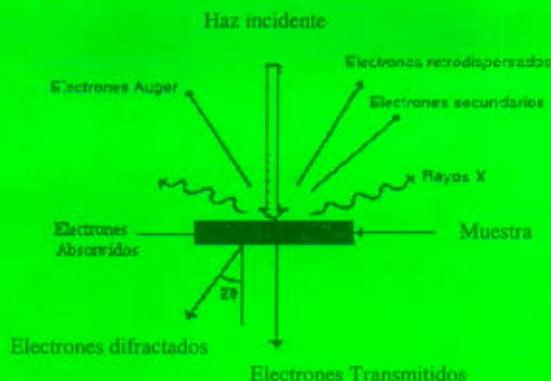


Fig.II.1 \_Señales que se obtienen cuando el haz de electrones interactúa con la muestra.

### Difracción

El físico y astrónomo, Francisco Grimaldi en 1650, descubrió un importante fenómeno óptico llamado por él mismo, "difracción de luz". Este se presenta cuando se interpone un cuerpo opaco en la trayectoria de un haz de ondas ocasionando una desviación; y por efectos de interferencia entre estas ondas desviadas se producen máximos y mínimos (fig.II.2A). También se observa este fenómeno cuando el haz atraviesa una rendija muy angosta produciendo un conjunto de bandas luminosas de intensidad decreciente respecto a la más intensa del centro, comúnmente llamado patrón de difracción (fig.II.2B).



Fig.II.2\_ A) los contornos que se observan de la mano es producto de la difracción. En B) se muestra un patrón de difracción producido en un interferómetro con una ranura circular.

Este fenómeno no se podía explicar considerando que la luz era una partícula, y contribuyó a reafirmar su comportamiento ondulatorio con el experimento realizado por el físico inglés Thomas Young. El experimento consistía en hacer pasar la luz a través de dos rendija que se encontraban cercanas, y se observó un patrón de difracción constituido por franjas más brillantes y detalladas que el obtenido por una sola rendija (fig.II.3B). Al aumentar el número de rendijas, aumentaba también el número de las franjas.

Lo anterior es explicable, si suponemos que pasan ondas de luz por cada rendija: las ondas se difractan e interfieren constructiva y destructivamente dando lugar a zonas claras y oscuras que forman el patrón observado; entre mayor sea el número de rendijas, mayor es el número de frentes de ondas que se interferirán, por lo que aumentan las franjas en el patrón de difracción.

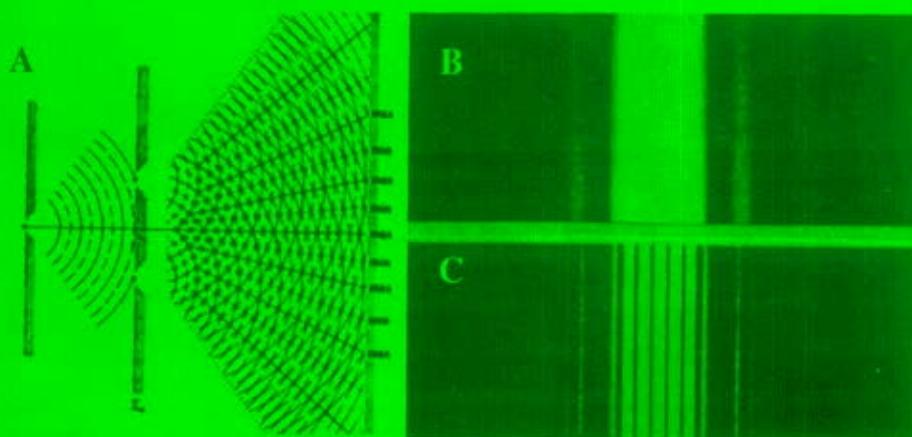
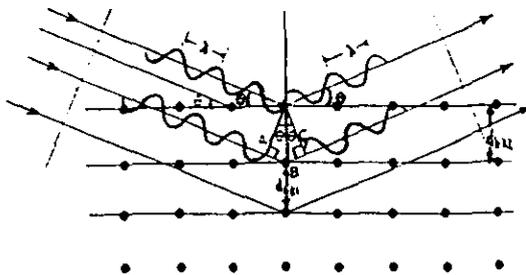


Fig.II.3\_En (A) el haz pasa a través de una rendija y produce el patrón de difracción mostrado en (B), si el haz pasa a través de dos rendijas produciendo dos frentes de onda (A) estas se interfieren dando lugar al siguiente patrón de difracción (C).

## La ley de Bragg

En 1912 Max Laue descubrió que los rayos X eran difractados cuando pasaban a través de un material cristalino. En este caso el cristal debido a sus dimensiones sirvió como rejilla difractora. Poco después W. L. Bragg explicó este resultado considerando que el cristal estaba formado por planos de iones espaciados a una distancia " $d$ "; y suponiendo que la radiación era reflejada (con forma a la ley de la reflexión geométrica) por los iones de cualquier plano, dando como resultado un patrón de difracción debido a la interferencia entre los rayos reflejados en planos sucesivos.

En la figura II.4 se muestra como los haces son desviados por planos de iones que se han colocado verticalmente. El haz que entra en el cristal y es reflejado por un ion de abajo, recorre una distancia mayor antes de salir y encontrarse con el haz que se reflejó en la superficie. Cuando estos haces se encuentran puede ocurrir que lleven fases<sup>3</sup> diferentes, lo que ocasiona que al interferirse se anulen, dando lugar a una franja oscura en el patrón de difracción. Pero si al encontrarse lo hacen con la misma fase entonces tendremos una interferencia constructiva o bien una franja brillante.



La diferencia de caminos ( $\Delta$ )  
va de  $ABC = \Delta$   
o bien  $\Delta = 2AB$   
pero  $AB = d_{hk} \sin \theta$   
 $\therefore \Delta = 2d_{hk} \sin \theta$

Fig.II.4.\_ Cuando existe una interferencia constructiva, el valor de la diferencia ( $\Delta$ ) en los caminos recorridos es un número entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ), por tanto  $n\lambda = 2d_{hk} \sin \theta$ .

La ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Esta ley es totalmente válida para explicar el patrón de difracción producido por cualquier radiación electromagnética al atravesar un cristal.

<sup>3</sup> Ver apéndice D.

Un cristal consiste en un arreglo tridimensional periódico de átomos, los cuales pueden describirse como una red cristalina más una unidad estructural. La red es una abstracción matemática que puede ser: cuadrada, rectangular, en paralelogramo, hexagonal o de diamante; más conocidas como redes de Bravais. Y la unidad estructural puede variar desde un átomo hasta una moléculas. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red asociada al cristal.

### Rayos X y electrones Auger

Sabemos que el átomo está formado de electrones que se encuentran en diferentes niveles o capas de energía alrededor de su núcleo. Los niveles son: el nivel "K" que es el más próximo al núcleo y que albergara a lo más 2 electrones; el siguiente es él "L" el cual puede acomodar 8 electrones; el tercero es él "M" con 18 electrones y los dos últimos llamados "N" y "O" que también albergan a lo más 18 electrones en su respectiva órbita. La energía de éstos niveles, decrece con forme aumenta la distancia al núcleo. Cuando un electrón de una capa interna del átomo es expulsado por un electrón de alta energía del haz incidente, se dice que el átomo está en un estado excitado. Para que regrese a su estado de mínima energía o estado base, el átomo libera la energía extra por dos caminos distintos: puede hacer que un electrón de las capas superiores ocupe el hueco en la capa interna, emitiendo un fotón o emitiendo otro electrón de una capa superior (fig.II.5).

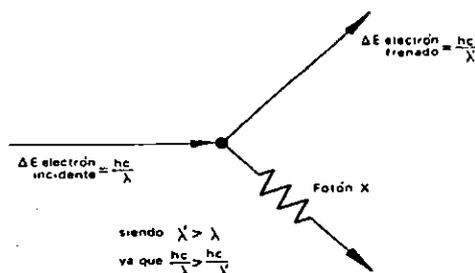


Fig.II.5. La energía perdida se transforma en radiación X que tiene una  $\lambda$ , dada por:  $\lambda = hc/\Delta E$ , donde  $\Delta E$  es la cantidad de energía perdida por el electrón,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  Js es la constante de Planck

La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger. Ambos efectos son muy importantes, debido a que sus energías son características de los elementos que los emitieron. Al recolectar y analizar los rayos X característicos obtendremos como resultado

un espectro, el cual nos indicará los elementos químicos que conforman la muestra en forma cualitativa y si medimos las intensidades de emisión del espectro, lo que obtendremos será un análisis químico cuantitativo. Haciendo uso de un MEB, podemos seleccionar un área más pequeña dentro de la muestra bajo observación y observar con ayuda de estos rayos X característicos, una distribución de los elementos químicos dentro del área seleccionada. A este último análisis se le llama comúnmente mapeo químico.

### **Electrones retrodispersados, secundarios y absorbidos.**

Estas señales se generan de la misma manera como lo hacen los electrones Auger, la diferencia va a consistir en que estas señales penetran más la muestra y la distancia de penetración es lo que las distinguen: los electrones retrodispersados provienen de una región que se encuentra a  $0.5\mu\text{m}$  por debajo de la superficie y los electrones secundarios provienen de una región de 5 a  $10\text{nm}$ . Si tomamos estos dos tipos de señales para producir una imagen lo que obtendremos será una reproducción topográfica de la muestra. Mas vamos a tener algunas diferencias en la imagen. La imagen obtenida por electrones retrodispersados nos proporcionará una composición de la muestra debido a que penetran más dentro de ella. Observe la fig.II.6 aquí se ve como las imágenes sirven como complementarias en el estudio que se realiza. Sin embargo no siempre se pueden obtener imágenes bien definidas por electrones retrodispersados, estas imágenes dependerán del porcentaje del número atómico en la superficie de la muestra y del ángulo de incidencia del haz electrónico con que se bombardea.

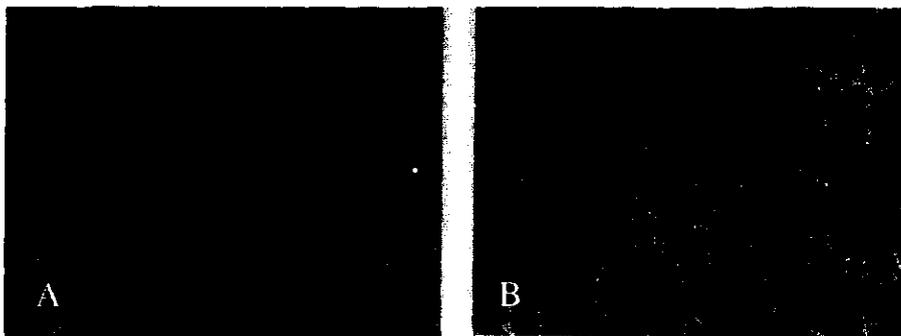


Fig.II.6 en (A) se observa la superficie topográfica de la muestra obtenida por electrones secundarios y en (B) se muestra la misma superficie topográfica pero ahora por electrones retrodispersados.

Los electrones absorbidos (ver fig.II.1), su mismo nombre lo dice, son aquellos que son absorbidos por la muestra. Usando un detector adecuado, podremos medir sus energías que nos informarán acerca de la resistividad del material.

## MET y MEB

Si observamos la fig.II.1, vemos que los electrones que atraviesan la muestra en estudio, se clasifican en dos tipos: los transmitidos, es decir, los que pasan la muestra sin ser desviados de la dirección incidente; y los difractados, los que sí sufren una desviación. La lente objetiva del MET (fig.II.7) hace uso de estos electrones para formar la imagen del material.

Si variamos el voltaje aplicado a las lentes electromagnéticas, de tal forma de enfocar el plano focal en lugar de la imagen, lo que se obtiene es un patrón de difracción, los cuales se analizan de forma similar que los patrones de difracción obtenidos por rayos X.

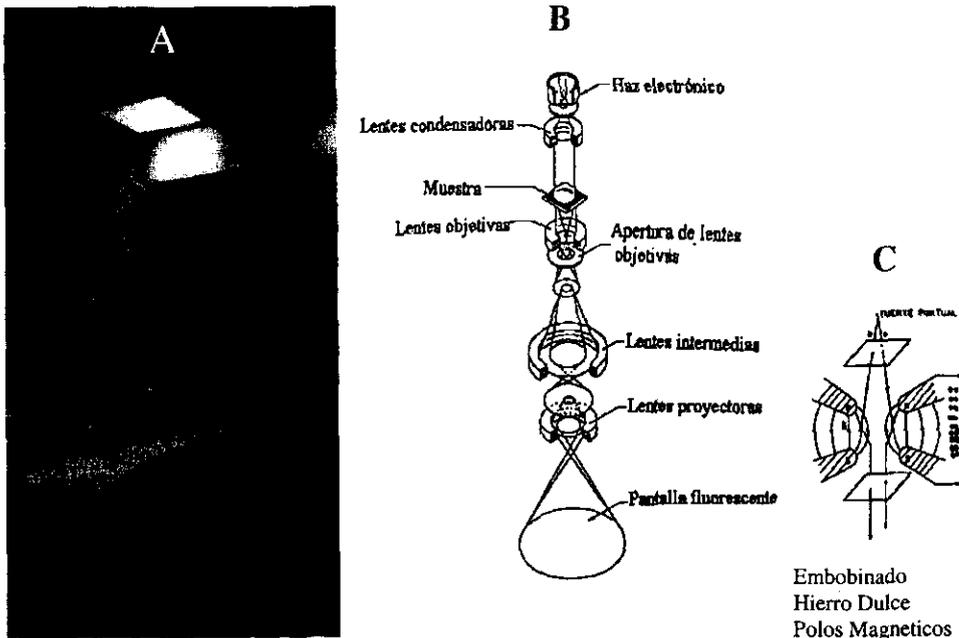


Fig.II.7.\_(A) MET de la marca JEOL 100cx, (B) Descripción del recorrido del haz electrónico dentro de un MET para formar una imagen y en (C) es el acercamiento de una lente electromagnética.

Si la imagen es producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de "campo claro". El contraste en estas imágenes es producido por diferencias de intensidades. Como se "eliminan" los haces difractados, en las regiones en las cuales se producirían estos, se observarían oscuras. Por otro lado, si la imagen se forma dejando pasar uno de los haces difractados obtendremos una imagen de "campo oscuro", en donde solo se mostrará brillante la región de donde proviene el haz difractado.

En los microscopios electrónicos el tamaño de la longitud de onda del haz de electrones incidente depende del voltaje de aceleración utilizado, por ejemplo para el MET que trabaja con 100KV presenta una longitud de onda de  $0.037\text{\AA}$ , con la cual se puede alcanzar una resolución de  $3.0\text{\AA}$ . Mas tiene sus desventajas, al ir subiendo el voltaje no implica una mejor resolución ya que existen varias aberraciones en las lentes electromagnéticas que se amplifican con el voltaje, por ejemplo la aberración esférica.

El MEB posee una resolución y profundidad de foco mayores al obtenido por un microscopio óptico. El MEB se barre la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña (con un diámetro  $D < 1\text{nm}$ ), el cual tiene una alta energía y genera una imagen punto a punto de la muestra usando electrones secundarios o retrodispersados (fig.II.8). Debido a la interacción con los electrones del material, nos permite obtener mayor información sobre, por ejemplo, la orientación cristalina, la composición química, y la morfología de la superficie de la muestra.

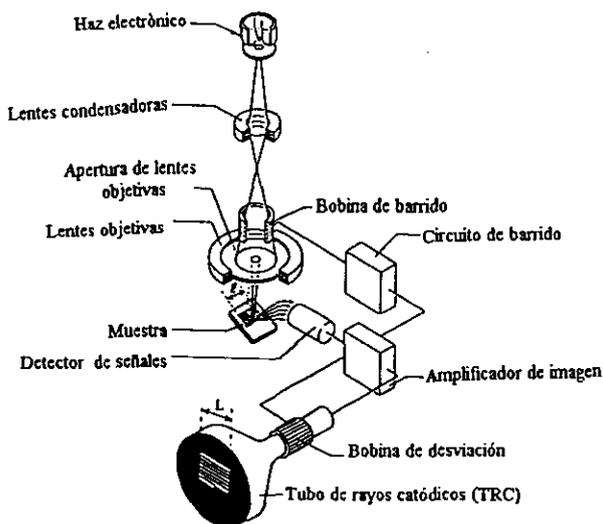


Fig. II.8. Descripción de la trayectoria que sigue el haz a través de un MEB para formar una imagen.

## Capítulo 3

### Procedimiento experimental

#### Obtención de la muestra

El mapa (fig.III.1) indica la localización de la mina de donde extrajo el mineral que tenemos en estudio, en la siguiente página colocamos una fotografía del interior de la mina, fig.III.2.

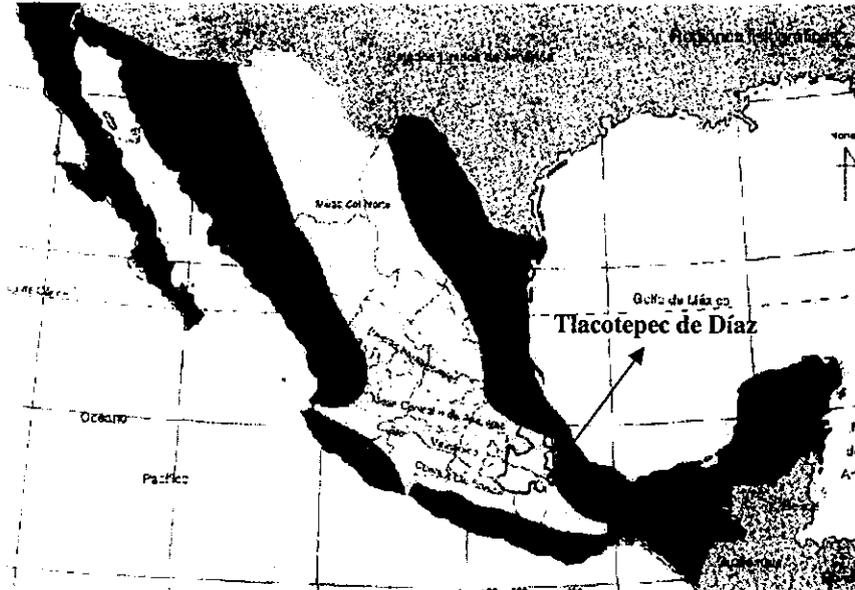


Fig.III.1.\_La mina de donde extrajeron las muestras se localiza en la aldea "La Guacamaya" en el municipio de Tlacotepec de Díaz, y este a su vez a la Sierra Madre Oriental de México, en el estado de Puebla.

Las muestras llamaron nuestra atención por la forma tan repetitiva que presentan. La fig.III.3 exhibe la imagen muy característica de ésta, tiene aspecto de "abrazadera o de hot dog", donde la parte alargada sería la salchicha y la otra que la cubre, el pan. La similitud proviene a partir de la parte que envuelve, ya que esta no cubre completamente a la otra, solo lo hace en su parte central dejando salir los extremos. Aún más, al efectuar un corte transversal a la pieza (fig.III.3), observamos como en el interior se siguen distinguiendo ambas partes, debido a que conservan sus diferencias en coloración y porosidad. Por lo tanto fue necesario dividir el

material en dos partes: llamamos “parte externa” (*P.E.*) a la que envuelve y a la otra “parte interna” (*P.I.*), por obviedad.

A continuación describiremos el proceso efectuado en cada técnicas aplicada, tanto en la tanto *P.I.* como en la *P.E.*

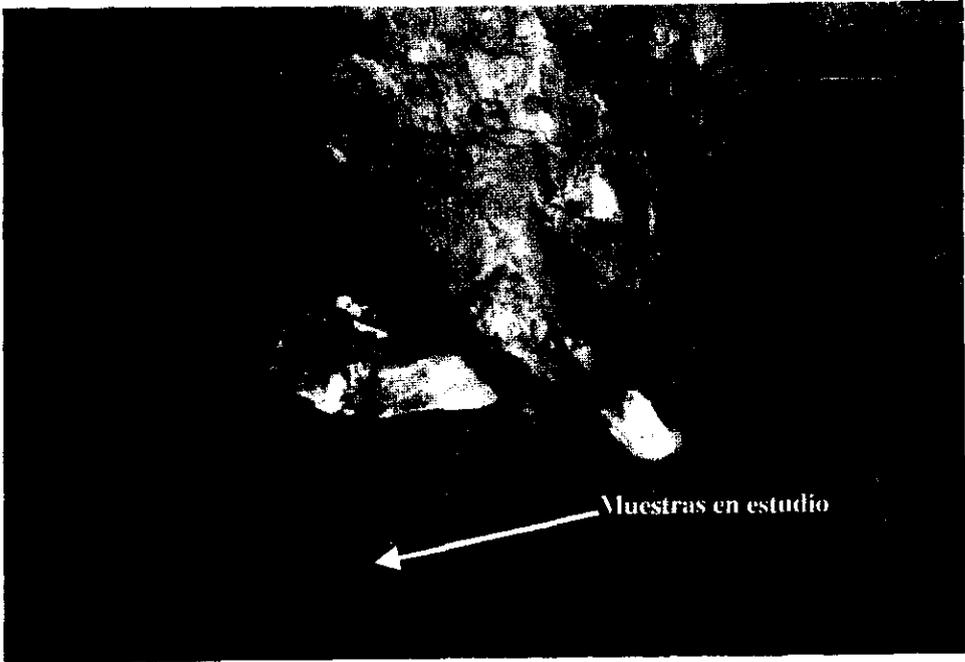


Fig.III.2 Fotografía del interior de la mina en Tlacotepec de Díaz de donde se extrajo las muestras en estudio

### **Difracción de rayos-X**

Con la idea de conocer la estructura cristalina, de las partes de la muestra utilizamos la técnica de difracción por rayos X aplicada a muestras en polvo. Para ello preparamos las muestras en polvo, los cuales los hicimos pasar a través de un tamiz. El tamiz ocupado es una malla constituida por un enrejado cuadrícula, la longitud de cada cuadro es  $\approx 270\mu\text{m}$ . Después colocamos el polvo en porta muestras de plástico para introducirlos al difractómetro de la marca SIEMENS D-5000, el cual hizo incidir una radiación  $\alpha\text{Cu}$  en la muestra y el software del difractograma analizó de manera automática los difractogramas encontrados.

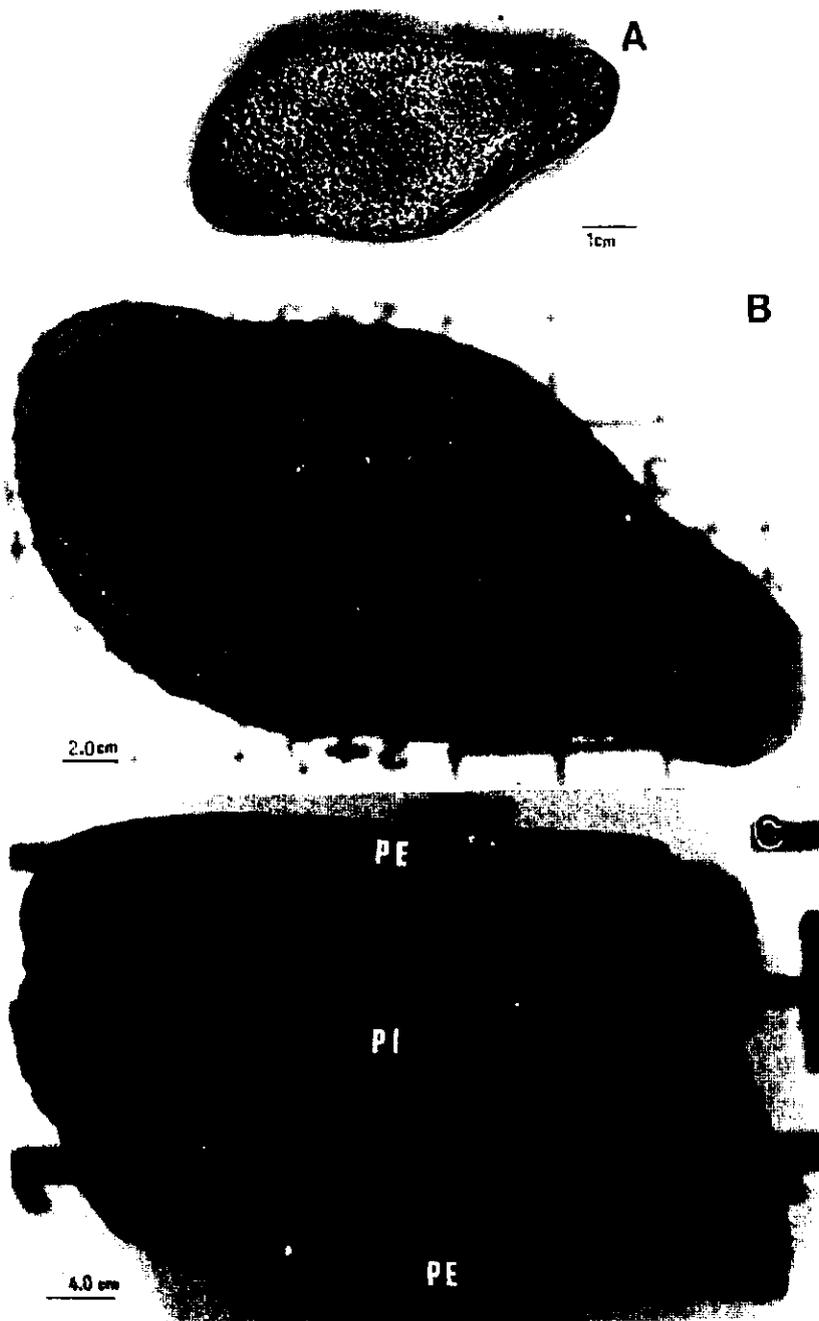


Fig.III.3 Fotografía de las muestras bajo análisis. En (A) se exhibe el tamaño real, en (B) se puede ver que la *P.E.* tiene forma de abrazadera y no envuelve completamente los extremos de la *P.I.* (C) es un corte transversal, donde se indica las regiones en que se encuentran la *P.E.* y la *P.I.*

### **Microscopía electrónica de barrido**

La finalidad con este análisis es conocer la morfología de la superficie y la composición química de la muestra. En algunos casos también pulverizamos y tamizamos al mineral. La preparación fue la siguiente, colocamos una capa de pegamento de carbón en la superficie de un porta muestras sobre el cual se le espolvorea la muestra, tratando de que quedara lo más dispersa. En el caso de la muestra completa, sólo se pega el trozo a analizar. Posteriormente se recubrió con una capa de oro para evitar el daño por radiación o por posibles efectos de carga que se pueden presentar en la muestra por una pobre conducción electrónica. El análisis fue efectuado en un Microscopio Electrónico Analítico de Barrido de la marca Philips Mod. XL30 que tiene una Microsonda de la marca EDAX Mod. DX-4.

### **Microscopía electrónica de transmisión**

La estructura y parámetros de red, así como defectos, son fácilmente analizados por Microscopía Electrónica de Transmisión. Con este fin utilizamos un Microscopio Electrónico de Transmisión Analítico de la marca JEOL 100 CX, el cual tiene conectado un detector de rayos X característicos EDS (espectro de dispersión de energía) de la marca KEVEX, y un Microscopio JEOL 2010 con un detector EDS de la marca NORAN. Los modos de operación del microscopio fueron imagen de campo claro, imagen de campo oscuro, difracción de área selecta y microdifracción. Aquí se prepararon unas mallas de cobre sobre las cuales colocamos la muestra en polvo (mencionada anteriormente) diluida en alcohol iso-propílico, con la finalidad de que quedará la muestra entre las rendijas. Antes de depositar la muestra sobre la rejilla de cobre, a ésta se le colocó un recubrimiento plástico (Colodion) y finalmente una película delgada de carbón sobre su superficie, para evitar posibles efectos de carga como los comentados en la sección de Microscopía Electrónica de Barrido.

### **Microanálisis químico**

El análisis por difracción de Rayos X nos presenta las fases que componen la muestra en forma general y relativamente rápido pero no nos indica la posición puntual de éstas. Para obtener esta información utilizamos el método de análisis de rayos X característicos, estos son analizados por detectores EDS, los cuales se encuentran adaptados en los microscopios electrónicos ya mencionados. Al análisis por rayos X característicos se le conoce también como microanálisis químicos. Los resultados que se obtienen de aquí señalan no solo los elementos que componen la muestra, sino que nos indican dentro de ella el lugar en donde se localizan.

Además, es posible obtener la imagen de la muestra utilizando sólo la señal de Rayos X del elemento de interés, produciendo las imágenes llamadas "mapeos químicos", los cuales son el mapa de la zona de donde proviene la señal.

Las muestras utilizadas, tanto en Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, pueden ser fácilmente analizadas a partir de Rayos X característicos generados por medio de los detectores EDS que tienen conectados.

### **Pulido a espejo para la observación de las muestras a través del microscopio óptico**

Recortamos las muestras en forma de cubitos que medían  $\approx 3\text{mm}$  de lado. Pulimos la muestra con una solución de alúmina (0.3 Micro alfa alumina), tratando de eliminar las porosidades, hasta que esta superficie quedará a espejo. Las muestras preparadas de esta forma sirvieron para caracterizar a nivel microscópico las diferencias entre la *P.I.* y la *P.E.* El estudio de ellas se efectuó por un microscopio de luz polarizada de la marca ZEISS modelo Axiotech (MC 80 DX); con él podemos obtener imágenes con contraste de fase, campo claro y oscuro, iluminación normansky, contraste diferencial, y por supuesto, contraste de luz polarizada. A estas mismas las observamos a través del MEB de la marca JEOL 2010 con un detector EDS de la marca NORAN.

El éxito en las aplicaciones de una técnica dada en el análisis de materiales depende en gran medida del método de preparación de la muestra.

## Capítulo 4

# Resultados

### IV.1\_Microscopía óptica

Si observamos nuevamente la fig.III.3 notaremos inmediatamente las diferencias entre la parte externa (*P.E.*) y la parte interna (*P.I.*); una de ellas es su coloración: la *P.I.* es más clara. Cuando tuvimos que fraccionar la muestra nos percatamos que la *P.I.* es más frágil que la externa, por lo que se nos dificultó hacer polvo a ésta última.

La fig.IV.1a, exhibe la imagen de la *P.E.* vista a través del microscopio óptico mientras que la fig.IV.1b es la correspondiente a la *P.I.* En ellas se pueden identificar pequeños cristales (regiones claras) en ambas partes, pero la *P.I.* contiene una mayor densidad de éstos, razón por la cual presenta una coloración más clara. En cambio la *P.E.* cuenta con un número mayor de áreas oscuras, haciéndola aparecer poco porosa, lo cual también repercute en su coloración y dureza. A partir de estos resultados nos dimos a la tarea de hacer un análisis por microscopía electrónica, para poder caracterizar de forma más precisa al material.

### IV.2.\_Microscopía electrónica de barrido

La fig.IV.2.a presenta una imagen del MEB de la muestra usando electrones secundarios. Las siguientes imágenes (fig.IV.b-d) son mapeos químicos que indican concentraciones de Si, O y Fe respectivamente. Para obtener estas imágenes se realiza un análisis químico a lo largo de la muestra, quedando identificado cada elemento químico por distintos tonos de grises que contrasten en una fotografía de blanco y negro o asignando diferente coloración. La fig.IV.2a muestra la imagen de la interfase entre la *P.I.* que se encuentra en la región superior izquierda, y la *P.E.*, que se encuentra en la región inferior derecha. En ella podemos distinguir como la *P.I.* es más porosa. La región más oscura que aparece en la parte inferior de la imagen, y que asemeja una pequeña montaña, es carbón del que se recubrió la muestra para su estudio. En estos mapeos químicos las regiones claras indican la localización del elemento que desea conocer. En la fig.IV.2b, las partes claras nos muestran concentraciones de Si, en la fig.IV.2c, de O y en la fig.IV.2d de Fe.

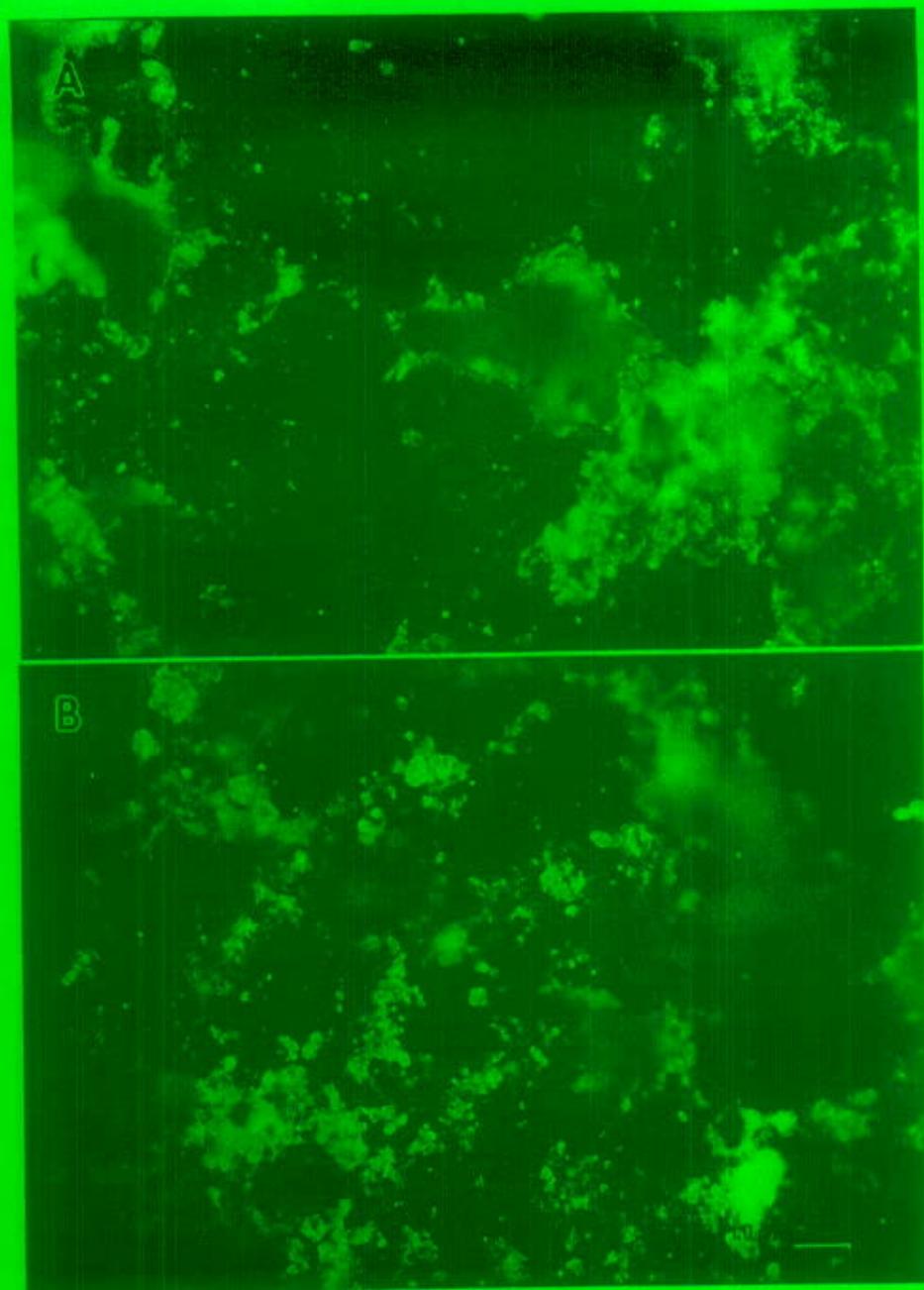


Fig.IV.1 Imágenes de microscopía óptica usando luz polarizada. (A) *P.E.* y (B) *P.I.*. Aprecie las pequeñas incrustaciones en ambas partes. En este caso, los cristalitas presentan un contraste claro, mientras que el óxido de hierro se presenta en obscuro.

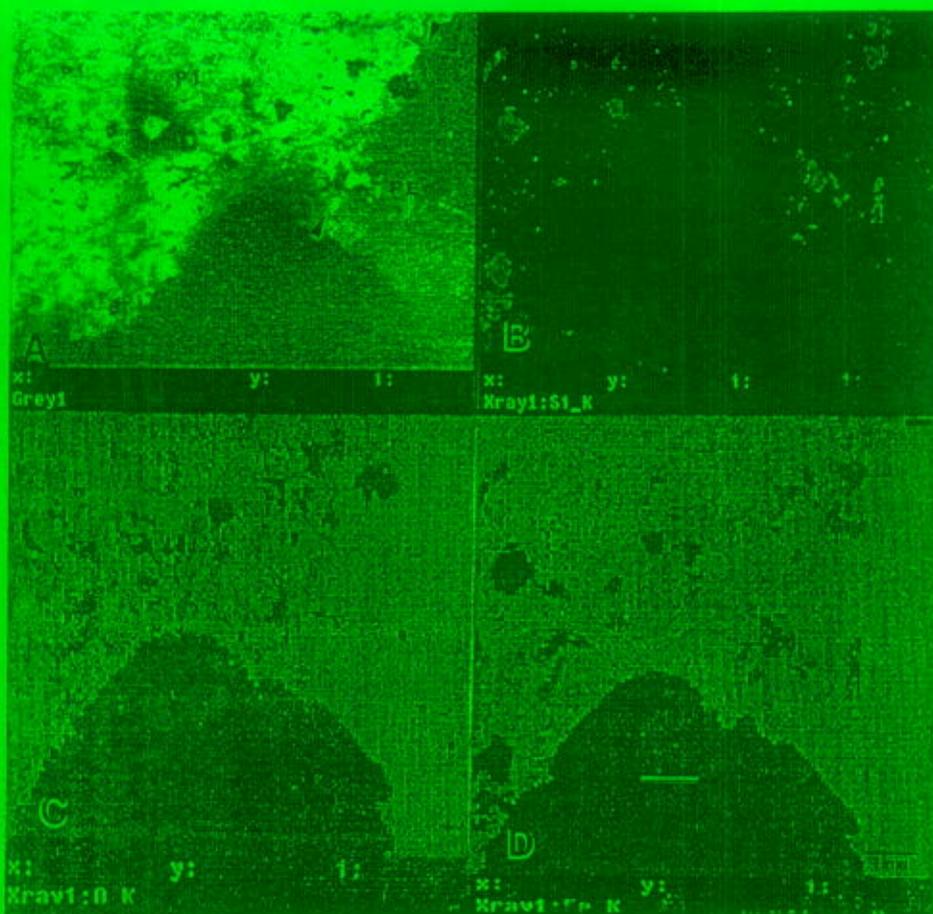


Fig.IV.2. Estos mapeos químicos fueron obtenidos por un MEB, y exhiben la interfase entre la *P.E.* y la *P.L.*, la cual esta indicada con las cabezas de flecha en (A). (A) Muestra la imagen de electrones secundarios; (B-D) los mapeos químicos con la señal del Si en (B), O en (C) y Fe en (D).

En conclusión, por ahora sabemos que tanto la *P.L.* como la *P.E.* están formadas en mayor proporción de Fe y O y los huecos que no son recubiertos por el Fe ni por el O (fig.IV.2c y d), los ocupa el Si.

Basándonos en lo anterior, afirmamos que en las porosidades se encuentran partículas de Si formando precipitados, lo cual se afirma una vez más en la fig.IV.3 en donde apreciamos como la muestra esta formada por pequeñas partículas incrustadas. El tamaño de estas partículas varía desde mayores a  $1\mu$  hasta menores a  $50\mu$ . La fig.IV.3

es también una imagen de MEB, pero a una amplificación mayor. Compare las escalas: es fig. anterior mide  $\approx 8\text{mm}$  y está mide  $\approx 1\text{mm}$  a lo largo. Observe como a escalas mas pequeñas, se vuelve difícil distinguir las diferencias de la *P.I.* con respecto a la *P.E.*

La fig.IV.4 nos presenta un acercamiento de dos tipos diferentes de partículas incrustadas. Después procedimos a efectuarles un microanálisis químico a cada una de ellas (fig.IV.5). Las partículas que tienen forma irregular en la fig.IV.4, contienen los elementos químicos: Si en un 60wt% y O en un 37wt% de acuerdo al espectro mostrado en la fig.IV.5.a. Las partículas que se presentan en fig.IV.4b, tienen una forma alargada y están compuestas principalmente por: O con un 34wt%, Al en un 24wt% y Si en un 28wt%, y en menor proporción: K, Fe y Na (fig.IV.5b).

Por lo que, ahora sabemos que las incrustaciones no solo están compuestas por Si, sino que contienen otros elementos más. Posiblemente las partículas alargadas provengan de un grupo de Silicato, con las características encontradas se acerca al grupo de Feldespatos llamados Ortoclasa. Las partículas irregulares también parecen ser un Silicato, lo más probable es que sea Cuarzo, con un poco de contaminantes de Sn y Fe.

Para poder dar una explicación de cómo se formaron estas partículas, procedimos a realizar el análisis químico de una piedra perteneciente a la mina, que se encontraba en contacto con la muestra en estudio. En la fig.IV.6a se ve una imagen de ella y podemos apreciar como está también constituida por varias partículas incrustadas. La fig.IV.6b es la misma imagen pero vista a través de un MEB, por lo que fue posible realizar un análisis de rayos X característicos de las diferentes partículas que la forman de acuerdo al contraste que presentan. Para distinguir de donde provenían cada análisis se enumeraron las diferentes partículas. Todas estas partículas presentaron Fe, O y Si en diferentes proporciones y en una pequeña proporción Al, S y K.

La fig.IV.7 presenta los espectros de EDS más característicos: la fig.IV.7.a, proviene de la región que tiene el núm.1 en la fig.IV.6b; de igual manera, la IV.7b de 3, la IV.7c de 4 y la IV.7d de 6. Por tanto podemos concluir que el medio ambiente que rodeaba a la muestra bajo estudio era rico en Si, Al, O y K; lo cual confirma que en efecto los contaminantes de la muestra tienen su origen y en el medio ambiente que la rodeaba.

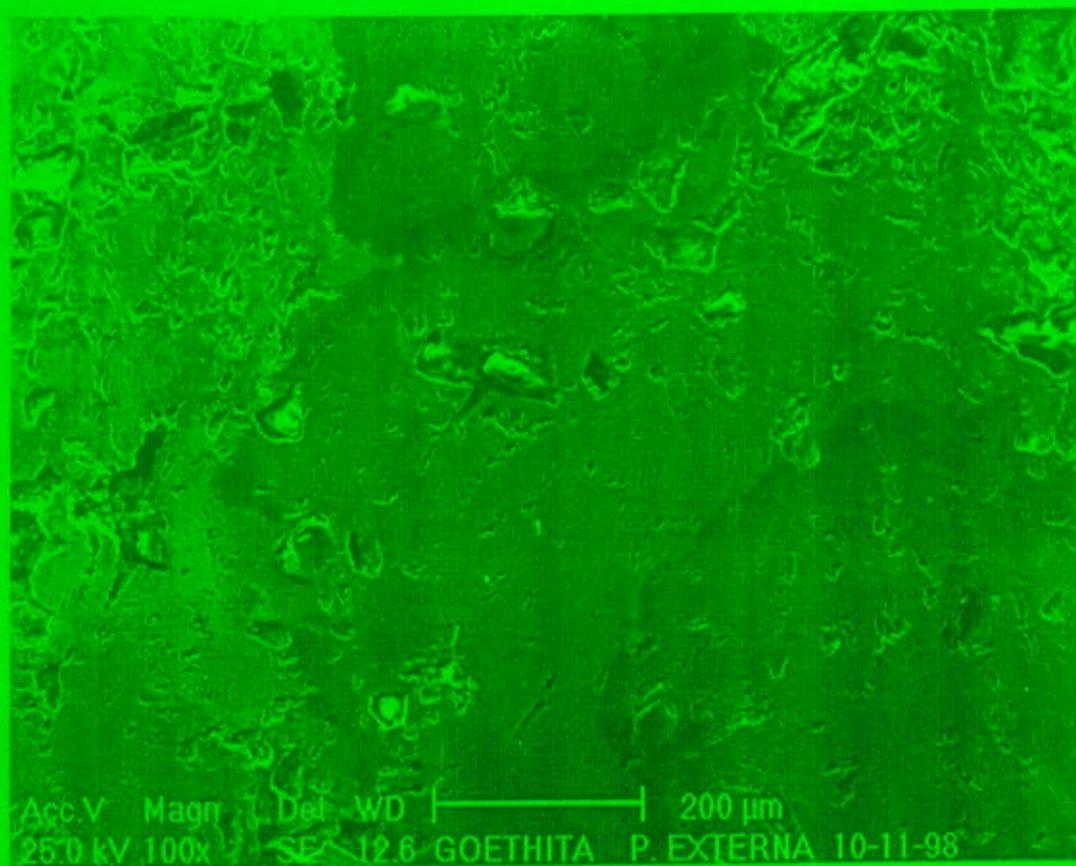


Fig.IV.3. Imagen de MEB de la P.E. de la muestra en donde se observa que existen partículas incrustadas en los poros de ésta. Observe las diferentes formas que presentan estas incrustaciones.

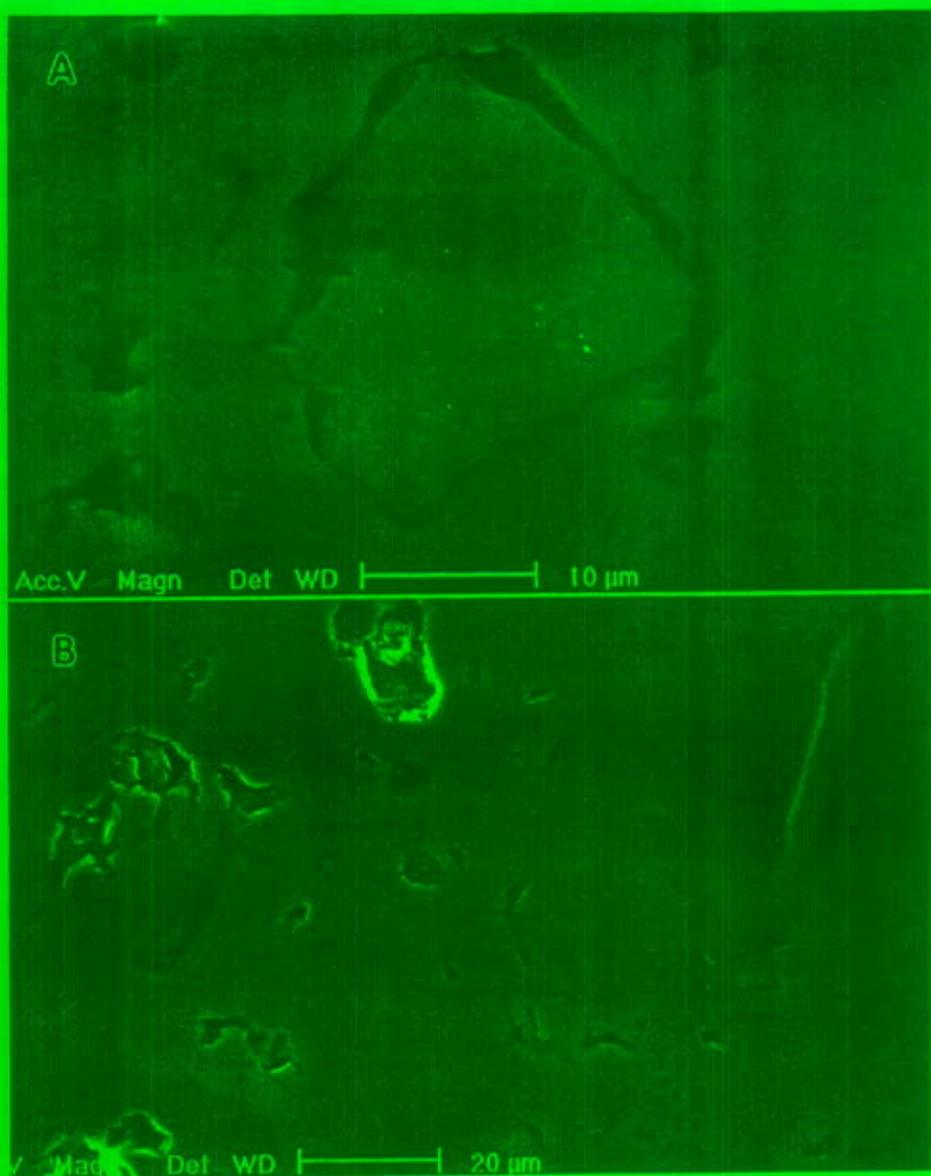


Fig.IV.4\_Imágenes de MEB donde se han amplificaron las zonas en que aparecen partículas incrustadas, con el fin de apreciar su morfología. Observamos principalmente partículas sin forma (A) y partículas alargadas (B).

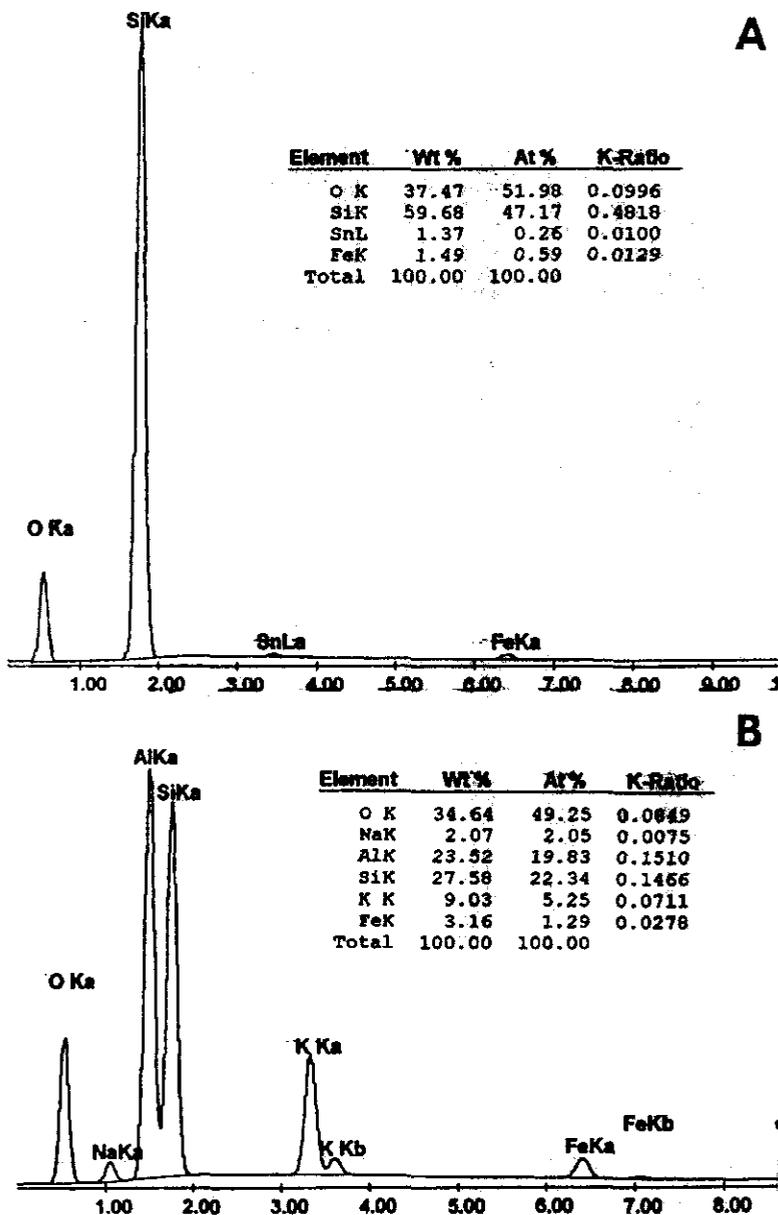


Fig.IV.5 Espectros de microanálisis de rayos X por EDS de las partículas mostradas en la fig. IV.4. El espectro (A) se obtuvo de la partícula que no presenta una forma definida y (B) de la partícula alargada.

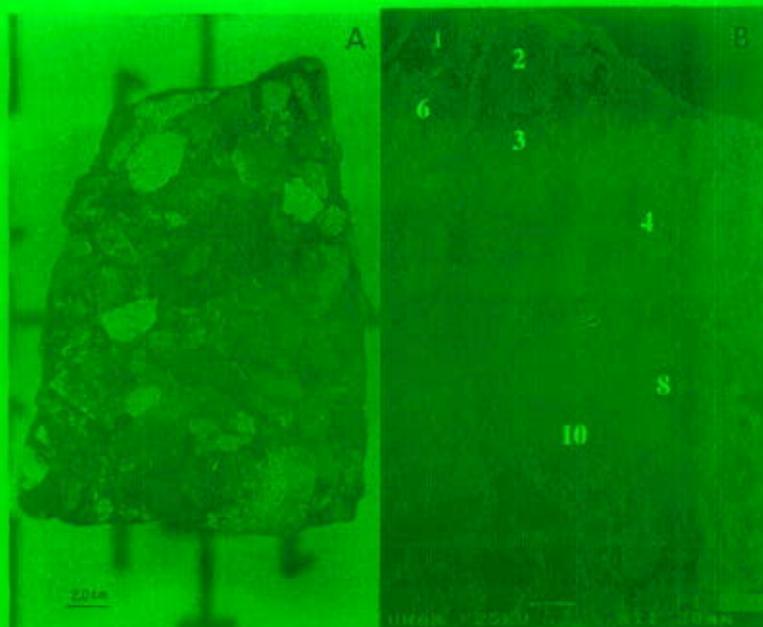


Fig.IV.6\_(A) Imagen de la piedra que rodeaba a la muestra dentro de la mina. Imagen de MO, (B) imagen de MEB. Los contrastes se diferencian con un número para realizarles microanálisis.

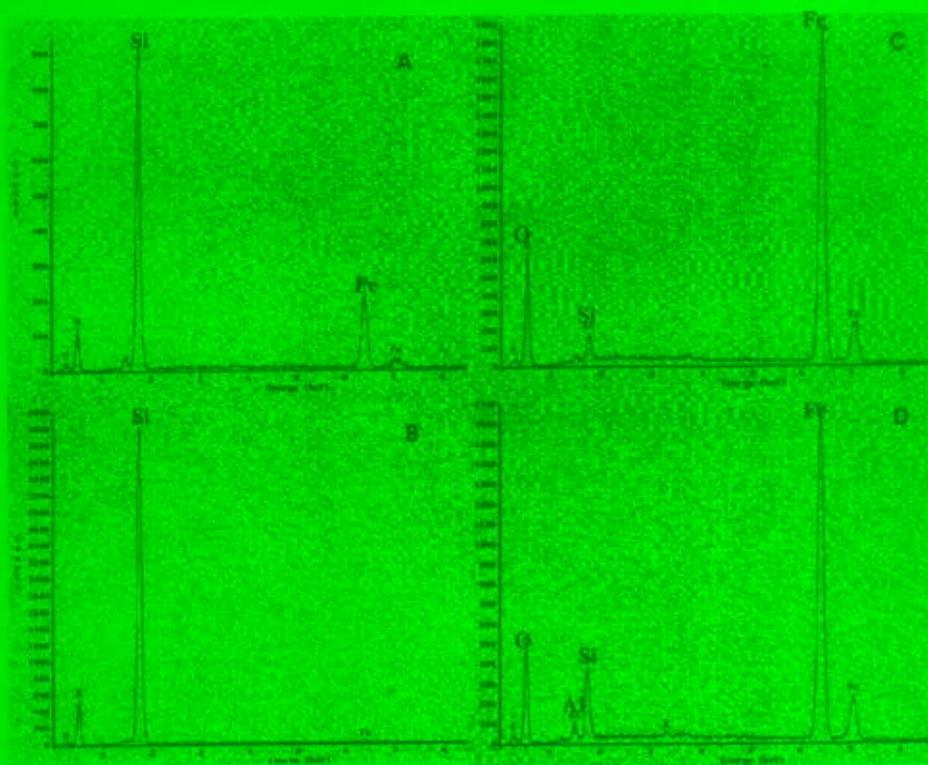


Fig.IV.7. Espectros EDS provenientes de la fig.IV.6B. El espectro EDS en A proviene de la zona marcada con el núm. 1, el espectro en B de la zona 3, C de la zona 4 y D de la zona 6.

### IV.3\_Mapeos químicos

Para tener una mejor descripción y caracterización química de los diferentes tipos de partículas que conforman la muestra de estudio realizamos el mapeo químico a mayores ampliaciones (fig.IV.8) en el que se ve, una vez más, que en los poros se encuentran partículas de Si. Podemos decir de esta figura que los principales elementos de los que esta formado tanto la *P.E.* como la *P.I.* son: **Fe**, **O** y **Si**. También se realizó un análisis químico de la matriz donde estaban embebidas las partículas y resulto estar compuesta por **Fe** en un 62wt%, de **O** en un 28wt% y de **Si** en un 2wt%. Podemos suponer que tanto el **Si**, así como el **K**, **Na** y **Al** tienen su origen del medio en donde se encontraba la muestra

Con los avances que teníamos, procedimos a realizar un estudio de la microestructura de ambas partes. La fig.IV.9 es una imagen de MEB, la cual se ve diferente de la fig.IV.8, debido al cambio en el método de preparación de las muestras. El método empleado en la fig.IV.8 fue la técnica de pulido; en la fig.IV.9 es por la de polvo. En esta imagen se pueden ver las diferentes morfologías que presentan las partículas que constituyen la *P.I.* y la *P.E.* En los mapeos químicos las partículas más grandes ( $\approx 50\mu\text{m}$ ) presentan altas concentraciones de **Fe** y **O**, también se puede observar (fig.IV.9E) que existen algunas partículas que están constituidas solo por **Si**.

Las partículas más grandes que aquí se presentan parecen estar *formados por un* conjunto de conglomerados más pequeños. Para confirmarlo realizamos un acercamiento de la partícula más grande que se encuentra en la fig.IV.9A y lo que obtuvimos fue la imagen que aparece en la fig.IV.10A; en ella observamos que la partícula está compuesta por pequeñas fibras que miden aproximadamente media micra y otras que tienen un aspecto laminar y de mayor tamaño.

Y siguiendo con los análisis de la *microestructura*, encontramos las demás partículas exhibidas en la fig.IV.10; se aprecia como las estructuras más grandes están constituidas por otras más pequeñas y con forma alargada o de agujas (fig.IV.10B y 10C). También se observan estructuras laminares en la fig.IV.10d. Al realizarles sus respectivos microanálisis, resultó que todas ellas contienen: **Fe**, **O**, **Si** y **Al** pero en diferentes proporciones.

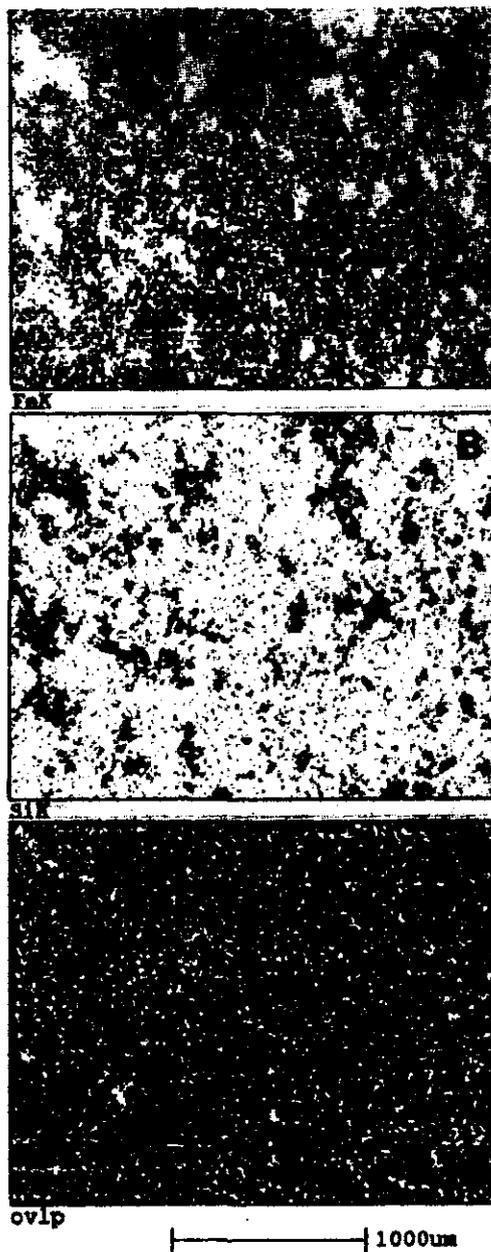


Fig. IV.8.\_ Mapeo químico de la P.I., en (A) los contrastes más oscuros señalan concentraciones de Fe, y en (B) del Si, comparando estas dos imágenes se observa que los espacios que no son cubiertos por el Fe son llenados por el Si. En (C) se sobreponen ambas imágenes

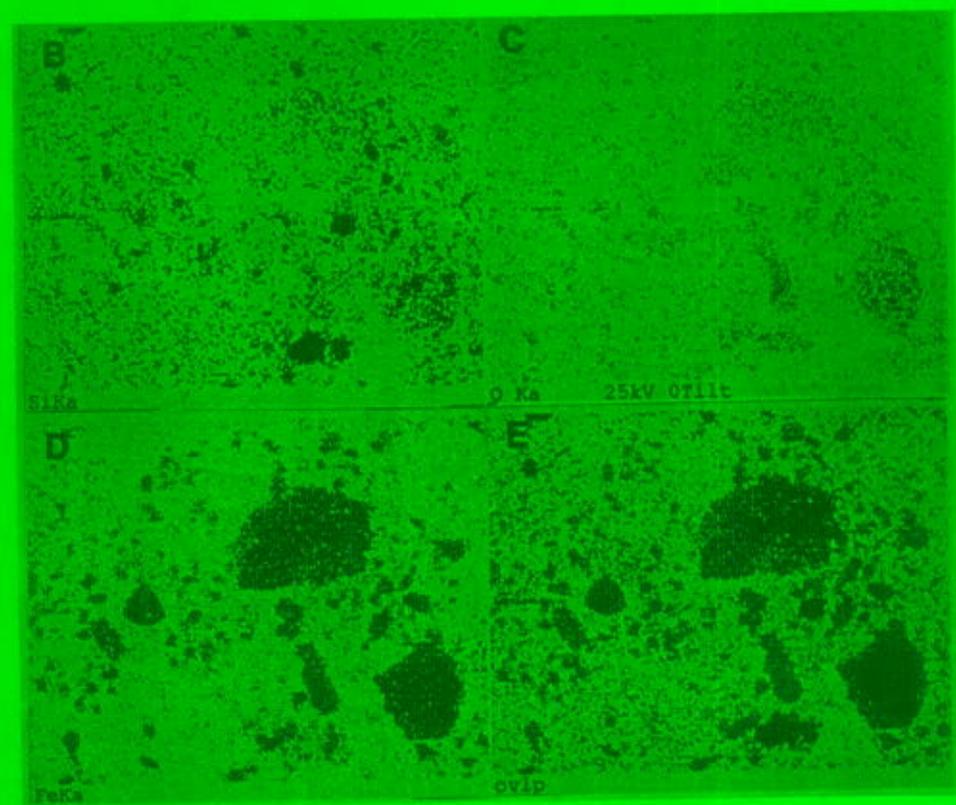
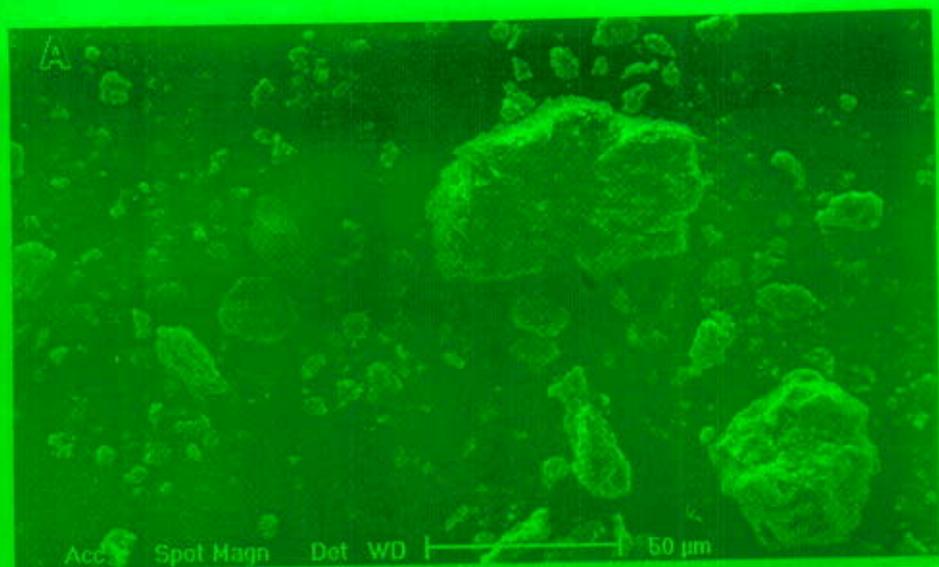


Fig IV 9. Mapeo químico de muestras que fueron pulverizadas para su análisis. A) imagen de electrones secundarios, B) mapeo del Si, C) mapeo del O, D) mapeo del Fe, y E) suma de todas las imágenes.

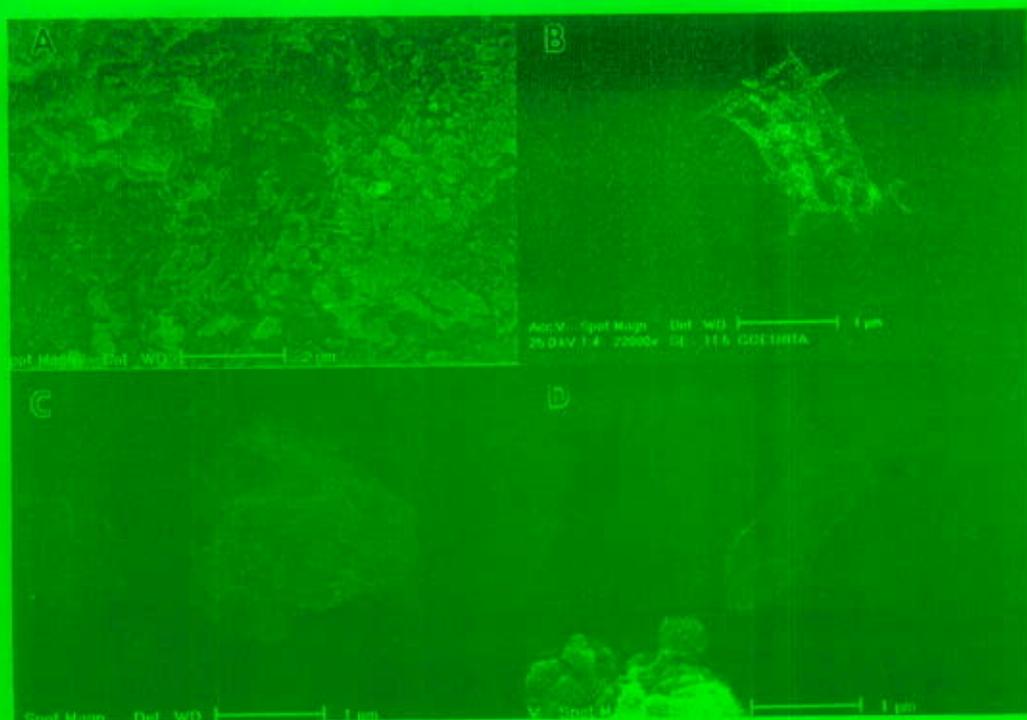


Fig.IV.10\_Imágenes de MEB por electrones secundarios. En A se muestra un acercamiento del conglomerado más grande mostrado en la fig.IV.9, donde se observa que están formadas por pequeñas partículas laminares. En las siguientes imágenes se muestran las diferentes morfologías encontradas

#### IV.4\_ Rayos X

Ahora ya que sabemos cuales son los elementos químicos de los que están constituidas tanto la *P.I.* como la *P.E.*; lo que nos falta determinar son las fases que forman éstos. Así que procedemos a determinar cual es su compuesto químico. Para ello realizamos un análisis por rayos X al polvo obtenido de cada una de las partes y de la piedra con la que estuvo en contacto la muestra.

El difractograma de la fig.IV.11 pertenece a la *P.E.* En él podemos ver que casi todos los picos experimentales están cubiertos por las señales pertenecientes al elemento químico llamado Goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Hay un pico que no se cubre por esta señal y que tiene una letra "Q" este pico se indexa con la tarjeta de rayos X perteneciente al Cuarzo ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ). Por tanto concluimos que la *P.E.* esta compuesta principalmente de Goethita.

El siguiente difractograma (fig.IV.12) proviene de la *P.I.* Aquí también se puede apreciar que los picos pertenecen en su mayoría a la goethita y los picos con una "Q" corresponden al cuarzo. La *P.I.* se compone principalmente de goethita, con un mayor contenido de cuarzo, lo que era de esperarse de los resultados anteriores.

El difractograma de la piedra proveniente de la mina se muestra en la fig.IV.13. Esta resultó estar constituida principalmente por Cuarzo y un compuesto de Silicio con formula  $Al_{3.21}Si_{0.47}(Al_6Si)^*$  y en menor proporción Goethita. La información que nos presenta este último difractograma es muy importante porque ahora sabemos que el medio ambiente que rodeaba la muestra bajo estudio contiene los compuestos de  $SiO_2$  y  $Al_6Si$ , que son los compuestos que se presentan como contaminantes en las muestras bajo estudio . Y en este difractograma el compuesto que se presenta como contaminante es la goethita. Lo anterior habla de una posible difusión tanto de la muestra bajo estudio con su medio ambiente exterior y viceversa.

La información con la que contamos hasta el momento, es la siguiente: la *P.I.* está constituida por goethita y en sus poros se han albergado cristales de cuarzo y otros contaminantes pero en menor cantidad; la *P.E.* tiene las mismas características, mas con mayor cantidad de goethita. Debido a que presenta poca porosidad, alberga menos cristales de cuarzo. Posiblemente a esto se deba su dureza y color más oscuro.

También sabemos que hay partículas pequeñas que contienen Fe, O y Si (fig.IV.10). Posiblemente estos cristales pertenezcan a los compuestos que hemos encontrado, pero como presentan formas muy variadas, por el momento no podríamos relacionar los compuestos químicos con su aspecto físico. Por esta razón nos dimos a la tarea de analizar la estructura con respecto a su composición por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión y el microanálisis con EDS y haciendo uso de unas mallas de Cu en donde se colocaba la muestra en polvo. La información que se obtendrá de esta forma será a través de difracción de electrones y de rayos X característico,

---

\* Ver apéndice C

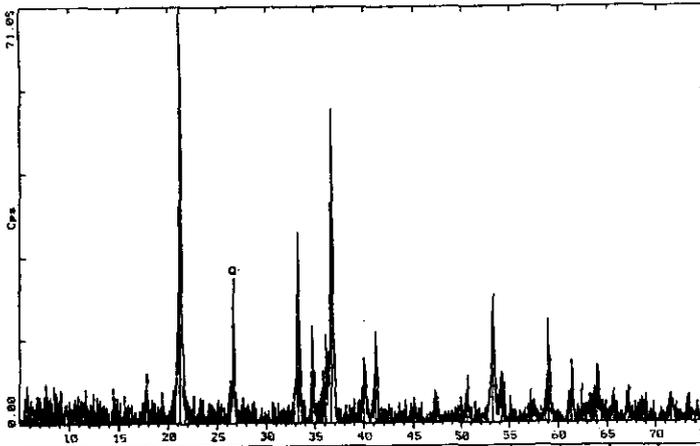


Fig.IV.11\_Difractograma de rayosX correspondiente a la P.E. de la muestra en estudio. El pico señalado por Q correspondiente al cuarzo, los demás corresponden a la goethita

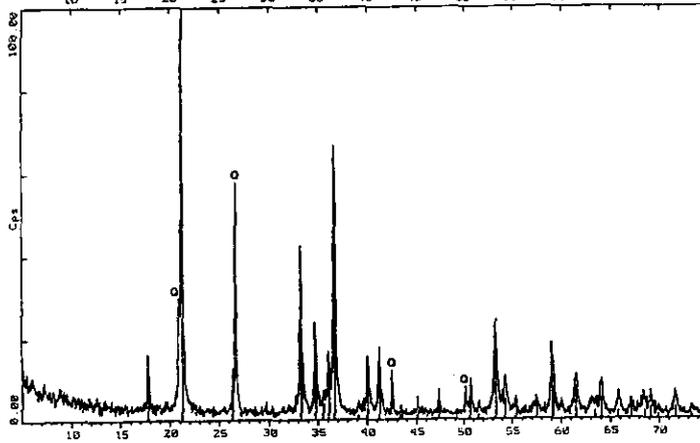


Fig.IV.12.\_Difractograma de rayos X de la P.I. Aquí se aprecian más picos correspondientes al cuarzo

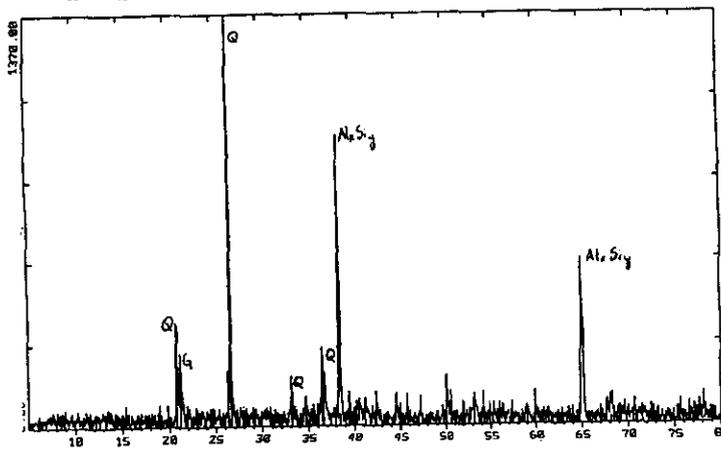


Fig.IV.13.\_Difractograma de rayos X correspondiente a la piedra del medio que rodeaba a la muestra. Q indica las señales provenientes del cuarzo, G a los de la goethita y  $Al_6Si_3$  a los de un Aluminio silicato

## IV.5. Microscopía electrónica y microanálisis

### Cristales de Goethita (FeOOH)

La fig.IV.15, muestra una vista general de las partículas que conforman la muestra en polvo a través del MET. Como se puede apreciar, las formas son muy variadas al igual que sus tamaños. Se ven varias partículas planas alargadas, las cuales se juntan para formar otras más grandes. Si se observa con detenimiento también hay partículas formadas por cristales en forma de aguja, como la mostrada en la fig. IV.15B. En la fig. IV.5.14C hay un cristal de forma muy caprichosa o sin forma. Afirmamos que estos cristales son de goethita, aún cuando presenten morfologías diferentes, ya que al analizar sus patrones de difracción, éstos se pueden indexar usando la tarjeta de Rayos X (fig.IV.14) de la goethita. El patrón de difracción que se encuentra a la izquierda presenta el eje de zona [100] y el de la derecha presenta el eje de zona [101], ambos ejes correspondientes a la goethita. Como los patrones se indexaron utilizando esta tarjeta de rayos X, la estructura de la goethita detectada corresponde a un sistema ortorrómbico, con grupo espacial Pbnm (62) y sus parámetros de red son:  $a=4.608$ ,  $b=9.96$  y  $c=3.02\text{Å}$ .

29-713		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995		PDF-2 Sets 1-45 database		Quality: i	
Phase(s)		d	Int.	h k l			
Iron Oxide Hydroxide		4.96	12	0 2 0			
Goethite		4.183	100	1 1 0			
		3.343	18	1 1 0			
		2.693	35	1 1 0			
		2.543	12	0 2 1			
Rad: CoFe		Wavelength: 1.7802	Filter: 0-pp				
CuKα1		Scan: θ (fractometer)	θ (deg)				
Ref: Harrison, Z. et al., Bull. Geol. Surv. G.B., 52 51 (1975)		2.527	4	1 0 1			
		2.489	10	0 4 0			
		2.450	50	1 1 1			
		2.363	1	2 0 1			
		2.257	14	1 1 1			
Sys: Orthorhombic		S.G.: Pbnm (62)					
a: 4.608		b: 9.956	c: 3.0215	A: 0.4624	C: 0.3035		
Z: 4		Ref: Ibid	2: 4	ap:			
Dx: 4.26		Dy: 4.00	Sy/Pow: F20=071.015,411				
2θ: 2.260		ω: 2.193	φ: 3.398	Slit: 2θ: 15(15) deg			
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 480		1.7728	1	1 4 1			
		1.7192	20	2 0 1			
		1.6596	8	2 0 0			
		1.6593	4	0 6 0			
		1.6573	4	2 0 1			
Color: Dark brown		1.5637	10	1 5 1			
Specimens from Bickley quarry Derbyshire, England, UK (835895). Chemical analysis (wt %): SiO <sub>2</sub> 0.86, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86.10, H <sub>2</sub> O (loss) 10.79, H <sub>2</sub> O (195°C) 0.46, and minor % CaO, CO <sub>2</sub> and organic C. Lead nitrate used as internal standard (wt %): SiO <sub>2</sub> 0.86, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86.10, H <sub>2</sub> O (loss) 10.79, H <sub>2</sub> O (195°C) 0.46.		1.5618	8	1 4 0			
Formula: FeO(OH) based on Fe. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86.10, H <sub>2</sub> O (loss) 10.79, H <sub>2</sub> O (195°C) 0.46.		1.5615	8	0 6 1			
Optical data on specimens from Restormel, Cornwall, England, UK (8120-11 5). Refractive indices: n <sub>x</sub> 1.89, n <sub>y</sub> 1.89, n <sub>z</sub> 1.89. Color: brown. Color values: 1.89, 1.89, 1.89. Dispersion: 0.015, 0.015, 0.015. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy (2007).		1.4675	7	2 0 0			
Diagnose group: 02: 0216. To replace 1: 536. Rev.: 01.05. Volume (CN): 138-52.		1.4541	5	0 6 1			

Fig.IV.14\_Tarjeta 29-713 de rayos X perteneciente a los cristales goethita

En la siguiente fig.IV.16 se muestra un par de cristales aciculares. Así es como esperábamos que se presentaran los cristales de goethita por la información bibliográfica que se tiene acerca de ella (ver capítulo II); más como se observó en la fig.IV.15, esto no fue así. En la fig.IV.16 se exhibe el microanálisis que se efectuó a este cristal y solo presentó Fe. Así que tomamos la tarjeta de rayos X del Fe y tratamos de indexarlo, mas no fue posible. Este patrón se indexa usando la tarjeta de goethita. Por lo que concluimos que este cristal es de goethita deficiente en oxígeno.

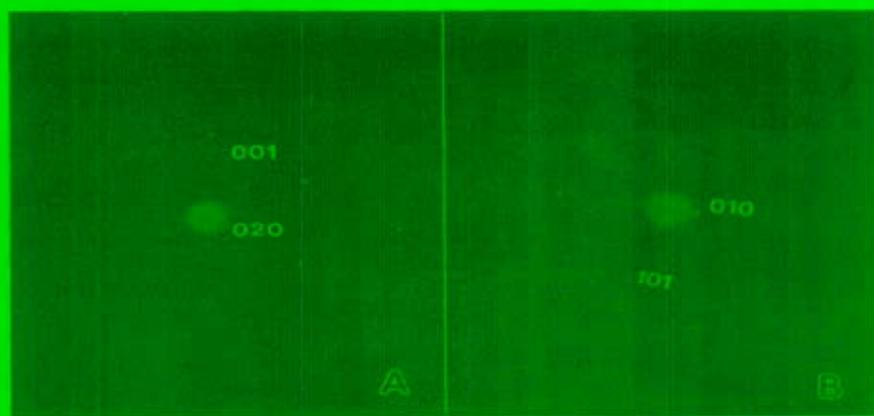
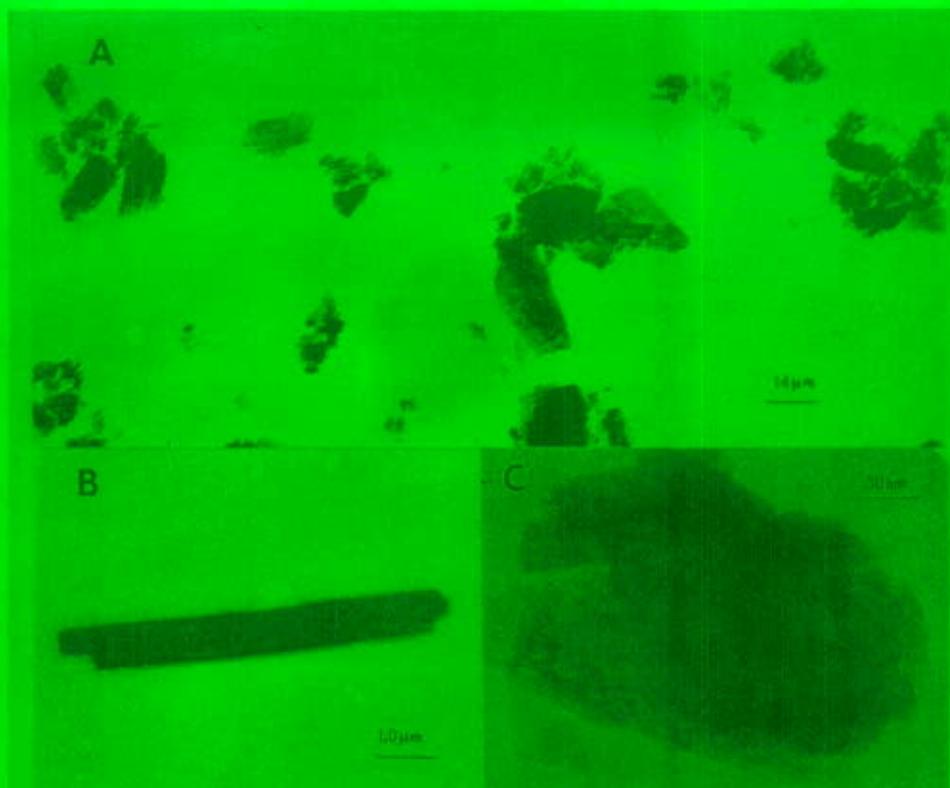


Fig.IV.15. Imágenes en el campo claro del MET que muestran las diferentes formas en que se puede encontrar la goethita. Abajo se muestra en A) el patrón de difracción correspondiente al eje de zona [100] y en B) el correspondiente al eje de zona [101] de la goethita.



Fig.IV.16\_A) Cristal de goethita deficiente en oxígeno, B) patrón de difracción indexado con la tarjeta de goethita, C) difractograma correspondiente del cristal.

## Cristal de un Silicato de hierro (Fe<sub>7</sub>SiO<sub>10</sub>)

A partir de los resultados del microanálisis que presentaban los cristales, fuimos agrupando de acuerdo con su composición química. La fig.IV.18, muestra el primer grupo que contiene Fe en un 86wt%, O en un 12wt% y Si en un 2wt%. Sus partículas son alargadas de aspecto transparente como se presenta en la fig.IV.18.A. El patrón de difracción obtenido se presenta en la fig.IV.18b, y éste fue indexado a partir de la tarjeta número 22-1118 (fig.IV.17), la cual nos indica que el compuesto químico corresponde a un silicato de hierro (Fe<sub>7</sub>SiO<sub>10</sub>), con sistema monoclinico y grupo espacial P21/m (11). Sus parámetros de red son: a=21.4, b=3.06 y c=5.88Å y β=98°.

22-1118		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Set: 1-45 database		Quality: 1		
Fe <sub>7</sub> SiO <sub>10</sub>		d Å	Int.	h	k	l
Iron Silicate		10.6	40	2	0	0
		4.82	2	2	0	1
		3.55	10	4	0	0
		3.22	4	5	0	1
		3.03	4	1	1	0
Rad: CoKa		λ: 1.7902	Filter: Fe	θ-sp: D.S. 110.6		
Cu: 0.01		1.7902	1.7902	2.80	16	0
Ref: Smits et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 25 1251 (1969)		2.85	10	6	0	1
		2.81	20	-3	1	0
		2.31	50	-1	1	1
		2.25	50	4	1	1
Sys: Monoclinic		S.G.: P21/m (11)				
a: 21.4	b: 3.06	c: 5.88	A:			
β: 98.00	γ: 91.99	Z: 2	C:			
Ref: Ibid.		2.58	16	2	1	1
		2.55	4	-8	0	1
		2.49	25	-5	1	1
Da: 5.041		2.41	16	4	0	1
Dm: 5.220		2.35	10	4	1	1
SS/POM: P30-41.053,156)						
Cu: 0.01		2.20	6	5	1	1
Ref: 2.15		2.15	6	-7	1	1
		2.12	100	-3	2	2
		2.08	40	-3	1	2
		1.867	6	9	2	2
Análisis wt. %: SiO <sub>2</sub> 18.1, FeO 60.1, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 21.7, MgO 0.2, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1. Occurs as material from floor of reheating furnace. C.S. Cell: a=21.388, b=3.060, c=5.888, β=97.80, Z=2, V=390.0, D <sub>4</sub> =1.9216. ZFC: m316. Plus 5 lines to 0.541. Ref: 579-01. Tolme(CO): 361 16.		1.816	6	6	0	2
		1.763	4	12	0	0
		1.654	10	7	1	2
		1.620	6	-11	1	2
		1.512	6	-9	0	1

Fig.IV.17.\_Tarjeta 22-1118 de rayos X perteneciente a cristales de Fe<sub>7</sub>SiO<sub>10</sub>

La fig.IV.1, presenta otro ejemplo de este tipo de partículas, que parece estar formado por conglomerados de cristales en forma de agujas. La partícula mostrada en la fig.IV.18.a, presentó un microanálisis muy particular: Fe (77wt%), O (20wt%), Si (2wt%), Ca (0.3wt%), Mg (0.2wt%) y Al (0.1wt%). Sin embargo, su patrón de difracción se pudo indexar también con la tarjeta 22-1118, por lo que afirmamos que se trata también de un Silicato de hierro con impurezas de Ca, Mg y Al.



Fig.IV.18\_A) Cristal de Silicato de Hierro ( $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ ), B) patrón de difracción y C) espectro EDS correspondientes al cristal exhibido.

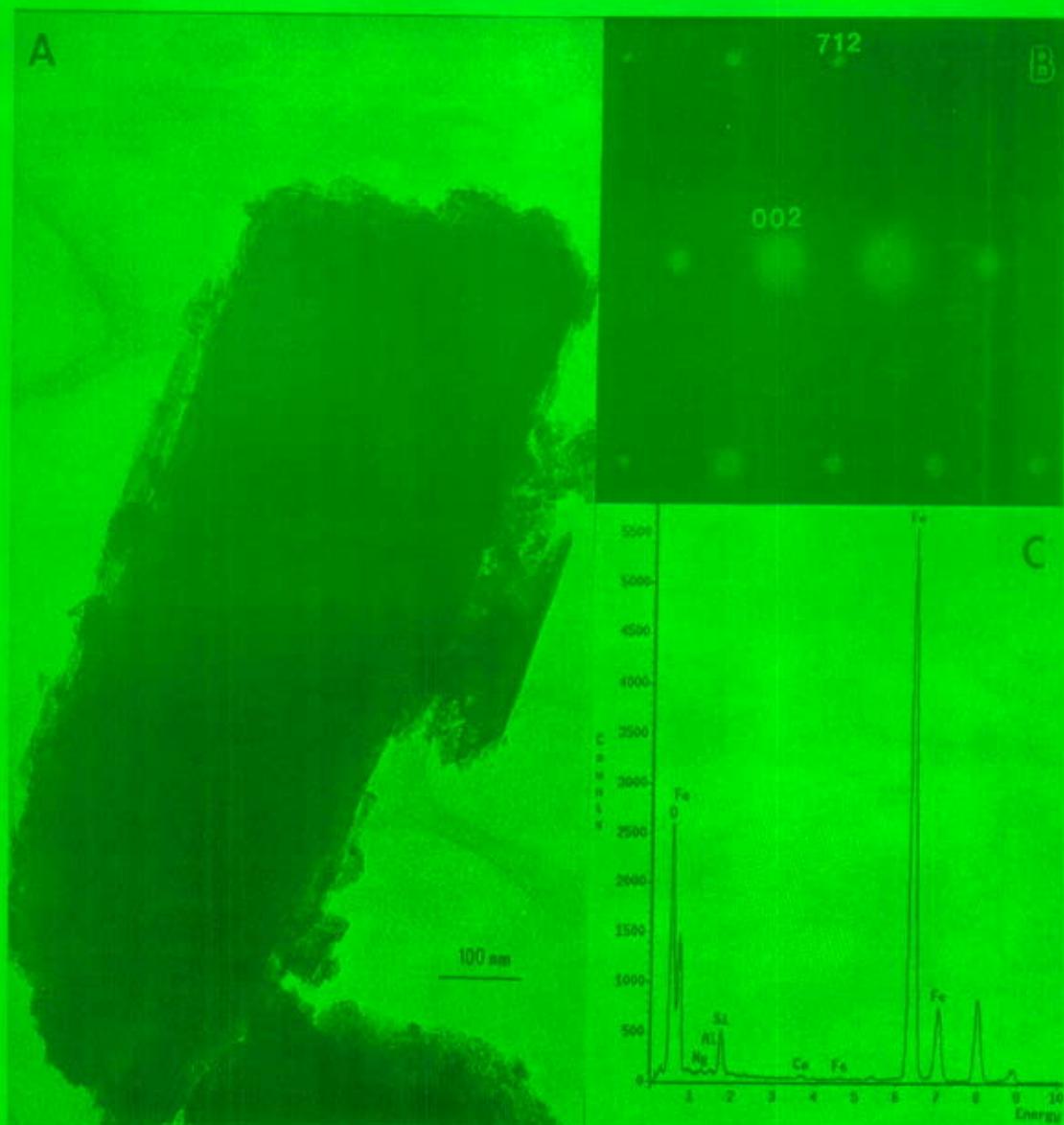


Fig.Iv.19\_ A) Este cristal también pertenece al Silicato de hierro pero presenta como contaminantes al Al, Ca y Mg, B) se muestra su patrón de difracción y en C) el espectro EDS registrado para este cristal.





Fig.IV.121\_En A) y en B) se muestran dos formas diferentes en que se encuentran los cristales de Aluminio silicato de fierro ( $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), en C) su patrón de difracción y en D) el difractograma encontrados.

## Cristales de CaSO<sub>4</sub>

Ahora presentaremos un grupo que se caracteriza por estar formado de Ca en un 46wt%, S en un 27wt% y O en un 26wt% es decir cristales de Sulfato de calcio. Estos cristales sí se observan muy seguido en las imágenes del MET. Se caracterizan por su forma: siempre se presentan como cristales alargados y planos, los cuales no presentan gran variedad de contrastes en su interior (véase fig.IV.23.A, IV.24.A y IV.25.A.). Su composición química a veces se ve contaminada por Si que es el caso del espectro de la fig.IV.25b. Sin embargo los patrones de difracción que obtuvimos de estas partículas corresponden a la tarjeta 43-606 de rayos X (fig.IV.22).

Estos cristales pertenecen a un sistema hexagonal y su fórmula química es CaSO<sub>4</sub>. En la fig.IV.24.A se muestra el patrón de difracción en el eje de zona [010], la fig.IV.21B muestra el correspondiente para el eje de zona [011], y en la fig.IV.24C el eje de zona [001]. La indexación no nos presentó muchas dificultades porque además de ser muy simétricos, son fácilmente identificables.

Una característica de estos cristales es que son muy sensibles al haz electrónico, en particular en el momento de obtener su espectro EDS. Esta sensibilidad al haz se muestra en la fig.IV.25 donde se presenta la imagen inicial de un cristal antes de todo análisis y la imagen final donde presenta los daños que causó el haz electrónico al final del análisis por EDS.

13-156		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995		PDF-2 Set 1-45 Database		Quality: i		
Alpha-CaSO <sub>4</sub>				d Å	Int.	h k l		
Calcium Sulfate				6.037	100	1	0	0
				4.360	<5	1	0	1
				3.185	80	1	1	0
				3.010	90	2	0	0
				2.797	50	1	0	2
Rad: CuKα1    Lambda: 1.5406    Filter: Mono.    θ-sp: Guinier				2.723	20	2	0	1
CuKα2    Int: Pinnac				2.720	10	1	1	2
Ref: Barel, B.-J., Bruner, H., Gen.-Zalk-Sips, Ed. D., 40 620 (1987)				2.182	<5	2	1	0
				2.182	10	3	0	2
				2.146	20	2	1	1
Syst: Hexagonal				2.104	5	0	0	3
a: 1.719(2)    b:    c: 6.3124(4)    A:    B:    C: 90.94				2.073	10	3	0	0
Ref: Ibid.				1.705	<5	1	0	3
Dw:    Dv:    SS/POM: 730-56(.012,04)				1.717	20	3	0	1
				1.710	10	2	1	2
Mn:    Ni:    Nb:    ey:    Siga:    2V:				1.703	10	2	2	0
				1.677	10	3	0	2
				1.640	10	2	2	1
Warning taken at 90 C. CAS no.: 7778-18-9. Also called: alpha-calcium sulfate. Also called: anhydrite, opt. To replace 31-129. Hvt: 116.14.				1.625	20	1	1	0
Volume(CD): 245.72				1.618	<5	3	1	1
				1.546	<5	2	1	2
				1.526	<5	2	2	2
				1.509	10	4	0	0
				1.479	10	3	1	2
				1.437	<5	2	1	4

Fig.IV.22\_Tarjeta 43-606 de rayos X perteneciente a cristales de CaSO<sub>4</sub>

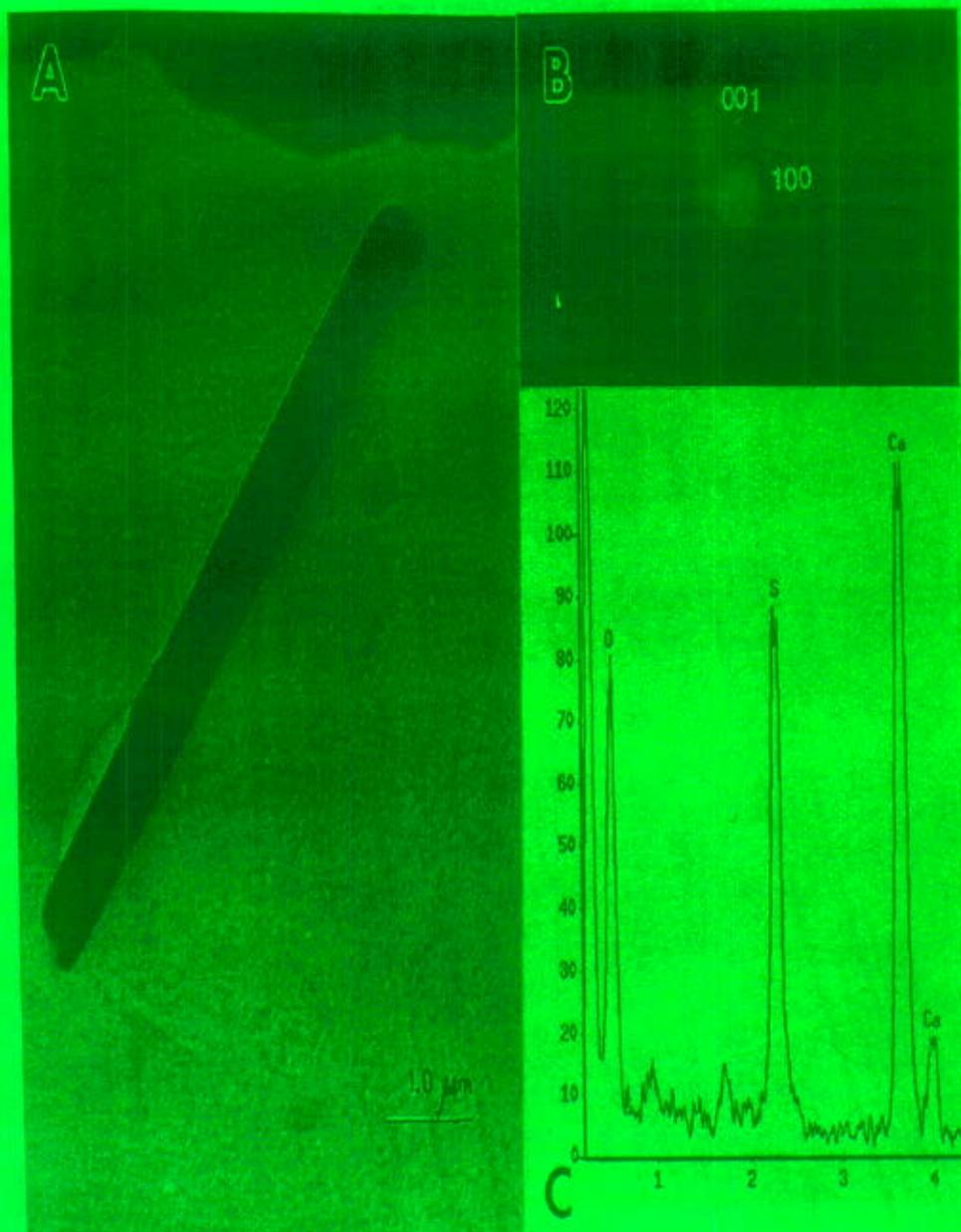


Fig.IV.23\_En A) se muestra un cristal alargado plano correspondiente a un Sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ), en B) su patrón de difracción y en C) el espectro EDS encontrado.

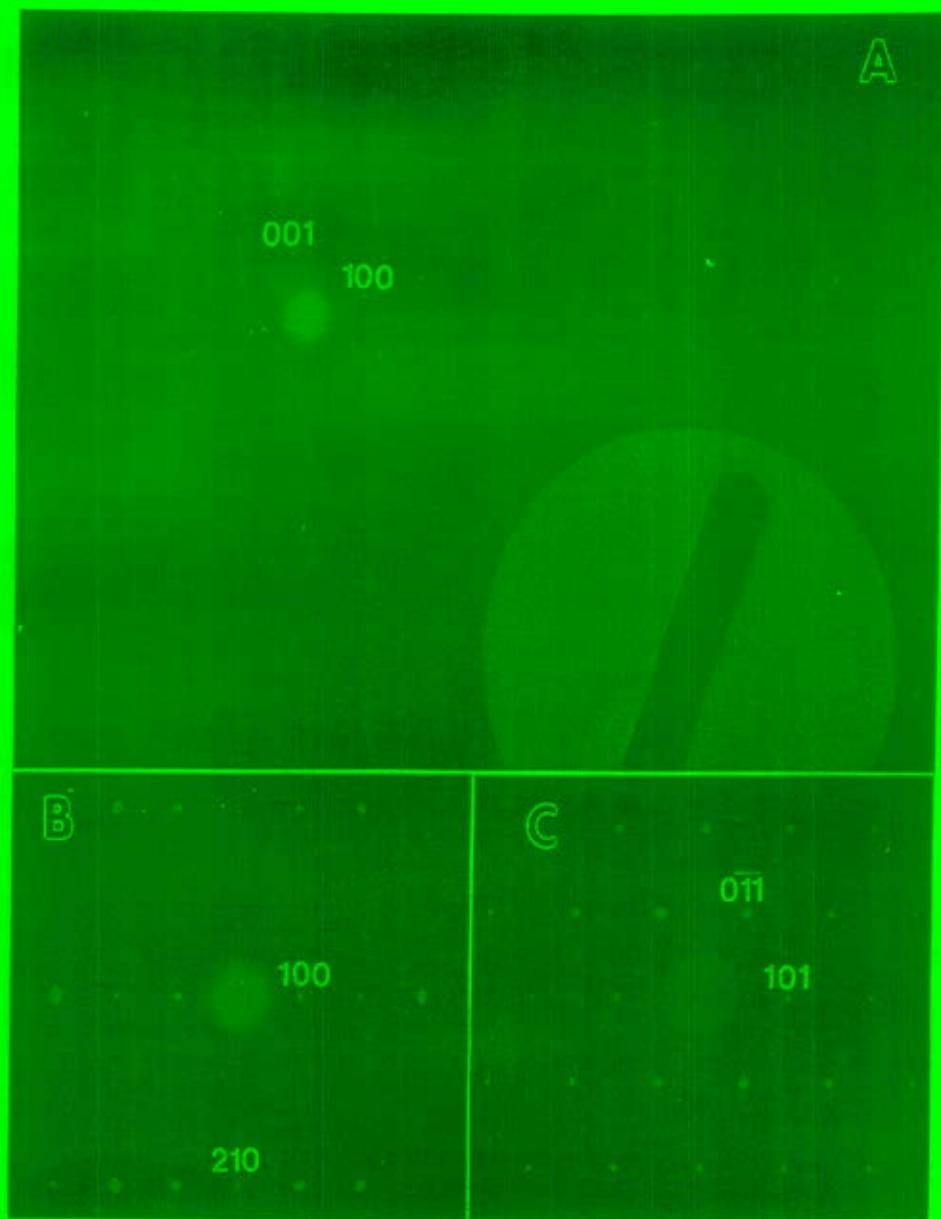


Fig.IV.24\_A) patrón de difracción de área selecta del cristal de  $\text{CaSO}_4$ , que muestra el eje de zona  $[010]$ , B) exhibe el eje de zona  $[011]$  y en C) el eje de zona  $[001]$ .

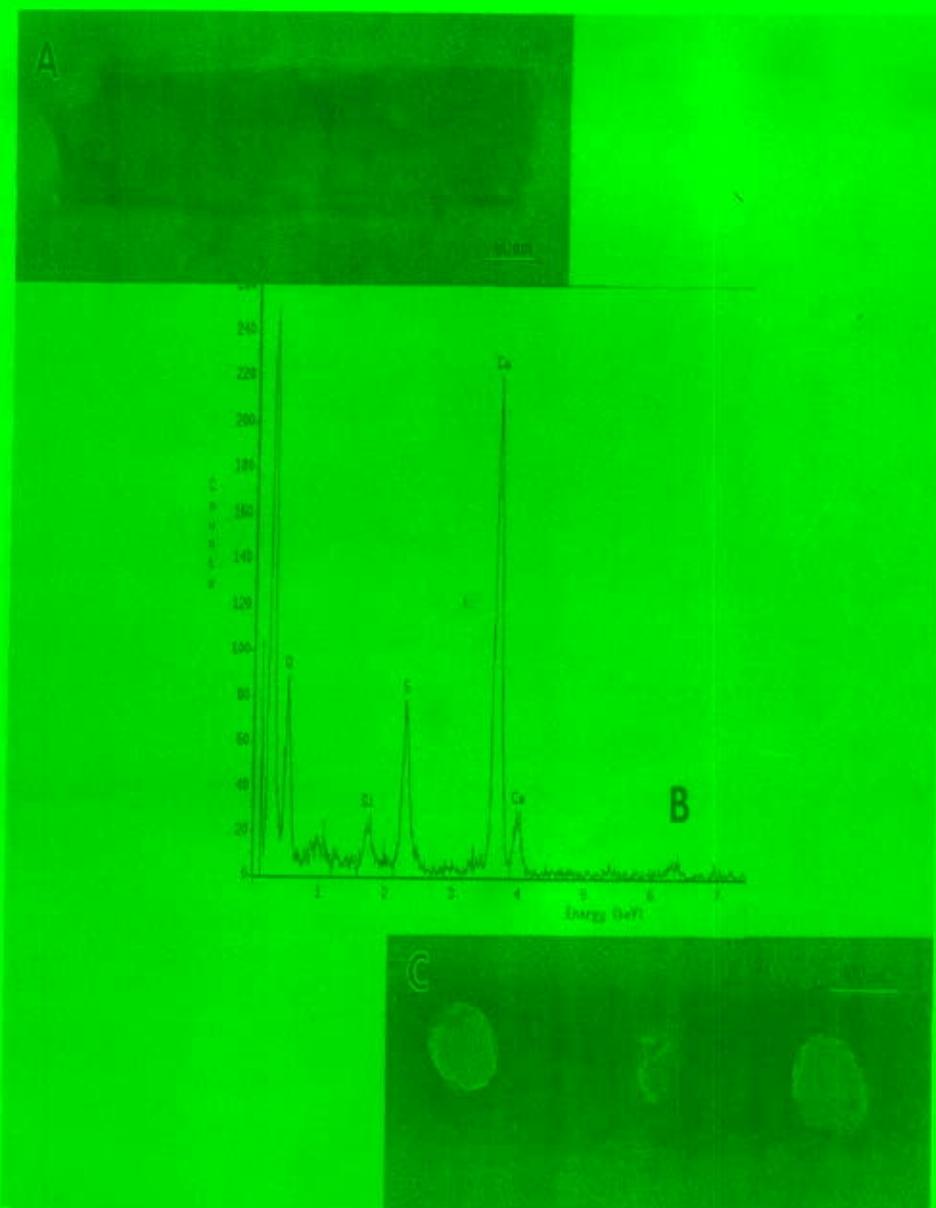


Fig.IV.25\_Cristal de Sulfato de calcio antes (A) y después del microanálisis realizado (C). Los orificios que se observan son los puntos de donde se obtuvieron los espectros EDS que se muestran en B. Como puede apreciarse estos cristales son muy sensibles al haz electrónico.

## Capítulo 5

### Discusión

En resumen, la muestra posee dos partes identificables a simple vista, la parte externa (*P.E.*) y la parte interna (*P.I.*). Sus diferencias se deben, entre otros parámetros, a su coloración y fragilidad. En el capítulo anterior, se observó que la *P.I.* presenta mayor porosidad y además, que en los poros se albergan los cristales de cuarzo. Por lo que resulta ser la *P.I.* rica en cuarzo, más clara y frágil que la *P.E.*

El medio ambiente en que se encontraban las muestras en la mina de Tlacotepec de Díaz era bastante húmedo y estaba inmerso entre piedras y lodo. Las piedras que rodeaban las muestras estudiadas, parecen ser de tipo ígneo con altas cantidades de cuarzo y un compuesto de Silicato de Aluminio; en ellas la concentración de goethita es pequeña.

En las muestras bajo estudio, la goethita es el componente mayoritario ( $\approx 70\%$ ), el cuarzo y los otros componentes conforman el grupo minoritario. La goethita presentó en algunos casos formas de aguja o cristales aciculares, pero en su mayoría la forma es muy variada. El tamaño de estas partículas fue de aproximadamente  $6\mu\text{m}$ . Por lo tanto, un conglomerado de estas partículas es lo que quedaba lugar a la muestra microscópica cuyo tamaño real es del orden de  $5\text{cm}$ . El cuarzo presentaba la forma que tenía el poro en donde se encontraba alojado, siempre mostrando un tamaño dentro del intervalo de  $15$  a  $20\mu\text{m}$ .

También observamos una gran densidad de otras partículas en forma de aguja o aciculares pero estas correspondían a una composición diferente a la goethita. Las más grandes presentaron una composición de acuerdo a la fórmula química  $\text{CaSO}_4$  y cuyo tamaño es de  $\approx 10\mu\text{m}$ . Las agujas más pequeñas, tienen un tamaño de entre  $0.3$  y  $1\mu\text{m}$ , su composición química es  $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ .

Ninguno de estos compuestos, incluyendo la goethita, presentaron propiedades magnéticas; y el único compuesto que se mostró altamente sensible a la interacción con el haz electrónico fue el  $\text{CaSO}_4$ .

### V.1.\_Formación de la muestra

Nuestra hipótesis sobre la formación de la muestra es la siguiente. En la mina había **Fe**, el cual se encontraba expuesto a un medio húmedo, bajo estas condiciones y al paso del tiempo, el **Fe** se fue oxidando dando lugar a la goethita (ver capítulo II) de fase alfa. En su formación, este material estuvo en contacto con otros elementos químicos que contenía la mina, tales como: **Si, Al, S, Ca** y **Mg**.

Por lo tanto es muy probable que se haya producido una difusión de los materiales tanto de la muestra hacia el medio ambiente como viceversa (fig.V.1). El medio estaba constituido principalmente por **Si**, por lo que en los poros de la goethita se empezó a quedar atrapado este elemento que al contacto con el hidroxil de ésta ( $\text{FeOOH}$ ) y la humedad, se oxidó el **Si** dando lugar a cristales de cuarzo dentro de los poros.

Con los otros elementos pasó lo mismo. Se fueron filtrando y se combinaron con los elementos preexistentes: **Fe, O** y **Si**; dando lugar a otras fases ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ) como componentes minoritarios ya que dentro de la mina el **S, Ca** y **Mg** aparecen en menor proporción con respecto al **Si**.

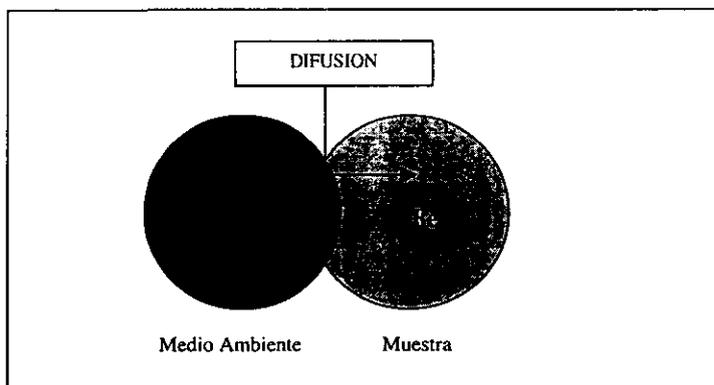


Fig.V.1.\_Dibujo esquematizado del intercambio de elementos

En el apéndice A, la ecuación (6), la primera ley de Fick, establece una relación de la concentración de los elementos a inter-difundirse con respecto al tiempo, y en esta ecuación se considera que la fuerza externa que establece que la difusión tenga lugar es la diferencia de concentraciones de los diferentes elementos dentro del medio ambiente y la muestra. Además, el coeficiente de difusión "D" es independiente de la concentración. Para simplificar el asunto vamos a valernos de estas dos suposiciones.

Para conocer el valor de la constante de difusión en la formación de la goethita, hemos encontrado los siguientes datos (tabla V.1):

El coeficiente de difusión puede expresarse como:  $D = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$

donde:  $R = 1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$ ,  $Q$  es la energía de activación (Kcal/mol)

$A$  es un factor de frecuencias ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $T$  es la temperatura en  $^\circ\text{K}$

Elemento 1 At %	Elemento 2 At %	A	Q	Temperatura $^\circ\text{K}$
<b>Fe</b>	<b>O</b>			
(a)	rango sol. soln.	5.75	40.4	rango $\gamma$
	rango sol. soln.	$3.7 \times 10^{-2}$	23.4	$\alpha$ y $\delta$
(b)	rango sol. soln.	0.4	39.9	973-1,123 ( $\alpha$ )

Tabla V.1. Muestra algunos parámetros de A y Q para poder encontrar el valor de D, considerando solo el caso del oxígeno difundido en el Fe [24]. Dentro de la tabla: (a) indica Fe + 0.1%Al y (b) Fe + 0.07%Si. La temperatura presenta el rango sobre el cual se calcularon A y Q. El oxígeno se encuentra en un rango de solución sólida (sol. soln.).

Usando la fórmula (6) y los datos en (a) de la tabla V.1 se sustituyen los valores del primer renglón de la tabla:  $A=5.75 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Q=40.4 \text{ Kcal/mol}$  a una temperatura de  $373^\circ\text{K}$ . Obtenemos un valor de  $D=5.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ , sustituyendo en la fórmula de difusión  $\frac{\Delta c}{\Delta x} = 5.2 \text{ cm}^2/\text{s} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$  nos da una estimación de la difusión del O en el Fe. Claro que esta expresión representa una aproximación muy burda. Una expresión más realista debe de tomar en cuenta que la temperatura de la mina oscila entre  $15^\circ\text{C}$  (en la madrugada) y  $30^\circ\text{C}$  o más (en el día), y que el medio ambiente es altamente húmedo.

## V.2.\_Zonas diferentes que presenta la muestra (P.E. y P.I.)

En el proceso de formación de la goethita, ¿Cuáles fueron las condiciones que dieron lugar a la P.E. y a la P.I.? ¿Por qué una es más porosa que la otra?. Estas preguntas son muy importantes ya que a partir de sus diferencias de porosidad se derivan sus diferencias en dureza, composición química y color (ver capítulo III). Esperaríamos que, bajo las condiciones que expusimos anteriormente, la formación de goethita fuera uniforme. Además recordemos que hay una parte de la muestra que sale de la P.I. y que se encuentra en contacto directo con el medio ambiente al igual que la P.E. ¿Por qué esa parte que sale no se constituyó igual que la P.E.? Posiblemente las piezas de Fe fueron construidas previamente de esta forma, se dejaron en la mina, y al irse formando el material por difusión, dio lugar a la muestra que ahora conocemos. Claramente su composición, debió de ser diferente para que de esa manera se obtuviera los resultados presentados en el capítulo previo. Esto es una sugerencia, tendríamos que realizar pruebas de formación in-vitro del cristal de goethita para ver sus características y poder presentar una mejor hipótesis.

## V.3.\_El aspecto de “hot dog”

Desde que empezamos nuestro análisis nos preguntamos el porque esta roca presenta este aspecto.

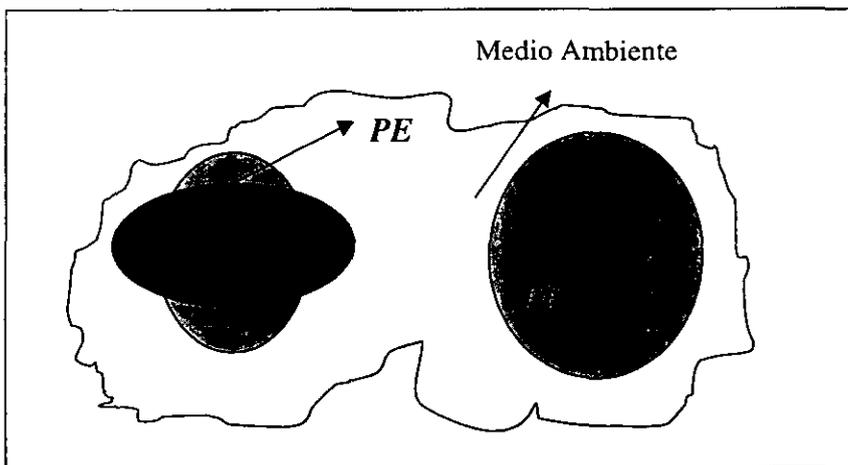


Fig.V.2.\_El dibujo de la parte izquierda representa esquemáticamente la forma de hot dog encontrada. El dibujo de la derecha representa lo que esperaríamos, si la composición de ésta hubiera sido homogénea, suponiendo que el núcleo esta formado por Fe y este se encontraba en contacto con el medio ambiente.

Si suponemos que tenemos un pedazo de hierro colocado en un medio húmedo y rodeado de lodo, con el tiempo, en su formación los demás materiales se le van adhiriendo, ¿por qué se adhieren al núcleo como una abrazadera y no la envuelven completamente? (fig.V.2). Con la investigación que contamos hasta el momento no es posible contestar a esta pregunta. Todo parece indicar que este material fue introducido a la mina y que consistía de dos componentes con composición ligeramente distinta, ya que suponiendo solo el fenómeno de difusión ocurrido no es posible explicar completamente su forma y los resultados obtenidos.

#### **V.4.\_ El azufre encontrado**

Las preguntas son: ¿cuál es el origen del azufre? ¿a que se debe que la mina tuviera azufre?. Una suposición podría ser que éste es de origen volcánico, es decir que hubiera visto alguna emanación de magma volcánico, y de ahí el S. Mas si fuera así también se presentarían otras fases pertenecientes al magma tales como: Albita, Hematita o Biotita las cuales son mayoritarias. Sin embargo no se presentaron. Hay que descartar esta idea ya que el análisis realizado fue muy exhaustivo y de haber estado presentes estas fases hubieran sido detectadas en el análisis. ¿Pudo acaso deberse a, alguna explosión, usando dinamita?, no lo sabemos, más estas son solo suposiciones. El hecho es que, el S no es un mineral que sea característico de estas regiones como lo son los Silicatos y los otros elementos químicos. Además, datos sobre la historia del acero nos muestran que en los años 20 el acero producido a escala mundial para usos industriales como lo fue la fabricación de aviones y barcos (por ejemplo el Titanic) tenían el problema de la segregación del azufre.

#### **Trabajos a futuro**

Como podrá darse cuenta quedan muchas cosas pendientes aún por investigar. Algunas de ellas y además muy interesantes serían:

1. Cómo se produjo la difusión del material, cual fue su mecanismo. Al igual de los elementos que se encuentran como contaminantes.
2. Cómo se llegan a acomodar los elementos que actúan como impurezas dentro de la celda unitaria de la goethita.
3. Si lo hacen por sustitución, saber que átomos son los que se sustituyen.
4. Si es por procesos de canalización, es decir saber si el elemento se introdujo a través de los átomos de la celda.

## Conclusiones

1. Las muestras con forma de "hot dog" fueron separadas en dos partes: la *P.E.* y la *P.I.*, esta última es más porosa que la otra, razón por la cual la *P.E.* es más dura que la *P.I.*
2. La muestra está compuesta químicamente por partículas de goethita en su mayoría (70%) seguida de cuarzo y otras fases minoritarias.
3. En los poros se localizaron las partículas de cuarzo, las cuales presentan, la forma de la concavidad que los contiene, el tamaño de estas partículas se encuentra en el intervalo de 15 a 20 $\mu\text{m}$ . Debido a su porosidad, la *P.I.* presentó una mayor concentración de cuarzo.
4. La muestra presenta partículas en forma de aguja, o aciculares, de las cuales las más grandes, aproximadamente 10 $\mu\text{m}$ , corresponden a la composición  $\text{CaSO}_4$ . Las agujas más pequeñas, entre 0.3 y 1 $\mu\text{m}$  aproximadamente, corresponden a  $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ .
5. Existen otras partículas pero sin forma definida que presentan la composición química  $\text{Fe}_7\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$  las cuales tienen diferentes tamaños (entre 0.3 y 1 $\mu\text{m}$ ).
6. La forma que presentan las partículas de la goethita son tanto no-aciculares como aciculares y su tamaño es de aproximadamente 6 $\mu\text{m}$ .
7. La formación de los compuestos observados se puede explicar a partir de la difusión de los elementos coexistentes en la mina y los que componen la muestra. Sin embargo la forma de "hot dog" no es posible deducirla por mecanismos de difusión. Además de que existen elementos de los cuales no nos es posible explicar su origen, como es el caso del azufre.

## Difusión

Empecemos por considerar el flujo de partículas de una cierta especie (átomos, moléculas, iones, defectos puntuales, electrones libres y ligados, etc.) en una dimensión. Sea  $c(x,t)$  la concentración expresada en número de partículas o moles por unidad de volumen [23].

Asumiremos que en presencia de un gradiente de concentración  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , se establece un flujo de partículas, bajo la dirección del gradiente y que el flujo es proporcional al gradiente de concentración:  $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$  donde "D" es el coeficiente de difusión o difusividad y tiene unidades de  $\text{cm}^2/\text{s}$  o  $\text{m}^2/\text{s}$ . Lo anterior es la ley de Fick que se generaliza fácilmente en tres dimensiones, en donde  $D$  es un tensor de segundo orden:

$$J = -D \nabla c \dots \quad \text{ecs.(1)}$$

El flujo de partículas que se lleva a cabo en una dirección, puede ser producto de dos factores: uno es el gradiente de concentración (que sea alto) y el otro es la acción de una fuerza externa o aplicada. Bajo la influencia de estas fuerzas motrices, las partículas se mueven con una velocidad promedio  $\langle v \rangle$ , dando como resultado un flujo igual a  $\langle v \rangle c$ .

La expresión general para el flujo total es:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \quad \text{ecs.(2)}$$

Las ecuaciones (1) y (2) son equivalentes en el caso de tres dimensiones y éstas solo pueden ser usadas en un estado estrictamente estacionario, o sea cuando el flujo es independiente del tiempo. Si, la concentración depende del tiempo, debemos relacionar la ley de Fick con una ecuación de equilibrio, o bien de conservación. Para que se establezca una ley de conservación, usaremos la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{ecs.(3)}$$

Combinando la ecuación (2) y (3):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\langle v \rangle c) \quad \text{ecs.(4)}$$

Por lo que la ecuación de difusión general es una ecuación diferencial parcial de segundo orden, la cual no puede resolverse analíticamente si  $D$  y  $\langle v \rangle$  son dependientes de la concentración, por lo que dependerá de  $x$  y  $t$ . La solución se simplifica si  $D$  y  $\langle v \rangle$  son

independientes de la concentración, el cual es el caso para un sistema que permanece químicamente homogéneo (difusión en sí mismo). Por lo tanto la ecuación (4) se reduce

a: 
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - (v) \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{ecs. (5)}$$

y aún más si no existe una fuerza externa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{ecs. (6)}$$

la ecuación anterior e impropriamente llamada la segunda ley de Fick.

Existen diferentes soluciones analíticas para la ecuación (5) y (6), correspondientes a diferentes condiciones iniciales y a la frontera. La solución queda expresada conforme a las características de concentración  $D$  que proviene experimentalmente de una concentración particular.

## Apéndice B

### $\alpha$ -Cuarzo

**Ocurrencia:** {20}

Es un mineral de sílice cristalina que se presenta, sea en prismas coronados por un romboedro (baja temperatura, cuarzo  $\alpha$ ), sea en cristales hexagonales bipiramidales (alta temperatura  $\beta$ ). Muy extendido en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. De ordinario incoloro y transparente (cristal de roca), a menudo coloreado por diminutas cantidades de impurezas como el citrino en las diversas formas de calcedonia, jaspe, etc. como también por tridimita y cristobalita.

**Composición química:**  $\text{SiO}_2$ , se estable por bajo de  $573^{\circ}\text{C}$

**Polímero coexiste con:** cristobalite, stishovite y tridimite

**Sistema cristalino:** hexagonal

**Clase:** 32

**Grupo espacial:**  $P3_12$  (lado derecho);  $P3_22$ (lado izquierdo)

**Z:** 3

**Sus ejes:**  $a=4.9133$ ,  $c=5.4053$

**Tres líneas fuertes de difracción:**  $3.342 \text{ \AA}$  (100%),  $4.257 \text{ \AA}$  (22%),  $1.8179 \text{ \AA}$  (14%).

**Constantes ópticas:** Uniaxial (+).  $n_o = 1.553$ ,  $n_e = 1.544$

**Dureza:** 7

**Densidad:** 2.65 (Experimental), 2.647 (calculado)

**Aplicaciones:**

El cuarzo mantiene su alta resistividad a elevadas temperaturas y se usa para lamparas de vapor de mercurio, válvulas transmisoras de radio, etc. Talla de cristal piezoeléctrico ajustado para una resonancia deseada con o sin electrodos adecuados.

**Abundancia:**

El cuarzo se encuentra presente en todas las rocas y en muchos depósitos de minerales. Esto es muy importante en la formación de las rocas o de los minerales: constituye la esencia de muchas rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Además se encuentra abundantemente

en innumerables depósitos de arenas y grava. Son innumerables las ocurrencias que se encuentran en: USA, Canadá, México, Brasil, Uruguay, Escocia, Inglaterra, Francia, Italia, Suecia, Alemania, Australia, Checoslovaquia, Rumania, USSR, Africa del Sur, Madagascar, Sr. Lanka, India, Japón, Australia, y en otras partes más.

5-0490 MINOR CORRECTION

d	3.74	4.27	4.82	4.76	SiO <sub>2</sub>				
I/I <sub>1</sub>	100	35	17	35	SILICON DIFFRACT				
					ALPHA QUARTZ				
Rad. CuK $\alpha_1$	A 1.5405		Filter Ni	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Dis. Cut-off			Coll.	4.77	35	100	3.728	2	200
I/I <sub>1</sub> S.C. DIFFRACTOMETER			Exposure?	3.743	100	101	1.1977	5	213
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 537, VOL. III				2.458	12	110	1.1973	2	221
				2.782	12	102	1.1838	4	114
				2.737	6	111	1.1802	4	310
Sys. HEXAGONAL	S.G. D <sub>6h</sub> - P <sub>3</sub> 21			2.128	9	200	1.1530	2	311
a = 4.13 Å	b = 5.405 Å	c = 5.405 Å	A	1.980	6	201	1.1400	<1	204
B	β	γ	Z 3	1.717	17	112	1.1184	<1	303
Ref. Intern.				1.701	<1	003	1.0916	4	312
				1.732	7	202	1.0626	1	400
IR	n = 1.5462 y 1.552		Sign +	1.659	3	101	1.0477	2	105
SW D <sub>2</sub> 167 mp			Color	1.606	<1	210	1.0437	2	401
Ref. Intern.				1.541	15	211	1.0346	2	214
				1.453	3	113	1.0149	2	223
MINERAL FROM LAKE TOSANA, S.C. SHEET ANAL. 4-2-518 A11 K2O, SiO <sub>2</sub> , Ca, Co, Fe, Mg.				1.418	41	300	0.9896	2	402, 115
X-RAY PATTERN AT 20°C.				1.382	9	212	0.9952	2	313
				1.375	11	203	0.9781	41	304
				1.372	4	301	0.9722	1	320
				1.289	3	104	0.9679	2	321
				1.256	4	302	0.9265	<1	410

Fig.A.1\_Tarjeta de rayos X con la cual se indexaron los difractogramas exhibidos en las figuras.IV.11, IV.12 y IV.13.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## Apéndice C

### Silicato de Aluminio

El aluminio es el elemento más abundante sobre la tierra y la luna pero no se encuentra libre en la naturaleza. Esto hace más del 8% de sólidos de la superficie de la tierra. Generalmente todas las rocas, particularmente las rocas ígneas contiene Al en forma del mineral *Silicato de Aluminio*.

La composición que hemos encontrado *Silicato de Aluminio* tiene la fórmula química  $Al_{3.21}Si_{0.47}$ ; es decir tenemos aproximadamente seis átomos de Al por uno de Si ( $Al_3 Si_1$  ó  $Al_6 Si_2$ ). Para conocer el porcentaje en masa de esta fórmula química procedimos de la siguiente manera:

$$1 \text{ mol de } Al_{3.21}Si_{0.47} = ((\text{masa atómica del Al}) \times 3.21)\%Al + ((\text{masa atómica del Si}) \times 0.47)\%Si = 100\%$$

Si la masa atómica del Al es 26.98154 y la del Si es 28.086, entonces:

$$1 \text{ mol de } Al_{3.21}Si_{0.47} = (26.981 \times 3.21)\%Al + (28.086 \times 0.47)\%Si = 86.78\%Al + 13.2\%Si$$

Por lo que se tiene que el porcentaje en masa es de 13.236%wt Si y un 86.78%wt Al.

Las aleaciones de Al con Si, están muy por encima de las más importantes fundiciones en aleaciones comerciales, principalmente por sus características superiores de fundición. Un amplio rango de propiedades físicas y mecánicas son proporcionadas debido a estas aleación. La aleación binaria de Al-Si combina la proporción de una alta resistencias a la corrosión, una buena soldeabilidad y un bajo peso específico.

No hay un compuesto intermetálico entre el Al y el Si, aunque ellos sean vecinos en la Tabla Periódica. El factor de tamaño para el Si en relación con el Al es bajo,  $t=0.82$  en comparación con 1.12 para el Mg.

La solubilidad de Si en Al sobre la curva de solubilidad sólida puede ser calculado de la siguiente manera. Ya que el Si no forma un compuesto con Al y su red cristalina covalente que es del tipo diamantino no puede aceptar cantidades significativas de Al. Las dos fases en equilibrio serán (alfa) (solución sólida de Si en Al) y Si puro. Si la solución sólida alfa es enfriada por debajo de la curva de solubilidad sólida, las partículas de Si deberán ser precipitadas. La importancia comercial de la aleación Al-Si esta basada en su alta fluidez y bajo encogimiento durante solidificación, bronceado y soldadura. Las

modificaciones con Na y Sr por debajo del 0.02% resulta una fina distribución de partículas de Si en la curva hipoeutoide. Alternativamente, el fósforo por debajo del 0.01% puede ser añadido a un agente nucleador para una aleación hipoeutectoide. La aleación Al-Si forma un sistema simple eutectica con un límite de solubilidad sólida en ambos extremos. (fig.B.1)). La eutectica ocurre a 580°C y 12.5% de Si y cerca del 0.5%Al, respectivamente.

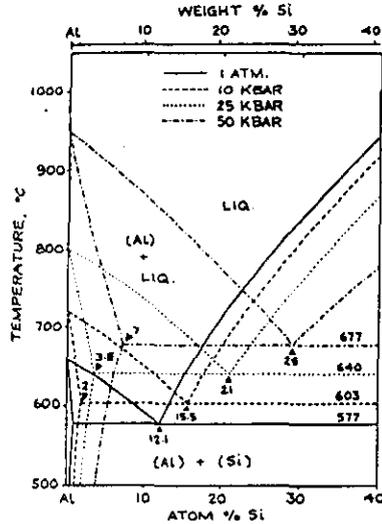


Fig.B.1.\_Diagrama de fase del Al-Si

Un numeroso grupo de aleaciones de Al-Si han sido usadas como soldantes de electrodos por muchos años. La soldadura más antigua que se usa es la 4043, la cual contiene un 5% de Si. Otra serie de aleaciones como la 4343 que contiene un 7.5% de Si y el 4045 que contiene un 10.5% de Si, son usados como componentes para aleaciones de bronceado.

41-1222

Al <sub>12</sub> Si <sub>4</sub> r		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Aluminum Silicon		3.1423	11				
		2.3432	100				
		2.0281	35				
Ref. CuKa <sub>1</sub>	λ: 1.5406 Filter Mono d-sp Diff	1.9253	9				
Cal off	Int. Diffractometer	1.6300	5				
Ref. Acharya, B., Regional Research Laboratories, Bhubaneswar Orissa, India, JCPDS Grant-in-Aid Report, (1990)		1.4334	18				
		1.3593	2				
Sp. S.G.		1.2409	2				
a	b c	1.2212	25				
β	γ	1.3701	8				
Ref.		1.1064	1				
		1.0457	2				
D <sub>1</sub> D <sub>2</sub> SS/FOM		1.0131	3				
<small>O assigned because unindexed. Sample obtained from Bureau of Analytical Standards (British Chemical Standards), UK. Contains the following impurities: Cu 0.03, Mg 0.13, Fe 0.41, Mn 0.21, Ni 0.12, Zn 0.29, Pb 0.04, Sn 0.12, Ti 0.06. Silicon used as external standard</small>							

Fig.B.2.\_Tarjeta de rayos X con la cual se indexo el difractograma de la fig.IV.13

## Apéndice D

### Definiciones útiles en el estudio de materiales

**Acicular:** con aspecto de aguja, espinoso.

**Biaxial:** que tiene dos ejes ópticos y tres índices de refracción.

**Celda unitaria:** es el paralelepípedo fundamental de la estructura cristalina que guarda todas las características de simetrías y composición química.

**Clase cristalina:** es una de las 32 posibles combinaciones de simetría elemental; sinónimo matemático de grupo puntual; cada uno de estos 32 grupos puntuales los caracterizamos por una notación simbólica que determina una simetría única (ejemplo:  $2/m, 3, 4/m, 43m$ ).

**Cleavage:** es una propiedad del mineral, por la cual se obliga al mineral a romperse a lo largo de un determinado plano cristalográfico.

**Distancia atómica de las 3 líneas fuertes de difracción:** se refiere a los tres picos más intensos en el difractograma de rayos X de una muestra en polvo, mostrando su correspondencia con las distancias interplanares del cristal que lo difractó.

**Densidad:** es la masa por unidad de volumen sustancia; usualmente dada en gramos por centímetros cúbicos ( $\text{gr/cm}^3$ ).

**Diamagnetismo:** propiedad de las sustancias cuya susceptibilidad magnética es negativa, cuando estas sustancias son imantadas por agentes externos, sus polos quedan invertidos y, en vez de ser atraídas por los imanes, como lo es el hierro, son repelidas por ellos.

**Difracción:** es el proceso ondulatorio por el cual un haz electrónico se desvía e interfiere con otro haz, en la interferencia se producen zonas de luz y zonas oscuras (patrón de difracción). La difracción es debida a que el haz de luz pasa a través de los planos atómicos que forman el cristal.

**Dureza:** propiedad de los materiales que no se rayan o dejan penetrar con facilidad. Existen varias escalas para determinar la dureza, generalmente se adoptan como criterios la densidad y la resistencia a la ruptura, por lo que a la menos densa y resistente se le atribuye el núm. 1 y a la más densa y resistente se le asigna el núm. 14.

**Ejes ópticos:** indican la dirección, en un cristal isotrópico, a lo largo del cual no hay birrefrangerancia; en un cristal el índice de refracción óptico se obtiene de la razón de la velocidad de la luz en el vacío con respecto a la velocidad dentro del cristal. Los cristales uniaxiales tienen dos índices  $\epsilon$  y  $\omega$ , y los cristales biaxiales se les asigna tres índices:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

**Estructura cristalina:** es el arreglo geométrico de los átomos que forman un cristal; cada una de estas estructuras cristalinas conforman una de las 14 redes cristalinas (bravais) y uno de los 230 grupos puntuales

**Exfoliación:** disgregación superficial de una roca, en forma de escamas concéntricas arrancadas por la tensión que resulta de las diferencias de temperatura entre la superficie y el interior.

**Fase:** las ondas se propagan con movimientos periódicos en función del tiempo. La fase se refiere a este movimiento desde el inicio del ciclo. Cuando decimos que dos ondas están en fase nos referimos a que suben y bajan al mismo tiempo.

**Ferromagnético:** propiedad de las sustancias que como el hierro, tienen a imantarse en un campo magnético y de conservar una imantación remanente fuera de dicho campo.

**Grupo espacial:** uno de los 230 posibles arreglos simétricos de los átomos en el espacio.

**Hábito:** lo conforman las características cristalinas de un mineral.

**Histéresis:** en este proceso el material "recuerda" como se magnetizó y una corriente negativa produce una magnetización diferente a la positiva, también se puede ver que al suprimir los campos externos el material queda magnetizado (remanencia magnética).

**Líneas de difracción:** estas líneas representan la difracción de rayos X producidas cuando los rayos interactúan con un cristal; cada línea de difracción ocurre en un ángulo particular y produce una intensidad característica en el difractograma de rayos X.

**Lustre:** es la cualidad de reflejar una cantidad de luz en la superficie de un mineral.

**Magnetización:** (M) cantidad vectorial que representa un momento magnético por unidad de volumen.

**Número de coordinación:** (Z) es el número de átomos que conforman elemento, él cual se encuentra en la fórmula química y esta a su vez en la celda unitaria del compuesto.

**Peso específico:** es la razón que se obtiene de dividir la densidad de un mineral con respecto a la densidad del agua. El peso específico no tiene dimensiones

**Remanencia:** Si la densidad de flujo magnético no decae a cero al eliminar la intensidad del campo externo (H) aplicado, a los residuos de flujo magnético que quedan se le da el nombre de remanencia magnética.

**Sistema cristalino:** uno de los siete grupos de clases cristalinas; estos son: cúbico, hexagonal, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, romboedra y triclinico.

**Temperatura Curie:** ( $T_C$ ) temperatura a partir de cual la magnetización espontánea de un material ferromagnético desaparece.

**Temperatura Néel:** ( $T_N$ ) Por debajo de esta temperatura hay un desorden en la alineación de los espines provocando un debilitamiento del campo magnético que se tenía. En el punto Néel la susceptibilidad del material alcanza un máximo.

## Bibliografía

- [1] L. Diamandescu, D. Mihaila-tarabasanu and M. Feder. On the solid phase transformation goethite-hematite. *Materials letters* 17 (1993) 309-311 North-holland
- [2] J. Lima de Faria, *Z. Krist.* 119 (1963) 176.
- [3] I. Dezsi and M. Fodor, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 247
- [4] F. Watari, J. Von Landuy, P Delavignette and S. Amelincks, *J. Solid State Chem.* 29 (1979) 137,417; 48 (1983) 49.
- [5] D. Barb , I. Dianamandescu, D. Mihaila- Tarabasanu and A. Rusi, Romanian Patent 86979 (1984)4.-R.A. Young, The Rietveld Method.
- [6] D. Barb, L. Diamandescu, D. Mihaila- Tarabasanu, A. Rusi and M. Morariu, *Hyperfine Interactions* 53 (1990) 285
- [8] K. M. Oesterle, D. Klotzsch and H. J. Koll, *J. Coat, Tech;* 50 (1978) 227
- [9] Y. Takai A. Ueno and Y. Kotera, *Bull. Chem. Soc. Jpn;* 56 (1983) 2941
- [10] S.C. Chang, *IEEE Trans. Electron Dev;* ED-26 (1979) 1875.
- [11] S. Tochihara, Y. Imaoka and M. Namikawa, *IEEE Trans. Magn;* 6 (1970) 808.
- [12] M. Romero. Propiedades magnéticas de vidrios obtenidos por reciclado de residuos industriales de goethita (FeOOH). *Anales de física* 93 (1997) N<sup>o</sup>1 10-14
- [13] R.M. Cornell, A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. Inorg. Nucl. Chem,* 36 (1974) 1937.
- [14] G. W. Van Oosterhout, *Acta. Crystall.,* 13 (1960) 932
- [15] S. Ardizzone and L. Formaro, *Surf. Technol.,* 26 (1985) 269.
- [16] Haruki Kurokawa. Geometrical characterization of acicular goethite particles in systematically controlled processing. *Materials Science and Engineering A202* (1995) 201-205
- [17] G. W. Van Oosterhout. Morphology of Synthetic Submicroscopic Crystals of  $\alpha$  and  $\gamma$ FeOOH. *Acta Cryst.* (1960). 13, 932.
- [18] Palache at al., Dana's System of Mineralogy, 7<sup>th</sup> ed., v.I, p. 114-116, Ney York, Wiley, 1944.
- [19] Palache at al., Dana's System of Mineralogy, 7<sup>th</sup> ed., v.I, p. 680-685, Ney York, Wiley, 1944.
- [20] Frondel, C., Dana's System of Mineralogy, 7<sup>th</sup> ed., v.III, p. 9-250, Ney York, Wiley, 1962.
- [21] Sociedad Mexicana de Cristalografía, *Cristalografía de suelos*, apuntes del curso, 1997.

- [22] D. W. Strangway, B.E.McMahon, Stable Magnetic Remanence in Anti-ferromagnetic Goethite, *Science* 158 (1967) 785.
- [23] Subir K. Banerjee, Origin of thermoremanence in goethite. *Earth and planetary science letters* 8 (1970) 197-201. North- Holland publishing company.
- [24] D. W. Strangway, R. M. Honea, The magnetic properties of naturally occurring goethite. *Geophys. J. R. Astr. Soc.* (1968) 15, 345-359.
- [25] Ozden ozdemir and David J. Dunlop, Thermoremanence and Néel temperature of goethite. *Geophysical research letters*, vol.23 no 9, pages 921-924, May 1, 1996
- [26] Jean Philibert, atom movements diffusion and mass transport in solids, *monographies de physique*, les Editions de physique 1991.
- [27] Hadbook of chemistry and physics, forty-fourth edition, published by the chemical rubber publishing co.
- [28] Sociedad Mexicana de Cristalografía de monocristales. San Luis Potosí, Nov. 1997
- [29] M. José Yakaman, J. Reyes, *Microscopía electrónica*. Conacyt y fondo de cultura económica
- [30] JEOL, Invitation to the SEM World.No1102J519(Ks)
- [31] Metallurgy of aluminium aloys. Van Lancker. New York John wiley and Sons INC, 1967
- [32] Aluminium., properties and physical metallurgy. American –Society for metals, Metals park, Ohio. Edited by John E. Hatch.
- [33] Encyclopedia of minerals second edition por Roberts. Campbell. Rapp
- [34] Hecht, Zajac. *Optica*. Fondo educativo interamericano, S.A. 1977
- [35] “Hiero (química)”, *Enciclopedia Microsoft(R) Encarta(R) 98*. (c) 1993-1997. Microsoft Corporation.
- [36] “Goethita”, *Enciclopedia Microsoft® Encarta® 98*. © 1993-1997 Microsoft Corporation
- [37] Van Oosterhout, 1965; Forsyth et al...1968.