



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

División de Estudios de Posgrado

ESTUDIO DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS  
EN ARCILLAS MEXICANAS

T E S I S

Que para obtener el título de  
Maestro en Química Inorgánica - Cerámica

p r e s e n t a

CARLOS ARTURO CORDOBA BARAHONA



MEXICO, D. F.

1988

M-70537



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:**

Presidente: Dr. Liberto de Pablo G.  
1er. vocal: Dra. Cira Piña Pérez.  
Secretario: M. en C. María Asunción Castellanos  
Suplente : M. en C. María de Lourdes Chávez.  
Suplente : Dr. Enrique Martínez M.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

División de estudios de posgrado de  
la facultad de química.

**ASESOR DEL TEMA:**

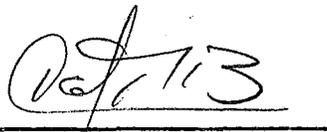
Dra. Graciela Pacheco M.



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Graciela Pacheco M.', written over a horizontal line.

**SUSTENTANTE:**

Carlos A. Córdoba B.



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Carlos A. Córdoba B.', written over a horizontal line.

## INDICE GENERAL

### RESUMEN

1. INTRODUCCION	1
2. DEFINICION, ORIGEN Y CLASIFICACION DE LAS ARCILLAS	3
2.1. Definición y origen.	3
2.2. Clasificación de las arcillas	4
3. ESTRUCTURA DE MINERALES ARCILLOSOS	5
3.1. Clasificación de los minerales arcillosos	9
3.2. Grupo del caolín y esmectitas	14
3.2.1. Grupo del caolín	14
3.2.2. Grupo de las esmectitas	19
3.2.2.1. Esmectitas expansivas	20
3.2.2.2. Esmectitas no expansivas	20
3.2.2.3. Fórmulas de algunas esmectitas	21
4. PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1. Materiales y métodos	22
4.1.1. Origen de las muestras	22
4.1.2. Separación de las muestras	22
4.1.3. Montaje de muestras	25
4.1.4. Solvatación	26
4.1.5. Tratamiento Térmico	26
4.1.6. Difracción de rayos X	26
4.1.7. Infrarrojo	27
4.1.8. Análisis Térmico diferencial	27
4.1.9. Análisis químico	28
4.1.10. Microscopía electrónica de barrido	28

5.RESULTADOS Y DISCUSION	29
5.1.Difracción de rayos X	29
5.2.Absorción por infrarrojo	40
5.2.1.Frecuencias entre 3750-3000 $\text{cm}^{-1}$	40
5.2.1.1.Caolinitas-haloisitas	40
5.2.1.2.Montmorillonitas	42
5.2.2.Frecuencias entre 1600-1150 $\text{cm}^{-1}$	42
5.2.3.Frecuencias entre 1150-400 $\text{cm}^{-1}$	43
5.2.3.1.Caolinita, caolinita-haloisita	43
5.2.3.2.Montmorillonitas	44
5.3.Análisis termico diferencial	51
5.4.Análisis químico	55
5.4.1.Fórmula estructural para M1	56
5.4.2.Fórmula estructural para M2	56
5.4.3.Fórmula estructural para M3	57
5.4.4.Fórmula estructural para M4	57
5.4.5.Fórmula estructural para M6	58
5.4.6.Fórmula estructural para M7	58
5.5.Microscopía electrónica	59
6.CONCLUSIONES	69
7.BIBLIOGRAFIA	71

## RESUMEN.

El presente trabajo caracteriza un grupo de minerales arcillosos procedentes de cuatro estados de la República Mexicana: Durango, Guanajuato, Hidalgo, y San Luis Potosí. Para lograr este objetivo se utilizó difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, análisis térmico diferencial, microscopía electrónica de barrido y análisis químico. La investigación se orienta a la identificación mineralógica, e interpretación de los resultados fisicoquímicos. Se calcularon sus fórmulas estructurales - y se incluyen microfotografías del estudio morfológico por microscopía electrónica.

La importancia radica, en lograr una completa identificación de minerales arcillosos mexicanos, materia prima fundamental en la industria cerámica, con el empleo conjunto de varias técnicas, algunas de ellas poco utilizadas en trabajos similares.

Se caracterizó: caolinita de Neutla-Comonfort, Guanajuato, caolinita-haloisita de Agua Blanca, Hidalgo, y montmorillonitas de Cuencame y Nazas, Durango, y de Arriaga San Luis Potosí, encontrando sustitución tetra y octahédrica en la mayoría de ellos.

## ABSTRACT.

This work describes a group of clay minerals from four states of Mexico: Durango, Guanajuato, Hidalgo and San Luis Potosí. Different methods of analysis were used: X-ray diffraction, infrared spectroscopic, differential, thermal analysis, scanning electron microscopic, and chemical analysis.

The research is aimed at the mineralogic identification and interpretation of the physical-chemical results.

The structural formulas of the minerals were calculated and microphotos of the morphological study are included. These photographs were done using electronic microscopy.

The importance of the study lays in the identification - of the mexican clay minerals, main raw material of the ceramic industry, through the use of several techniques, some of which have not been used much in similar works.

The following minerals were described: kaolinite from - Neutla-Comonfort, Guanajuato, kaolinite-halosisite from Agua Blanca, Hidalgo, montmorillonites from Guencamé and Nazas, Durango as well as from Arriaga, San Luis Potosí. In most of these minerals tetra and octahedric substitution was found.

## 1. INTRODUCCION

Las arcillas en general, son estudiadas desde diversos - puntos de vista: geológico, edafológico, cerámico, mecánica de suelos, arqueológico y antropológico. Del conjunto global y refiriéndose exclusivamente a propiedades físicoquímicas, se encuentra, que las arcillas del Valle de México han sido las mas estudiadas. Marzal y Mazari(1969) son los primeros en intentar una caracterización analítica completa, valiéndose del instrumental mas avanzado a su alcance: difracción de rayos X, espectroscopía nuclear y microscopía electrónica. El énfasis del trabajo son - los ensayos tecnológicos, más que la interpretación físicoquímica. Coria(1976), amplía los estudios, en un análisis físicoquímico y mineralógico de las arcillas del Valle de México, con muestras de la ciudad en diversas profundidades. Peralta(1984) desarrolla sobre las arcillas mencionadas, un trabajo sobre aspectos microestructurales del subsuelo, ocupándose de interpretar evidencias físicoquímicas. El anterior estudio se encuentra relacionado con el presentado por Gómez(1987) quien centró su atención - en el análisis por difracción de rayos X.

De arcillas situadas en regiones diferentes al Valle de México, se resaltan los trabajos elaborados por De Pablo (1965,1971,1972,1976) , quien incluye difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, análisis químico, microscopía electrónica de barrido y difracción electrónica, para estudiar caolinita de Concepción de Buenos Aires, Jalisco, arcillas refractarias del estado de México,

montmorrillonitas de Pathé, Hidalgo, y atapulgitas de Yucatán. Sin duda, el incluir infrarrojo, mejora y amplía el sistema de análisis de los estudios anteriores donde no se contempló esta técnica. Otros trabajos, Camacho - (1985), Gutierrez (1982) no realizaron interpretación - por infrarrojo, ni por análisis térmico diferencial.

Lo anterior motivó al autor a caracterizar un grupo de arcillas procedentes de cuatro estados de la república ( Durango, Guanajuato, San Luis Potosí, e Hidalgo) con el empleo conjunto de difracción de rayos X, espectroscopía de infrrarrojo, análisis térmico diferencial, análisis químico- y microscopía electrónica de barrido.

El estudio se orienta a la identificación de minerales arcillosos e interpretación de los resultados fisicoquímicos y encontrar las relaciones existentes.

La importancia radica en el hecho de que toda investiga ción que permita una clara y completa identificación de las arcillas nacionales, contribuye a conocer mejor los recur sos minerales de México.

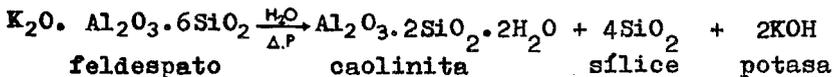
El trabajo está básicamente dividido en dos partes: la primera, dá una clasificación de arcillas y hace una descripción teórica de las estructuras y clasificación de minerales arcillosos, y la segunda corresponde a la parte experimental distribuida en materiales y métodos, discusión - de resultados y conclusiones.

## 2. DEFINICION, ORIGEN, Y CLASIFICACION DE LAS ARCILLAS

### 2.1. Definición y Origen

Arcillas es una asociación de minerales arcillosos ( silicatos complejos hidratados de aluminio), de fino tamaño de partícula que, húmeda, es plástica y seca, dura y quebradiza ( De Pablo, 1964 ).

Se origina por la alteración hidrotermal de rocas ígneas (granitos, riolitas, dioritas, basaltos) que, bajo condiciones propias de presión, temperatura, acidez, etc., desilicifican a minerales arcillosos, sílice libre y alcalies que se lixivian según la conocida reacción:



La alteración es hipogénica si es debajo de la superficie y epigénica si en ella. La naturaleza de la roca y el proceso de alteración fijan las características de los minerales que se forman, definiendo su estructura y composi-ción química. Así, rocas o condiciones ácidas producen minerales como caolinita mientras que medios básicos forman montmorillonita o talco.

Las arcillas, en su estado natural están compuestas de uno o, como es el caso general, varios minerales arcillosos y de otros minerales como cuarzo, feldespatos, plagioclasas, piroxenas, rutilo, limonita, y materia orgánica. Sus propiedades resultan de su origen, mineralogía y tratamientos posteriores a su formación que agregaron nuevos minerales, transformaron los ya existentes o, simplemente los alteraron mecánicamente.

## 2.2. Clasificación de las arcillas.

De Pablo (1964), distingue fundamentalmente entre primarias o residuales, casi siempre de origen hipogénico, que permanecieron en el mismo lugar de su formación, y secundarias que fueron acarreadas a lugares diferentes al de su origen. Entre éstas se diferencian: fluviales, lacustres, marinas, en deltas, glaciales y eólicas.

Otra clasificación distingue entre caolines, bentonitas, hidromicas o ilitas, cloritas, según el grupo mineralógico dominante.

La clasificación mas antigua, aceptada tradicionalmente por la industria y en geología de minerales no metálicos y que fijan su valor económico, admite los siguientes tipos:

- Caolín, arcilla "china", blanca o para papel.
- Arcillas plásticas, bola o "ball clays".
- Arcillas refractarias.
- Arcillas de alta alúmina.
- Arcillas de liga.
- Arcillas para ladrillos.
- Arcillas montmorrilloníticas.
- Arcillas haloisíticas.
- Atapulgita.
- Otras arcillas.

### 3. ESTRUCTURA DE MINERALES ARCILLOSOS

En párrafos anteriores, se ha establecido que las arcillas están constituidas por una asociación de minerales arcillosos. A continuación presentamos la estructura de esos minerales para comprender mejor su naturaleza.

Hay dos arreglos fundamentales en la estructura de los minerales arcillosos: el de  $\text{SiO}_4^{-4}$  y el de  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ . La primera unidad estructural, de  $\text{SiO}_4^{-4}$ , tiene la geometría de un tetrahedro, donde el pequeño átomo de silicio está rodeado por cuatro de oxígeno de mayor tamaño. Estos tetrahedros se unen en arreglos amulares de seis que se unen por los vértices exteriores con anillos vecinos que los rodean integrando así una red laminar extensa. Los

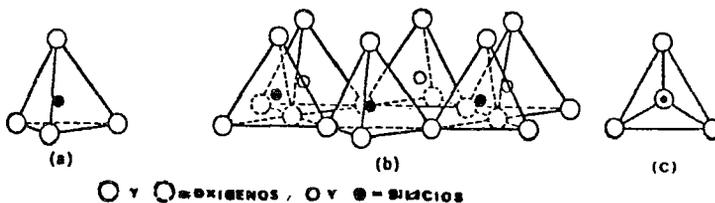


Fig. 1. (a) tetrahedro simple. (b) arreglo amular de seis  
(c) vista superior del tetrahedro.

tetrahedros están arreglados de tal manera, que las puntas de todos ellos van en la misma dirección y sus bases en el mismo plano como se muestra en la figura 1. Desde el punto de vista de su empaquetamiento, la base del

grupo de tetrahedros forman un plano de oxigenos. cada silicio se coloca entre tres átomos de oxígeno formando una red hexagonal. Directamente arriba de los átomos de silicio se colocan los otros oxigenos que corresponden a la punta de los tetrahedros, fig. 2.

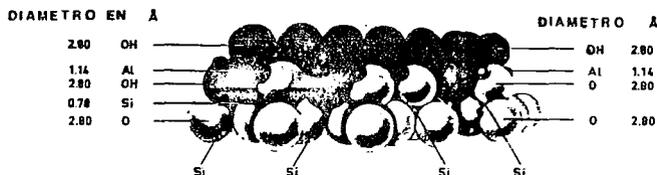


Fig. 2. Empaquetamiento de las unidades tetrahedrales y octahedrales. ( tomado de BEUTELSPACHER, M. J. and VAN DER MARREL, H.W. "Atlas of electron microscopy of clay minerals and their mixtures"

El silicio porta cuatro valencias positivas, y el oxígeno dos valencia negativas, de tal manera que el tetrahedro en conjunto tiene una carga neta de menos cuatro:  $\text{SiO}_4^{-4}$ . En otras estructuras, los tetrahedros se unen compartiendo oxigenos y forman cadenas o láminas. En este caso, tres de cuatro oxigenos de cada tetrahedro son compartidos - con otros tetrahedros y forman una lámina continua como se muestra en la figura 3. Esta estructura puede extenderse indefinidamente en las direcciones a y b. tres de los cuatro oxigenos en cada tetrahedro tienen ahora su valencia compensada, recibiendo una valencia de cada dos

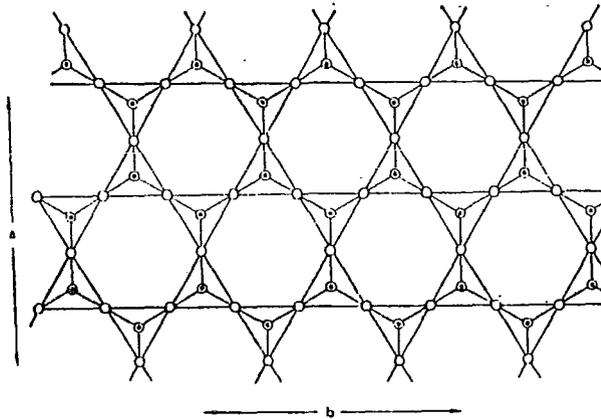


Fig.3. Lámina tetrahedral de silicio  $\left[ \text{Si}_2\text{O}_5 \right]_n^{2n-}$

silicios con los cuales está unido. El cuarto oxígeno en cada tetrahedro (el del vértice superior) está unido a - solamente un silicio y tiene una valencia no compensada pero que puede unirse vía catiónica a estructura similar. La fórmula básica queda entonces  $\text{SiO}^- \text{O}_{3/2}$  ó  $\left[ \text{SiO}_2 \right]_{1/2}^-$  ó simplemente  $\left[ \text{Si}_2\text{O}_5 \right]^{2-}$ . Ya que los oxígenos están dispuestos tetrahedralmente alrededor del silicio central, esta capa es frecuentemente llamada "capa tetrahedral".

La otra unidad estructural, es la de  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  y tiene forma de octahedro, en cuyo centro se aloja el átomo de aluminio, magnesio etc., y en seis de cuyos ápices están átomos de oxígeno o grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$  como se muestra en la figura 4.

Así como en el tetrahedro de silicio, el octahedro

puede unirse a otros similares y cada grupo  $\text{OH}^-$  va a ser compartido por dos aluminios. Cada  $\text{OH}^-$  recibe la mitad de una valencia compartida de dos aluminios trivalentes, y como el  $\text{OH}^-$  es monovalente, el grupo hidroxilo tiene todas sus valencias compensadas. Su fórmula básica queda entonces  $\text{Al}(\text{OH})_{\frac{6}{2}}$  ó  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ó  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ .

Cuando el aluminio está presente, ésta capa recibe el nombre de "capa dioctahedral" ó "capa gibbsítica", con solamente dos tercios de las posibles posiciones ocupadas. Cuando el magnesio ha sustituido al aluminio, un análisis similar conduce a la fórmula básica  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  ó

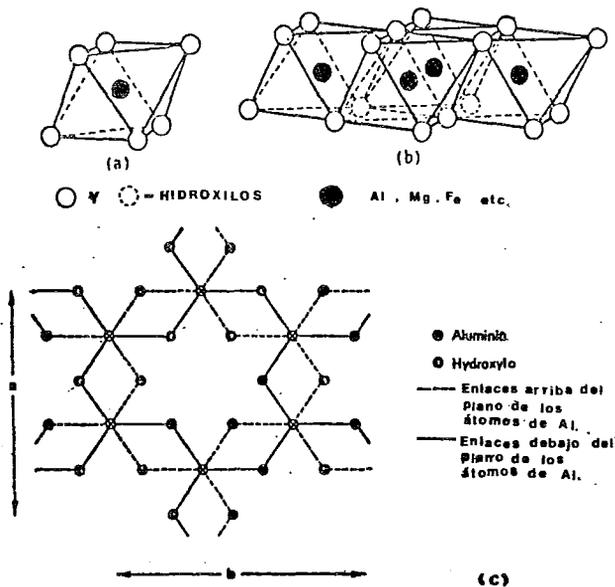


Fig.4. (a) octahedro simple.(b)octahedros vista lateral  
(c) capa de gibbsita.

$Mg(OH)_2$ , conocida como "capa trioctahédrica" ó "capa - brucítica". Igual que las capas tetrahedrales, las octahedrales se extienden indefinidamente a lo largo de las direcciones a y b .

Las dos unidades estructurales descritas, se unen comparando entre sí átomos de oxígeno, quedando los hidróxidos del octaedro al exterior de la estructura unos, y otros hacia el interior. Estos últimos quedan abajo del centro exacto de los anillos tetrahedrales, como se observa en la figura 5 (a). El espesor, composición química y simetría de estas dos capas que forman la unidad estructural rigen la clasificación de los minerales arcillosos.

### 3.1. Clasificación de los minerales arcillosos.

Según la manera como se arreglan las dos unidades estructurales mencionadas en párrafos anteriores, los minerales arcillosos son de las siguientes clases: 1:1 ( una capa tetrahedral y una octahedral con espesor de  $7 \text{ \AA}$  ); 2:1 ( dos capas tetrahedrales por una octahedral, con espesor de  $10 \text{ \AA}$  ); ( 2:1 ):1 (una capa 2:1 de talco por una octahedral de brucita con espesor de  $14 \text{ \AA}$  ). Estos arreglos se muestran en la figura 5 (a), (b), (c).

Para DePablo (1964), la clasificación de los minerales arcillosos se basan en tres criterios fundamentales que las definen: (1) el espesor de la unidad estructural. (2) su composición química y contenido iónico, y (3) su orden y simetría que son consecuencia de su origen y de los procesos de metamorfismo posteriores a que estuvieron sometidos.

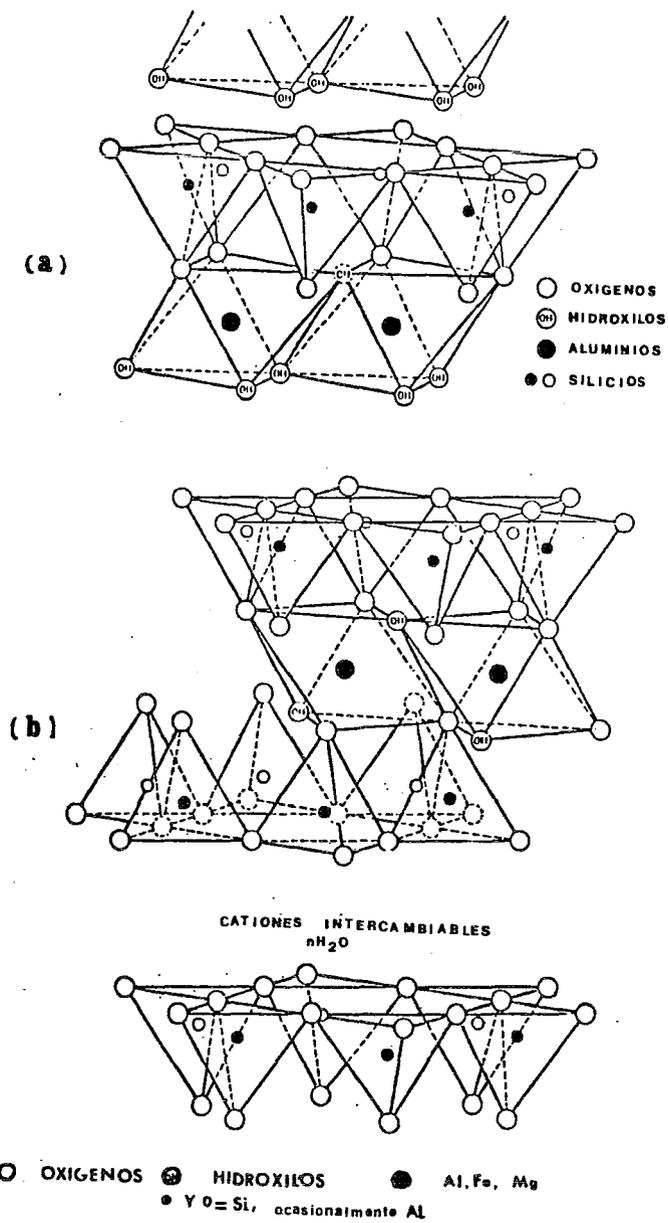


Fig. 5 (a) arreglo estructural 1:1. (b) arreglo estructural 2:1.

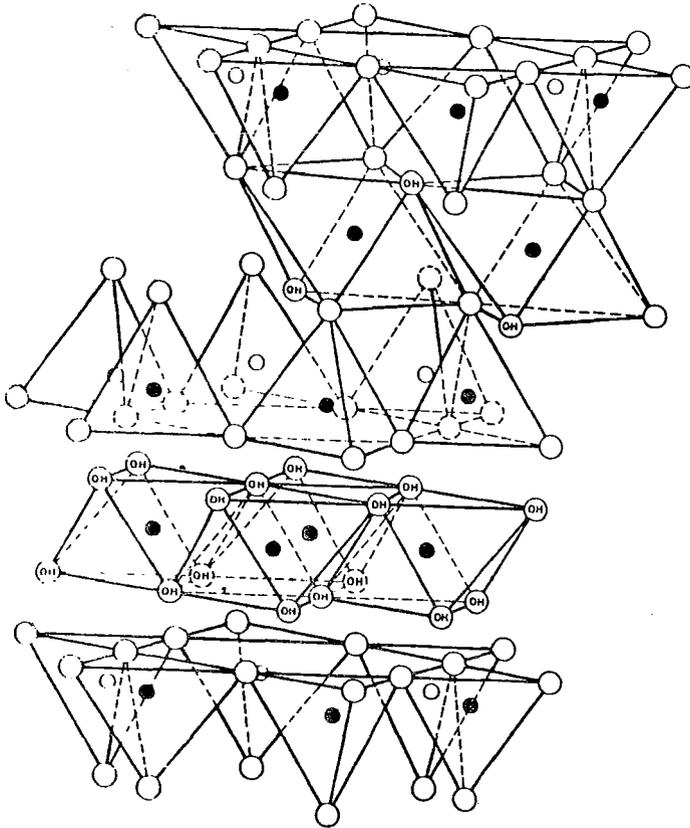


fig.5 (c) arreglo estructural mixto

En la tabla 1, se muestra un sistema de clasificación ampliamente aceptado, propuesto por De Pablo (1964).

Bloss (1966) sugiere una clasificación para minerales arcillosos interestratificados en particular, y nombra por ejemplo, 2-2 mica-montmorillonita (2 capas de mica con - 2 de montmorillonita), o bien 30-70 mica-montmorillonita

refiriéndose al porcentaje de cada especie. Caillère y Henin (1963), también divide los minerales arcillosos en (1:1), (2:1) y (2:1):1.

La tabla 1, distingue entre di y trioctahédricos y entre grupos 1:1, 2:1, y (2:1):1. Dentro de cada grupo, diferencias en la composición química debidas a la substitución catiónica (substitución de un ión por otro de radio comparable y carga idéntica, como  $Fe^{++}$  por  $Mg^{++}$ ,  $Mg^{++}$  por  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}_{(4)}$  +  $Al^{3+}_{(6)}$ ,  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$  en la capa Tetrahédrica;  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $HO^-$ ,  $F^-$  y  $Cl^-$  en la octahédrica y  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{3+}$  e  $H_3O^-$  entre las capas) permiten una clasificación mas completa. Finalmente, diferencias en la asociación y simetría de capas distinguen entre minerales arcillosos polimorfos, si la composición es la misma y minerales politipos y heteropolitipos si capas de diferente estructura se juntan por fuerzas electrostáticas.

La tabla indica además, que los minerales dioctahédricos 1:1 no admiten substitución iónica, al contrario de los trioctahédricos. Los dioctahédricos 2:1 son expansibles y admiten substitución y reemplazamiento mientras que las micas, no se expanden y son sumamente resistentes, - y los trioctahédricos 2:1 permiten abundante substitución y son los mas complejos.

Debe entenderse en la tabla 1, los nombres de, Fengita, como micas intermedias entre dioctahédricas y tri y tetrasilícicas; bentonita potásica como un mineral de interstratificación desordenada de micas y minerales expansibles; clorita como la asociación de una capa de talco

CLASIFICACION GENERAL DE LOS MINERALES ARCILLOSOS

CARACTERISTICA	GRUPO	DIOCTAHEDRICOS			LUGAR DE LA CARGA	TRIOCTAHEDRICOS					
		NOMBRE	COMPOSICION	POLITIPO		NOMBRE	COMPOSICION	POLITIPO			
2 capas 11 7 Å	Caolinitas septecloritas	Nacrita Dickita Caolinita Caolinita Halosita	Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Monoclínico 6 capas (caolinita 6M) Monoclínico 2 capas (caolinita 2M) Triclínico 1 capa (caolinita 1T) Monoclínico 1 capa desordenada en 6 1 capa desordenada en y en b		Crisolito Antigorita Lizardita  Clinocloro Amesita Grenolita Cronstedtita Chamosita Garnierita Bementita	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>  Mg <sub>2.5</sub> Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> Al <sub>0.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Mg <sub>5.0</sub> Al <sub>1.0</sub> Si <sub>3.0</sub> Al <sub>1.0</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Mg <sub>4.0</sub> Al <sub>2.0</sub> Si <sub>2.0</sub> Al <sub>2.0</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> (Ni,Mg) <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> G <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> Mn <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	3 2 capas Monoclínico 1 capa Ortohexagonal 1 capa 1 y 6 capas Ortohexagonal 6 capas			
		Endelita	Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1 capa hidratada							
3 capas 21 10 Å	Profilita-talco	Pirafilita	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			Talco	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
	Expandibles 21	Montmorillonitas ↓ ↓ ↓ ↓	Montmorillonita	Al <sub>2-x</sub> Mg <sub>x</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Interstratificación y polipilismo	Octahédrico X > Y, Y = 0 Octahédrico X > Y	Hectorita Stevensita Saponita Pimelita Suconita Medmontita	Mg <sub>3-x</sub> L <sub>1-x</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3-x</sub> □ <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ni <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Zn <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Aumenta la sustitución tetrahédrica ↓ Interstratificación y polipilismo		
			Beidelita	(Fe Al) <sub>2</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		Tetrahédrico Y > X	Saponita	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			
			Volchonskita	(Al,Cr) <sub>2</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		Tetrahédrico Y < 0.5	Vermiculita	Mg <sub>3-x</sub> Fe <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			
Beidelita			Al <sub>2</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Tetrahédrico Y = 1							
Vermiculita			(Al,Fe) <sub>2-x</sub> Mg <sub>x</sub> Si <sub>4-y</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>								
Micas		Leucofilita	K Al Mg Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Interstratificación y polipilismo	Tetrasilicica octahédrica	Taenolita	K Mg <sub>2</sub> L <sub>1</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Aumenta la sustitución tetrahédrica ↓ Interstratificación y polipilismo			
		Celadonita	K(Fe,Al)(Mg,Fe)Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		Octa y tetrahédrica	Politionita	K Al L <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
		Fengrita	K(Al,Fe) <sub>2-x</sub> (Mg,Fe) <sub>x</sub> Si <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			Lepidolita	K Al <sub>3-x</sub> L <sub>1+x</sub> Si <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
		Roscoelita	K(Al,V) <sub>2-x</sub> (Mg,Fe) <sub>x</sub> Si <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>								
Fuchsita	K(Al,Cr) <sub>2-x</sub> (Mg,Fe) <sub>x</sub> Si <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>										
Muscovita	K Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		Trisilicica Tetrahédrica	Fologopita	K Mg <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>						
Paragonita	Na Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		Octa y tetrahédrica	Anrita	K Fe <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>						
Micas quebradizas				Interstratificación y polipilismo	Octa y tetrahédrica	Manganofilita	K(Mg,Mn) <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Aumenta la sustitución tetrahédrica ↓ Interstratificación y polipilismo			
						Biolita	K(Mg,Fe) <sub>2-x</sub> (Fe,Al) <sub>2-x</sub> Si <sub>2-x</sub> Al <sub>2-x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
						Siderolita	K Fe <sub>2-x</sub> Al <sub>1-x</sub> Si <sub>2-x</sub> Al <sub>2-x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
Margarita				Interstratificación y polipilismo	Disilicica, octa y tetrahédrica	Lepidomelano	K Fe <sub>2-x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Si <sub>2-x</sub> Al <sub>2-x</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Aumenta la sustitución tetrahédrica ↓ Interstratificación y polipilismo			
						Biolita de aluminio	K Mg <sub>2</sub> AlSi <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
						Seiberlita	CaMg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
						Xantofilita	Ca Mg <sub>2</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> A <sub>2</sub> 8O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				
3 capas (2 1) 1 14 Å	Cloritas Septecloritas				NOMBRE		COMPOSICION				
					SEPTECCLORITAS				CLORITAS		
					R <sup>**</sup> =Mg R <sup>***</sup> =Al	Fe <sup>**</sup> =Fe <sup>**</sup> R <sup>***</sup> =Fe <sup>**</sup> Al			Fe oxidado	Aumentan Fe <sup>**</sup> y Fe <sup>***</sup>	R <sup>**</sup> =Mg R <sup>***</sup> =Al
					Crisolito Antigorita Lizardita	Grenolita			Leptocloritas	Ortocloritas	
						Delesita	Diabantita	Peninita	R <sup>**</sup> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>  R <sub>3</sub> <sup>**</sup> R <sup>***</sup> Si <sub>3</sub> R <sup>***</sup> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>  R <sub>4</sub> <sup>**</sup> R <sub>2</sub> <sup>**</sup> Si <sub>2</sub> R <sub>2</sub> <sup>**</sup> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>		
					Clinocloro	Chamosita	Chamosita	Pinoclorita		Cinocloro	
								Brunsvigita Pracloclorita Ripidolita Dofnita			
					Amesita	Cronstedtita	Turingita	Pseudotalungita		Co-andaluzita	

Tabla 1

y una de brucita, y septoclorita como la variedad oxidada de la ortoclorita.

### 3.2. Grupo del caolín y esmectitas

Por haberse encontrado minerales arcillosos de los grupos del caolín y esmectitas en el presente estudio, se hace referencia particular a los mismos en los siguientes párrafos.

#### 3.2.1. Grupo del caolín

Todos los minerales del grupo del caolín tienen la misma estructura básica: una capa tetrahedral unida por átomos comunes de oxígeno a una capa octahedral o de gibsita. El arreglo de las capas se mostró en la figura 5.a. Los átomos de Si, tienen coordinación cuatro con oxígenos. En las capas de gibsita, el Al tiene coordinación seis con los átomos de oxígeno o grupos  $\text{OH}^-$ . estas dos capas se superponen y forman un compuesto, de láminas con los átomos de oxígeno referidos como átomos comunes y se establece un vínculo que se representa en la figura 6, donde se señala la distribución de los átomos. Tres ejemplos de esas distribuciones son los siguientes:

1	2	3
6 O	6 O	6 O
4 Si	4 Si	(4-X)Si, XAl
4 O, 2 $\text{OH}^-$	4 O, 2 $\text{OH}^-$	4 O, 2 $\text{OH}^-$
4 Al	6 Mg	(6-X)Mg, XAl
6 $\text{OH}^-$	6 $\text{OH}^-$	6 $\text{OH}^-$

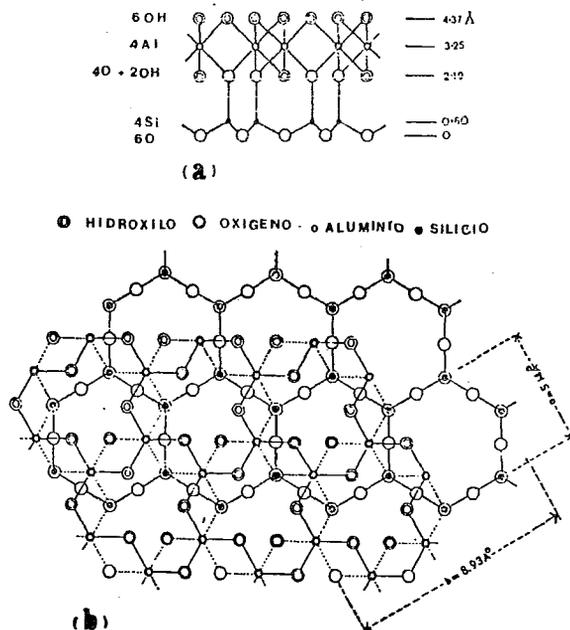


Fig.6. Estructura diagramática de capas de caolín (a) vista lateral. (b) vista superior

En el ejemplo 1, no hay ninguna substitución para el caso de capas dioctahédricas. En el ejemplo 2, se tiene el caso de capas trioctahédricas, con la misma distribución estructural pero 4 Al son remplazados por 6 Mg u otros iones divalentes de diámetro comparable. El ejemplo tres, tiene substitución de Si por Al y se presenta un déficit de carga, que es compensado por un exceso de carga en la posición octahédrica de Mg por Al.

En el caolín, las unidades sucesivas están ligadas por

el llamado puente de hidrógeno. El átomo de hidrógeno puede ser imaginado como alternante entre dos posiciones como se observa en la figura 7 (a). De la misma manera la figura 7 (b), muestra los dos tipos de fuerzas presentes en capas adjuntas: (1) fuerzas de atracción débiles de van der Waal's. Son enlaces de corto alcance, y caen rápidamente con el incremento de la distancia de separación. (2) enlaces débiles de hidrógeno -

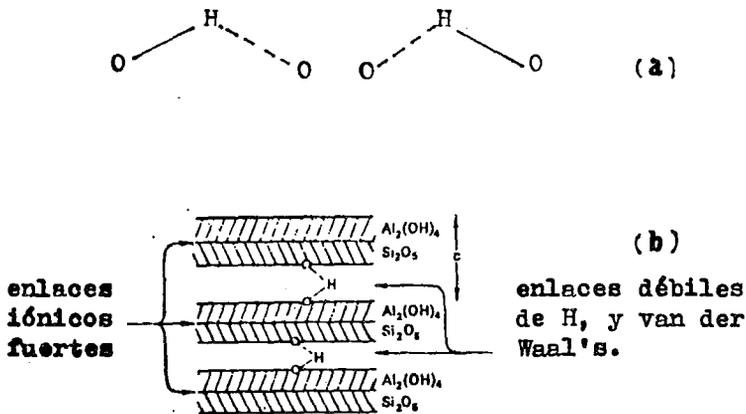


Figura 7. (a) Posición alternante del H. (b) enlaces presentes en capas de caolín.

entre los hidrógenos del grupo hidroxilo en la capa de gibsita y los oxígenos de la capa tetrahedral en la lámina siguiente del caolín.

El arreglo de las unidades en un cristal completo se aprecia en la fig.6 (a).

## 3.2.1.1. Otros minerales del grupo del caolín

Mineral	Forma crist.	Dimensiones			cristalográficas		
		ejes			ángulos		
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Gaolinita	Triclínico	5.14	8.93	7.37	91° 36'	104° 48'	90°
Nacrita	Ortorrómbico	5.15	8.96	43	90°	90° 20'	90°
Diquita	Monoclínico	5.15	8.96	14.45	90°	96° 50'	90°
Livesita	Pseudo-mon.	5.1	8.9	7.4	(90°)	104° 30'	90°
Haloisita	Pseudo-hex	5.1	8.9	7.2	(90°)	90°	90°

Fuente: Grimshaw, R. W., "The chemistry and physics of clay" Fourth ed., Ernest Benn Ltd, London 1971.

Bajo microscopía electrónica se aprecian cristales laminares muy delgados. La haloisita se presenta como laminillas caolíníticas enrolladas; por microscopía se observan tubitos alargados que corresponden a las laminillas mencionadas antes.

## 3.2.2. Grupo de las Esmectitas

Las esmectitas corresponde al grupo de minerales arcillosos 2:1 con arreglo de sus unidades estructurales tal como se muestra en la figura 5 (b), y cuya característica principal es la expansión de su red, con agua y alcoholes, especialmente etilenglicol y glicerol. En cierta literatura, el término montmorrillonita fue usado para ambos, el grupo (ahora esmectita) y el miembro particular del grupo, en el cual el Mg es un sustituyente significa

tivo de Al en la capa octahédrica (Grayson, M. 1985). El grado de substitución isomórfica es muy alto, por lo cual no es posible dar fórmulas fijas, ya que son varios los elementos substituyentes. Las esmeclitas son estructuralmente derivadas de la pirofilita con fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Si hay substitución de Al por Mg, se obtiene  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , correspondiente al talco. La pirofilita y el talco, cuyas estructuras se aprecian en la fig. 8 son de la misma familia, y de éstas se derivan todas las montmorrillonitas.

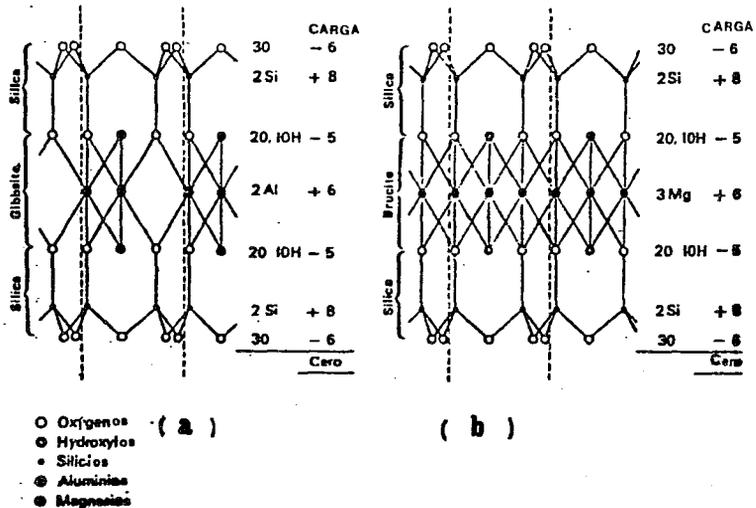


Fig. 8. (a) estructura de la pirofilita. (b) estructura del talco.

Puede ocurrir algunas substituciones entre iones, desarrollando déficit o exceso de carga en la estructura. Este déficit, en las esmeclitas es compensado por catio

nes (usualmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ) absorbidos entre las capas y que dá a éstas la propiedad del intercambio catiónico. Unos ejemplos de la distribución de los constituyentes - en las capas, se presenta a continuación, y que fueron tomados de Gaillère, S. (1963).

1	2	3
6 O	6 O	6 O
4 Si	4 Si	(4-X)Si, XAl
4 O,2 OH	4 O,2 OH	4 O,2 OH
4 Al	(4-X)Al, XMg	4 Al
4 O,2 OH	4 O,2OH	4 O,2 OH
4 Si	4 Si	(4-X)Si, XAl
6 O	6 O	6 O
	X C.E	X K

En el ejemplo 1, no hay substitución en capas dioctahédricas. En el ejemplo 2, las substitución se hace en la capa octahédrica entre un elemento trivalente y un divalente.- El resultado es, déficit de cargas que son compensadas - por los cationes de intercambio (C.E.). Para el caso 3, - hay substitución en la capa tetrahédrica entre silicio y aluminio con resultado de un déficit de carga, que es compensado por cationes, tales que, quepan exactamente en la cavidad hexagonal de las capas tetrahédricas. En la serie trioctahédrica, se observa la misma disposición, tal que los elementos trivalentes Al y  $\text{Fe}^{3+}$ , son reemplazados por elementos divalentes, a razón de dos trivalentes por tres divalentes. Los déficit de carga pueden ser debidos a la ausencia de un ión, o a la substitución de un ión de carga alta por uno de carga inferior. El exceso de carga, se logra por substitución de un elemento de baja valencia, por

uno de valencia mas alta. De esta forma los déficit de carga de la capa tetrahédrica puede estar compensados - parcialmente por el exceso en una capa octahédrica.

### 3.2.2.1. Principales esmectitas expansivas

Son de dos tipos: a) montmorrillonitas con predominio de aluminio en la capa octahédrica. b) beidelitas con presencia de magnesio en la capa octahédrica.- Otras especies son: nontronita, alta en hierro, y bentonita, término comercial referente a depósitos de arcilla 2:1 derivadas de cenizas volcánicas de antigüedad. suele ser mezcla de montmorrillonita y beidelita, o bien una interestratificación desordenada de micas y minerales expandibles. La vermiculita, es algo menos expansiva que las anteriores, pero muchas no son de grano fino.

### 3.2.2.2. Principales esmectitas no expansivas.

Las hidromicas, o ilitas corresponden a esta clase. Entre capa y capa se tiene iones potásicos positivos. Mas de la mitad de todos los minerales arcillosos presentes en rocas y suelos, generalmente tienen hidromica; es el mineral arcilloso mas común. La clorita tiene estructura (2:1):1, y en lugar de la capa potásica de carga positiva de las hidromicas, se tiene una capa octahédrica de esa misma carga. Es alta en Mg, y de color verde. Se le menciona por que aunque nunca domina en suelos o rocas sedimentarias, es acompañante común de arcillas en cantidades pequeñas.

3.2.2.3. Fórmulas típicas de algunas  
esmeectitas.

Mineral	Fórmula
Montmorrillonita	$[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$
Beidelita	$Al_{2.17}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.17}]O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$Fe^{(II)}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}]O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$[Mg_{2.67}Li_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{11}(OH, F)_2$
Saponita	$Mg_{3.00}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}]O_{10}(OH)_2$

Fuente: Worrall, W.S., "Clay and ceramics raw materials",  
applied science publishers, London, 1975.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

##### 4.1. Materiales y métodos.

##### 4.1.1. Origen de las muestras

Las arcillas motivo de estudio fueron recolectadas y obsequiadas por el Dr. Liberto De Pablo, del Instituto de Geología de la UNAM. El lugar de procedencia se presenta en el siguiente cuadro y la fig.9. Al no participar en la recolección, prescindimos de la geología - de las regiones, y nos centramos en el análisis fisico químico de las propiedades examinadas.

Código muestra	lugar de procedencia	Estado
M 1	Cuencamé	Durango
M 2	Cuencamé	Durango
M 3	Nazas	Durango
M 4	Peñón Blanco	Durango
M 5	Neutla-Comonfort	Guanajuato
M 6	Arriaga	San Luis Potosí
M 7	Agua Blanca	Hidalgo.

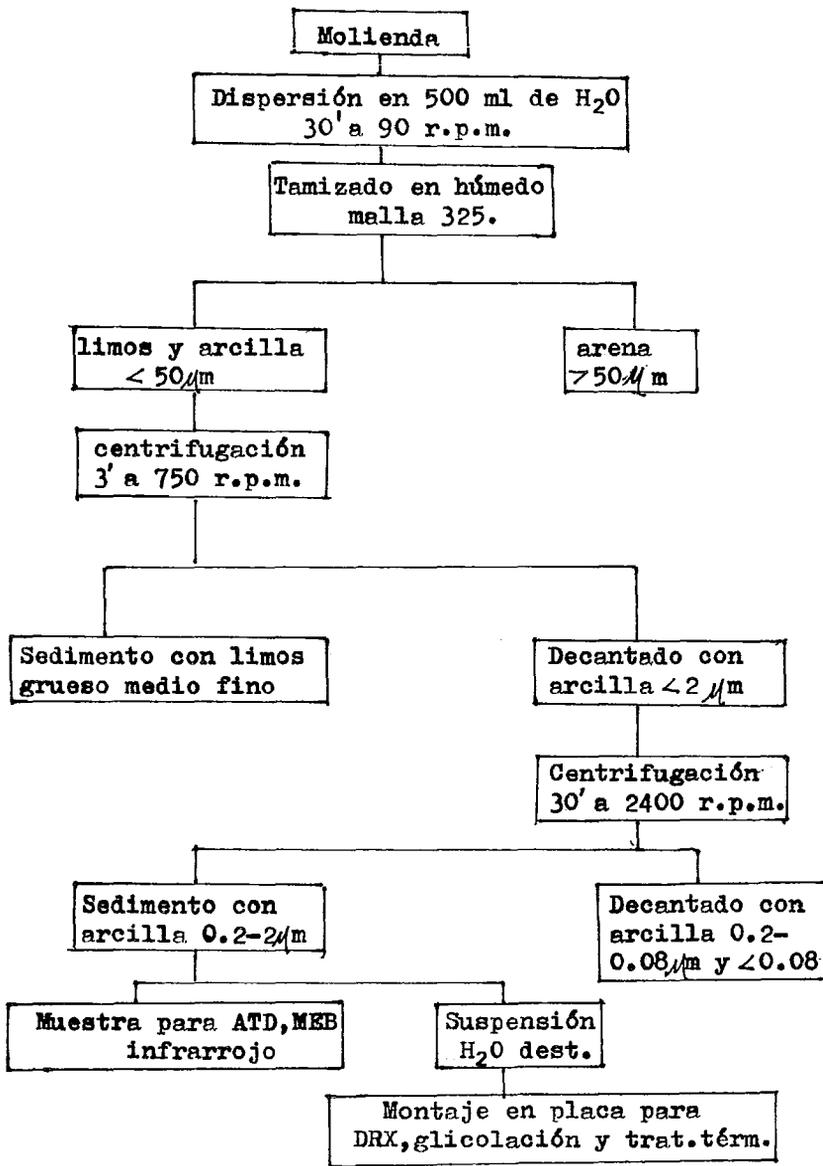
##### 4.1.2. Separación de las muestras

Para la separación de los minerales arcillo sos se tomarón encuenta las recomendaciones propuestas - por Jackson y Sherman (1953), y Jackson (1965). Las arcillas son separadas en fracciones de un diámetro grueso - ( $2-0.2\mu\text{m}$ ), medio ( $0.2-0.08\mu\text{m}$ ) y fino ( $<0.08\mu\text{m}$ ). La dis-persión mecánica se llevó a cabo en un agitador RAE modelo No 300 a 90 r.p.m. durante 30 minutos, para luego tamizar en húmedo por malla 325. Las centrifugaciones se realizarón en un equipo DAMON/IEC, con tubos de 50 ml. de ca



Fig.9. Lugar de procedencia de las muestras.

## Esquema No 1.



pacidad. Se practicaron dos centrifugaciones: La primera por tres minutos a 750 r.p.m. con el objeto de separar limos, y la segunda por 30' minutos a 2,400 r.p.m. para obtener el sedimento con las arcillas de un diámetro menor a 2 $\mu$ m.

El esquema No 1, muestra la secuencia del tratamiento y se hace notar que se prescindió de pretratamientos químicos, basados en las sugerencias y estudios de Brewster G. (1980), lo cual permite que las muestras conserven mejor su estructura original.

#### 4.1.3. Montaje de muestras

El montaje de muestras para DRX, glicolación y tratamiento térmico, se hizo por el método del portaobjetos de vidrio para agregados no orientados descrito por Flores (ref.17). A una pequeña cantidad de muestra se adiciona suficiente agua destilada hasta hacer una suspensión de 2 ml en volumen total. Se mezcló vigorosamente la suspensión para asegurar completa dispersión. De ésta suspensión se extrae una alícuota con pipeta y se la transfiere a un portaobjetos de vidrio de 3.8 cm x 2.6 cm, dejando reposar sin movimiento alguno sobre una superficie lisa y a nivel, por un tiempo de 24 hrs., a temperatura ambiente, hasta evaporación total, y se obtiene una delgada película de aproximadamente 15-25 mg. Se montaron tres muestras, para difracción de rayos X, glicolación y tratamiento térmico.

#### 4.1.4. Solvatación

En la solvatación se siguió el método descrito por Sröden (1980). Las arcillas se solvataron colocando la preparación seca del portaobjetos, contra un papel absorbente humedecido con etilenglicol que se colocó en una caja petry, permitiendo que el compuesto quede toda la noche en esta posición. El exceso de etilenglicol fue removido con papel absorbente seco durante 1 hr. Esta técnica asegura completa solvatación de la película de arcilla.

#### 4.1.5. Tratamiento Térmico

La muestra para tratamiento térmico se colocó sobre una placa de acero inoxidable, y el conjunto se introdujo en una mufla Thermoline A 1500, a  $600^{\circ}\text{C}$  por una hora. Se enfrió la muestra en desecador y se registró su patrón de difracción.

#### 4.1.6. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó en los tres casos en un difractómetro Philips, modelo 1050/25, utilizando  $\text{K}\alpha\text{Cu}$ , de registro continuo con las siguientes características: Potencia 20 mA- 40 Kv

Velocidad de barrido: 2 -2 $\theta$ /min.

Velocidad de la carta: 1200 mm/hr.

Intervalo angular: de  $2\theta=2^{\circ}$  a  $2\theta=70^{\circ}$  en muestra original.

Intervalo angular: de  $2\theta=2^\circ$  a  $2\theta=40^\circ$  en muestras glicoladas y tratadas térmica - mente.

Sensibilidad:

M 1	$1 \times 10^3-2-0$
M 2	$1 \times 10^3-2-0$
M 3	$1 \times 10^3-2-0$
M 4	$2 \times 10^2-8-1/4$
M 5	$2 \times 10^2-8-1/4$
M 6	$2 \times 10^2-8-1/4$
M 7	$4 \times 10^2-4-0$

Se interpreta en el difractograma la localización, forma e intensidad de las reflexiones. Por comparación con da tos similares (J.C.P.D.S.), para estándares conocidos, se identifica el mineral y estiman su concentración y algu nas características.

#### 4.1.7. Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo fueron tomados en pastillas de bromuro de potasio, usando un espectróme tro Perkin-Elmer modelo 599-B. El instrumento fue calibra do usando estándar de poliestireno. La presión aplicada para hacer las pastillas fué de aproximadamente  $350 \text{ Kg-cm}^2$ , y el material usado menor de  $2\mu\text{m}$ . Las muestras se co rrieron despues de un secado a temperatura ambiente.

#### 4.1.8. Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial se efectuó

de acuerdo al método convencional propuesto por Mackenzie (1970). Se utilizó un módulo DTA 1600 °C, marca DU-PONT, - modelo 990 bajo las siguientes condiciones:

H : 10 °C/min.

Termopar : platino/ rodio 13 %

Portamuestras: platino

Referencia :  $\alpha$ alúmina.

#### 4.1.9. Análisis Químico

Los análisis químicos siguieron en su totalidad los métodos de análisis de rocas y materiales similares descritos por Obregón (1977), y recomendaciones de Retting y colaboradores (1983). Se utilizó gravimetría - (sílice,  $R_2O_3$ , humedad adherente y agua de combinación), volumetría (calcio y magnesio), flamofotometría ( sodio y potasio) y colorimetría ( hierro total).

#### 4.1.10. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías electrónicas, fueron obtenidas en un microscopio JEOL, unidad JSM-35 C operado a 15-25Kv. Los ejemplares se deshidrataron en un equipo de secado modelo Samdri- 780 A marca Tousimis, a punto crítico con  $CO_2$  líquido, y se recubrieron con oro por medio de un ionizador JEOL- modelo JFC-1100. El montaje se realizó en un portamuestras metálico, con una cinta de cobre adherida. La técnica descrita, se reporta en Smart y Tovey (1982), y se confrontó con Welton, J. (1984) y sugerencias de Keller, W. D. (1985, 1986).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1. Difracción de rayos X

Los registros de difracción de rayos X, de muestras no orientadas para ML, se muestra en la fig.10. Sin tratamiento (a), indica la presencia de montmorrillonita, de reflexión básica  $14.96 \text{ \AA}$ . Shultz (1964), Bruce (1963), en estudios similares, sugieren que cuando una montmorrillonita que se seca a temperatura ambiente y tiene sodio como ión intercambiable, frecuentemente tiene una capa molecular de agua y dá un máximo de difracción alrededor de  $12.5 \text{ \AA}$ . Cuando el calcio o magnesio es el ión intercambiable, tiene dos capas moleculares de agua y su máximo de difracción alrededor de  $15.5 \text{ \AA}$ . El pico de  $14.96 \text{ \AA}$  en ML sugiere que este mineral arcilloso en su estado natural tiene dos capas de agua entre las láminas de silicatos. Estas capas al ser glicoladas, fig.10. (b), se expanden a  $16.66 \text{ \AA}$ . Las capas hidratadas se contraen (c), a  $9.6 \text{ \AA}$ , después del tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ . En los tres casos concuerda bien con los trabajos de los autores mencionados arriba. Las reflexiones presentadas pueden compararse con la montmorrillonita dioctahédrica de Pierre Shale, reportada por Shultz (1964), y que se muestran en la tabla 11.

De otra parte, Caillere, S. (1963), indica que una montmorrillonita cálcica, tiene una distancia interplanar a  $15 \text{ \AA}$ . El análisis químico de ésta muestra, reveló calcio, cation que no fué detectado en las otras muestras estudiadas. Lo anterior sugiere que ML corresponde a una montmorrillo

Tabla 11

	Montmorrillonita de Pierre Shale	Montmorrillonita de Guencamé. (MI)
Sin tratamiento	15.5 Å	14.96 Å
Glicolada	17	16.66
	8.5	8.42
	5.7	5.56
	4.2	4.19
	3.4	3.42
Calcinada 600 °C	10	9.6

nita dioctahédrica (060 a 1.489 Å) cálcica.

Los registros de difracción para M2 y M3 que se indican en las figuras 11 y 12, reúnen características similares. Sin tratamiento, M2 presenta un máximo de difracción a 12.7 Å, fig.11(a), y M3 a 12.44 Å, fig.12 (a). M2 presenta además, cristobalita, cuya reflexión se conserva en los tres casos, hecho no detectado en M3. Ambas sufren expansión cuando son glicoladas, a 16.66 Å, M2 y 16.97 Å, M3. Otros picos de las muestras glicoladas, 8.4, 5.60, 3.49 en M2 y 8.42, 5.50, y 3.36 Å en M3 corresponden a los patrones de montmorrillonitas expandidas. Al tratarlas térmicamente, las reflexiones básicas, se contraen a 9.50 Å en M2 y 9.60 en M3 con mayor intensidad en sus respectivos picos. Los criterios enunciados por Bruce (1961) y Shultz (1964) para las reflexiones 12.44 Å y 12.70 Å sugieren que estos minerales posean una sola capa de agua interlamilar. Lo expuesto permite identificar a estas

muestras como montmorrillonitas dioctahédricas, (060 a 1.49 Å) M2, y (060 a 1.489 Å) M3:

La fig.13, registra el difractograma de M4, e indica la presencia de montmorrillonita, caolinita y cristobalita. Sin tratamiento hay una reflexión básica a 12.44 Å, que al glicolarla no sufre expansión significativa, pero se observa que el pico de 12.44 Å, se abre respecto al original, y se detecta un pico de baja intensidad a 16.35 Å que corresponde a la montmorrillonita expandida. Al tratar la muestra a 600°C, hay pérdida de reflexiones básicas, registrando únicamente la presencia de cristobalita. Estos datos, se cree, son ocasionados por algún tipo de interferencia que ocasiona la presencia de la caolinita, que de hecho no se modifica, y algún tipo de desorden estructural. Lo anterior conduce a pensar en una posible clase de interestratificación. Los estudios por infrarrojo, ATD, y MEB, comprueban la presencia de montmorrillonita dioctahédrica, (060 a 1.49 Å).

Los registros de difracción de M5, se presentan en la fig.14. Sin tratamiento, fig.14. (a), se identifica caolinita, hidromica, montmorrillonita y alunita. Al glicolar la muestra, se observa que la caolinita sufre un ligero incremento de la máxima reflexión de 7.13 a 7.37 Å y un aumento en su intensidad, quizá por formación de dickita (?). La montmorrillonita presente, sufre expansión a 15.2 Å, fig.14 (b) y contracción a 9.7 Å, cuando se trata a 600°C.

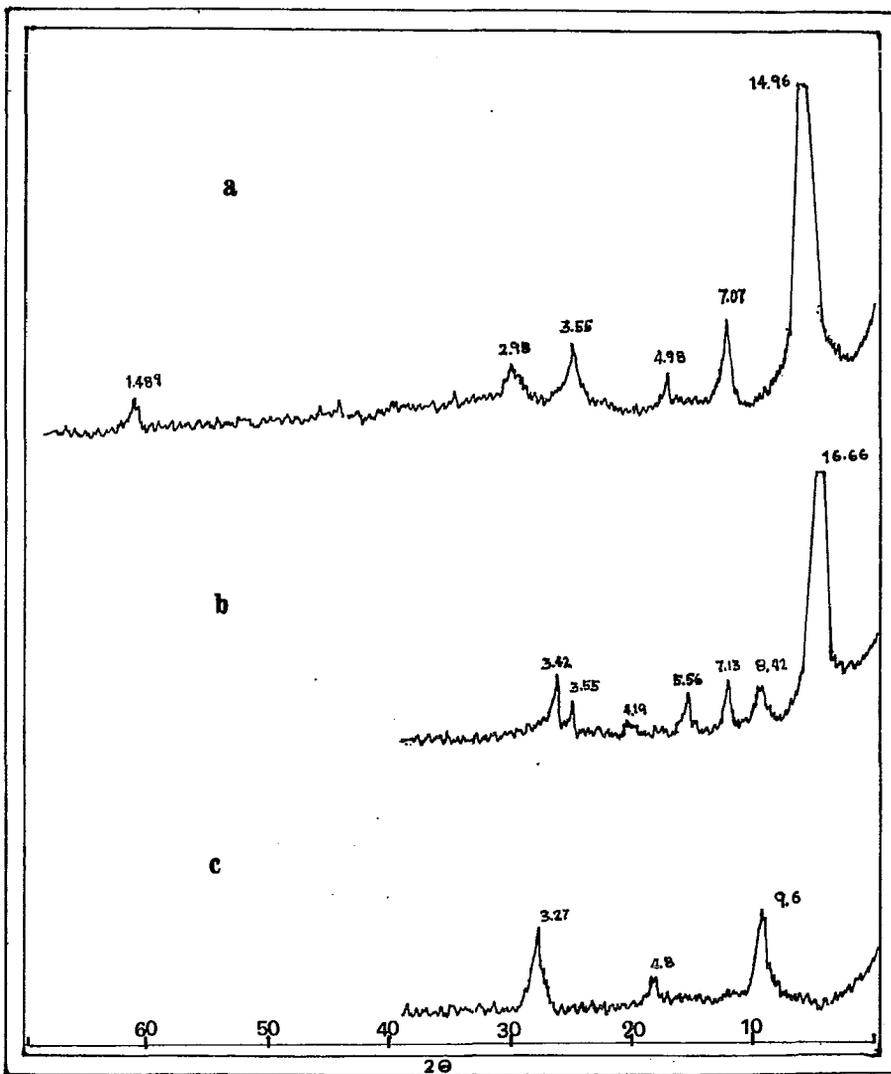
Según Singer, F., y Singer, S. (1971), se ha demostrado que

pequeñas cantidades de montmorrillonita de grano fino presentes en una caolinita, no son detectables por rayos X - aunque su influencia sobre las relaciones arcilla- agua - pueden ser suficientes para detectarlas por ese camino. Sin embargo Mac Ewan (1944), afirma que mínimas cantidades de montmorrillonita en una mezcla, si puede ser detectada por rayos X y glicolación. Encontró que 1% de montmorrillonita mezclada con caolín y glicolada, daba claramente un pico a  $17.7 \text{ \AA}$ .

Es evidente que el mayor porcentaje en M5 corresponde a una caolinita, y así se identificó esta muestra.

Los difractogramas de la fig.15, presenta una montmorrillonita con cristalización no definida, pero que al glicolar la marca un máximo a  $16.05 \text{ \AA}$ , y al tratarla a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , registra un pico a  $9.70 \text{ \AA}$ . Tentativamente se clasifica como montmorrillonita, si atribuimos el pico de  $16.05$  y  $9.70 \text{ \AA}$  como de expansión y contracción.

Los difractogramas de la fig.16, identifican con buen grado de cristalización a una haloisita con máximo de difracción a  $7.13 \text{ \AA}$  y  $3.54 \text{ \AA}$ , los cuales no sufren expansión - al glicolarlas. A  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pierde su cristalización. La identificación como haloisita fué posible gracias a los estudios de morfología por microscopía electrónica, lo que permitió identificar, mezclas de haloisita-caolinita, para quienes los patrones de difracción, son similares.



F.10. Difractogramas de ML, montmorillonita, Cuencamé, Durango  
 (a) Sin tratamiento. (b) Glicolada (c) Calcinada 600°C.

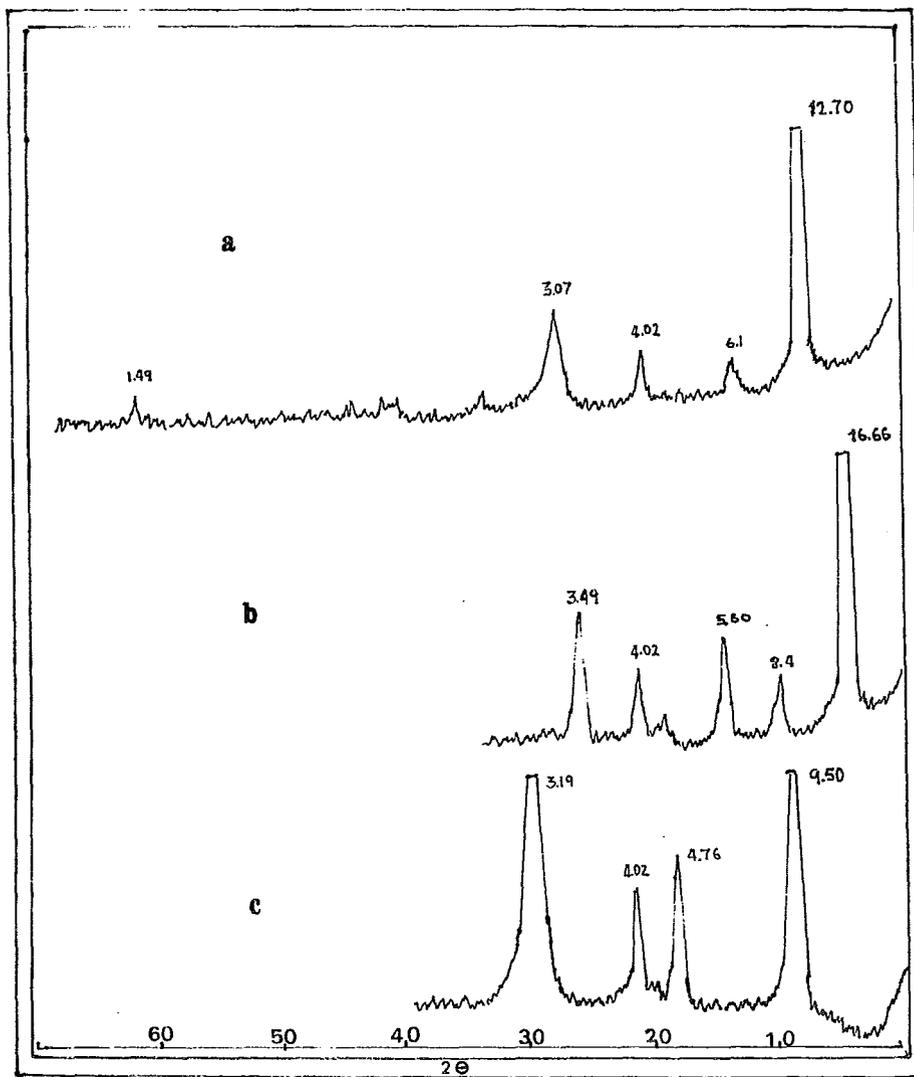


Fig.11. Difractograma de M2, montmorillonita, Cuencamé, Durango  
 (a) Sin tratamiento. (b) glicolada (c) Calcinada 600 °C.

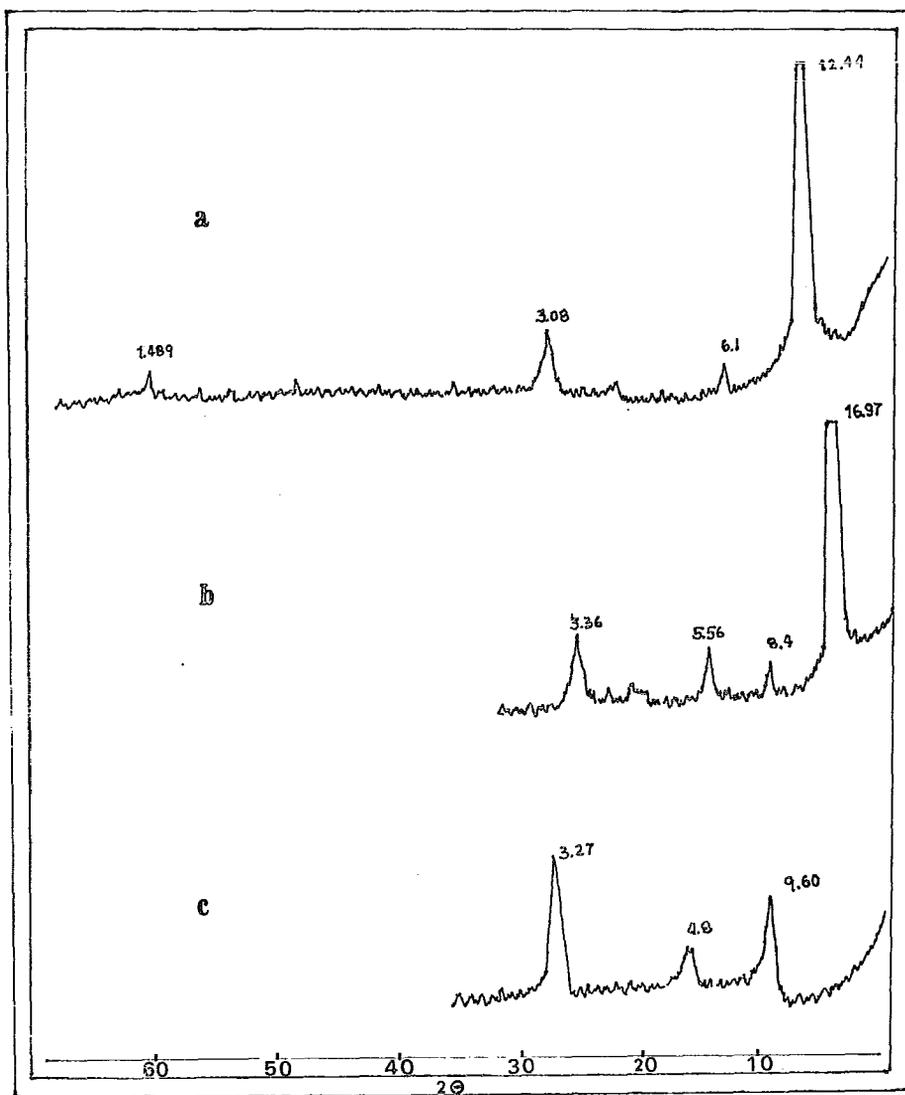


Fig.12. Difractograma de M3, montmorillonita, Nazas, Durango  
(a) Sin tratamiento. (b) Glicolada (c) Calcinada  $600^\circ\text{C}$ .

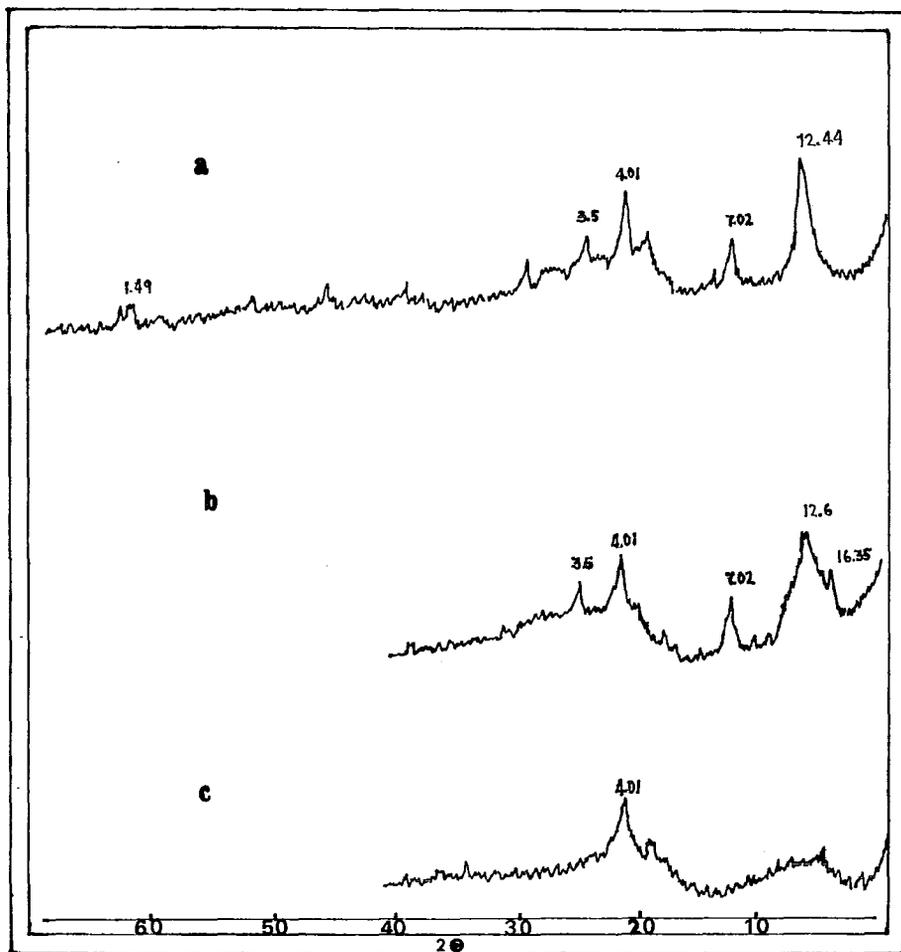


Fig. 13. Difractograma de M4, Peñón Blanco, Durango.  
(a) Sin tratamiento (b) Glicolada (c) Calcinada 600 °C.

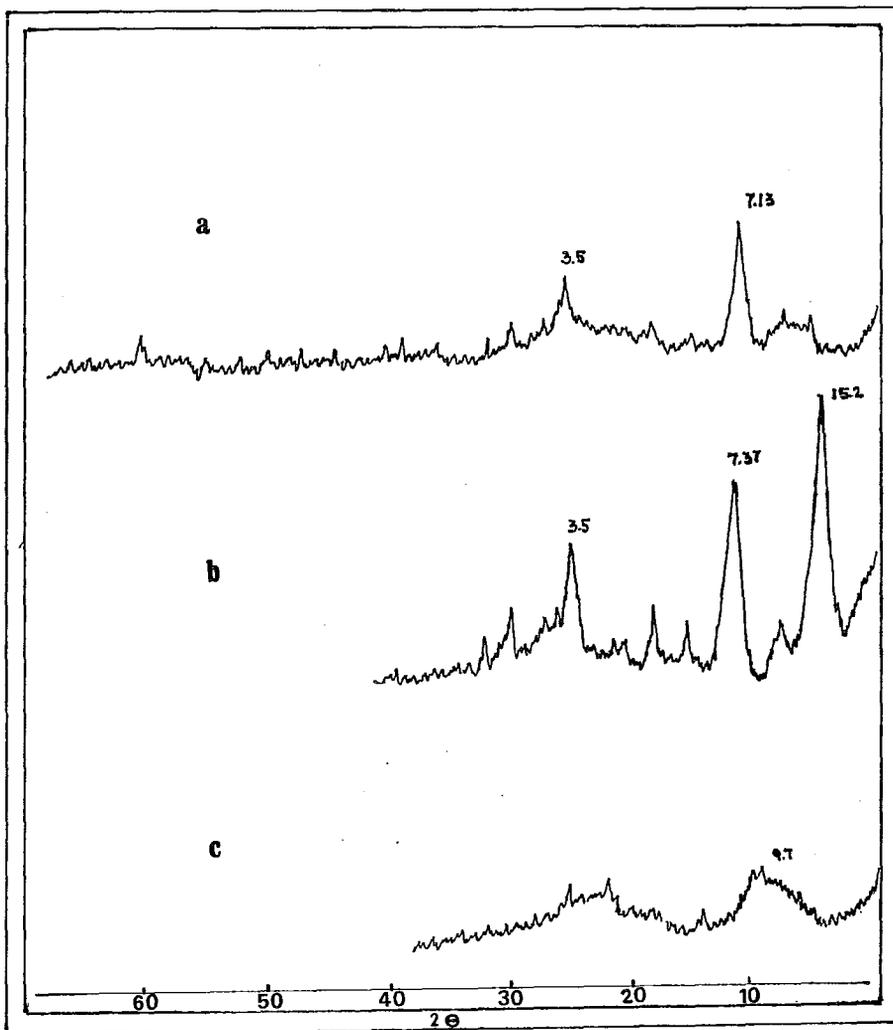
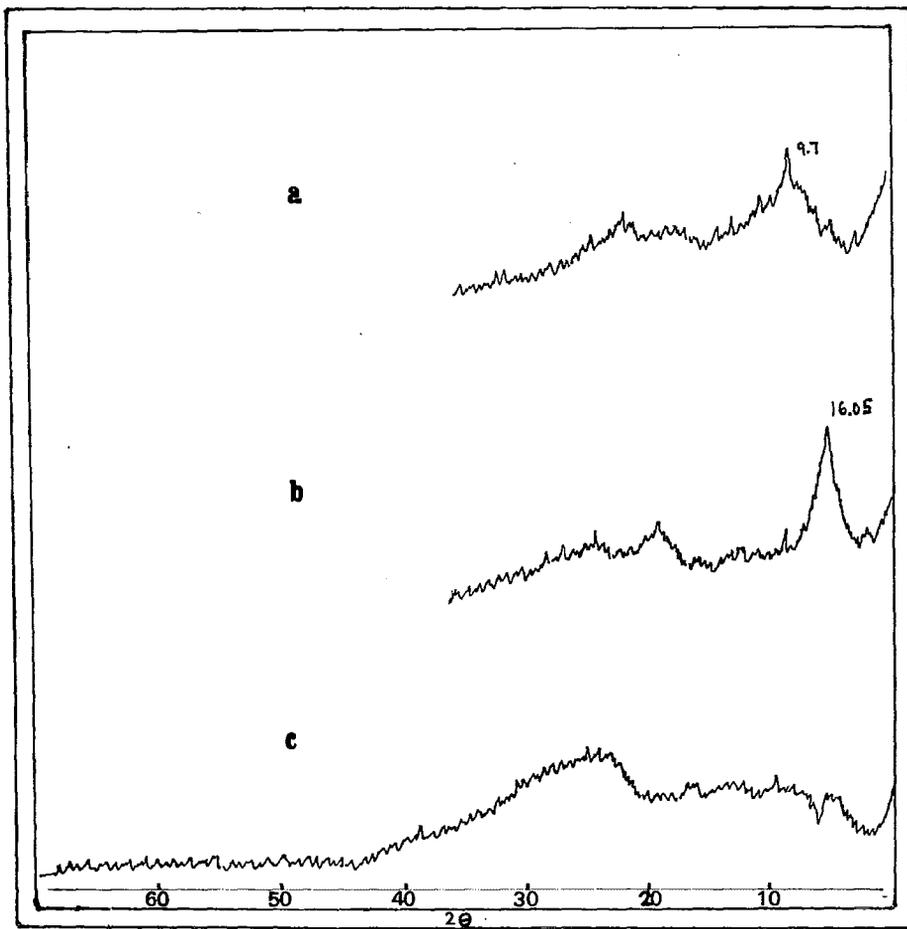


Fig.14. Difractograma de M5, caolinita, Neutla, Comonfort Guana juato (a) Sin tratamiento (b) Glicolada (c) Calcinada 600 °C.



**Fig.15.** Difractograma M6, montmorillonita, Arriaga, San Luis Potosí. (a) Calcinada (b) Glicolada (c) Sin tratamiento.

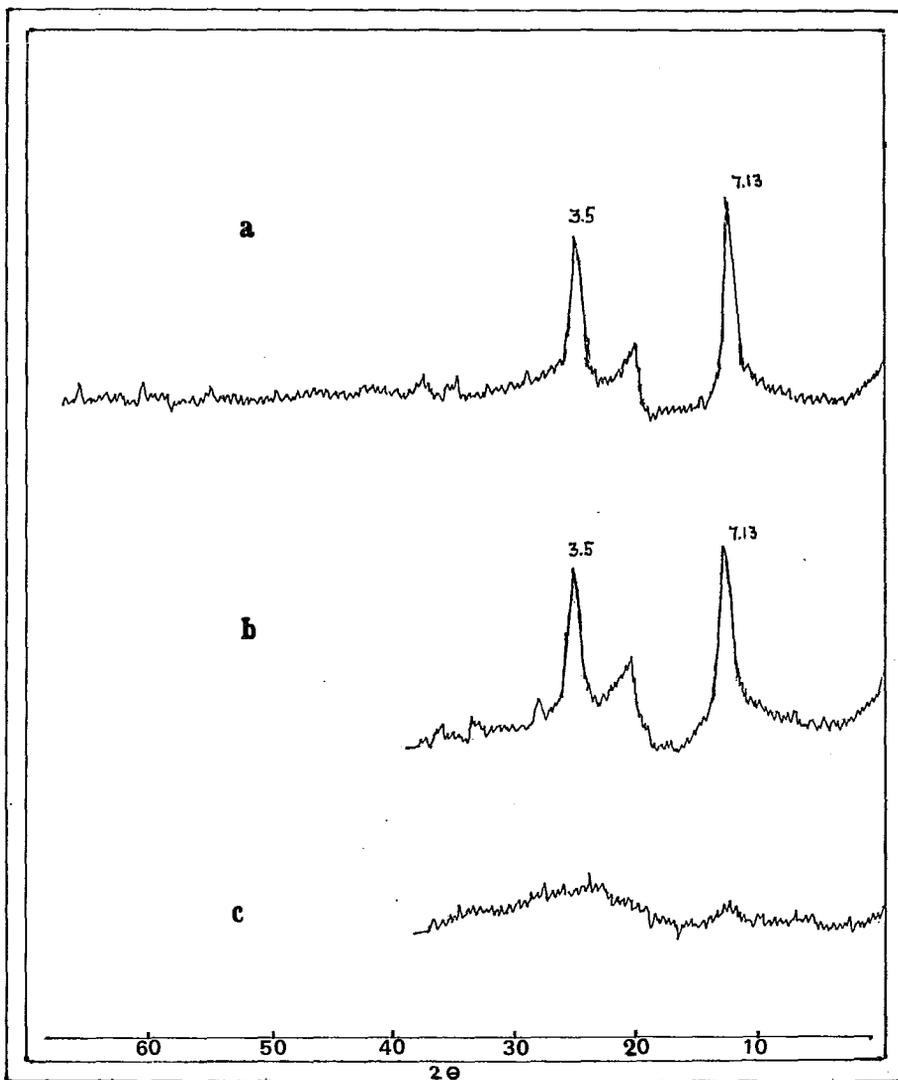


Fig.16. Difractograma de M7, caolinita-halloysite, Agua Blanca Hidalgo. (a) Sin tratamiento (b) Glicolada (c) Calcinada 600 °C.

## 5.2. Absorción por infrarrojo

### 5.2.1. Frecuencias entre 3750- 3000 $\text{cm}^{-1}$

#### 5.2.1.1. Caolinitas-haloisitas

Para M7, caolinita-haloisita, sus registros de absorción, fig.17, tabla lll, indican para este rango, una banda de absorción que comienza a 3800  $\text{cm}^{-1}$  y se prolonga hasta 3400  $\text{cm}^{-1}$ , con máximos a 3705  $\text{cm}^{-1}$  y 3630  $\text{cm}^{-1}$ ; atribuidos a uniones O-H.

Buswell y Dudenbostel (1941), Serratos (1962), señalan que los enlaces O-H en minerales arcillosos dependen del grado de asociación; para grupos libres, la frecuencia es de alrededor de 3700  $\text{cm}^{-1}$  y disminuye cuando la fuerza del enlace crece. Lo anterior sugiere que la frecuencia a 3705  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos  $\text{OH}^-$  libres y concuerda con lo reportado por Wolff (1963) para estudios en caolinitas, de 3704  $\text{cm}^{-1}$  y considera que son debidos a grupos  $\text{OH}^-$  de la capa común entre la dioctahédrica y tetrahédrica, que están localizados abajo del centro exacto de los anillos tetrahedrales con el protón apuntando hacia el espacio que forman los oxígenos, así como por aquellos grupos  $\text{OH}^-$  situados en la base de la capa octahedral correspondiente a la lámina siguiente, apuntando al mismo espacio. Para este autor estos grupos cumplirían los requisitos de hidroxilos libres.

Una banda a 3633  $\text{cm}^{-1}$  es indicativo de grupos  $\text{OH}^-$  interlaminares que generan los puentes de hidrógeno (Wolff, 1963). Por analogía se cree que el registro de 3630  $\text{cm}^{-1}$  en esta

muestra está asociado a este tipo de unión. Ghosh (1978), reporta para caolinitas,  $3600\text{ cm}^{-1}$ , como dato global.

En el registro de absorción de M5, fig.17 tabla III, se observa una amplia banda de absorción que se inicia a  $3800\text{ cm}^{-1}$  y se prolonga hasta  $3200\text{ cm}^{-1}$  con máximos menores a  $3710, 3640,$  y  $3530\text{ cm}^{-1}$ , un máximo mayor a  $3500\text{ cm}^{-1}$  y se completa con un máximo menor a  $3440\text{ cm}^{-1}$ . Para las absorciones de  $3710$  y  $3640\text{ cm}^{-1}$ , es válido un análisis similar al - realizado para M7 en este rango; sin embargo la banda a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , normalmente atribuida al estiramiento protón-oxígeno, se identifican además de la indicada, máximos a  $3530\text{ cm}^{-1}$ , para agua estructural y  $3440\text{ cm}^{-1}$  para agua absorbida. En conclusión, la caolinita M7, de Agua Blanca, se caracteriza por un mayor contenido de agua absorbida (tabla III). Siendo la caolinita una estructura 1:1, no es posible la presencia de agua entre capas, como las montmorillonitas, aunque puede absorberla sobre algunas paredes del cristal, se infiere que sea una caolinita desordenada o haloisita, diferente de la caolinita, M5, de Neutla, Guanajuato. Los registros de difracción de rayos X indican que puede ser caolinita desordenada en el eje b (Brown, ed., 1961). Los estudios de microscopía electrónica de barrido, que se muestran en la pag.62, presentan cilindros alargados junto a cristales laminares pseudo hexagonales, de donde se establece que el mineral M7, de Agua Blanca, Hidalgo, es caolinita desordenada mas haloisita, o un caso intermedio entre las dos. La amplitud de las absorciones en este rango, para la caolinita M5, y el desplazamiento de los máximos, sugiere que

el mineral de Neutla, Guanajuato, representa una caolinita con alguna forma de desorden estructural, que causa vibraciones fuera de resonancia en las bandas de absorción.

#### 5.2.1.2. Montmorrillonitas

Farmer y Russell (1964), en estudios de montmorrillonitas reportan  $3632\text{ cm}^{-1}$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$  como bandas asociadas a grupos  $\text{OH}^-$  estructurales. Los registros de  $3640\text{ cm}^{-1}$  en M1, M2, M3, fig.18. tabla III, son atribuibles a estos grupos  $\text{OH}^-$ , lo mismo que la banda a  $3500\text{ cm}^{-1}$  de M4. Los registros a  $3420\text{ cm}^{-1}$  en las montmorrillonitas M1, M2, M3, así como  $3450$  de M6, corresponden al agua absorbida, y el porcentaje de absorción ( tabla III), es mayor que el obtenido para las caolinitas, hecho explicable por tener las montmorrillonitas mayor capacidad de absorción que éstas últimas.

#### 5.2.2. Frecuencias entre $1600-1150\text{ cm}^{-1}$

En este rango las muestras M1, M2, M3 presentan una banda de absorción a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y M5, M7, a  $1630\text{ cm}^{-1}$  en ambos casos corresponden al doblado o deformación de los  $\text{OH}^-$  de constitución (Stubican y Roy, 1961). Nuevamente se observa una mayor intensidad de banda para las montmorrillonitas que para las caolinitas. A  $1240\text{ cm}^{-1}$  en M5, se registra la absorción de azufre, S-O, correspondiente a la alunita presente en esa muestra.

### 5.2.3. Frecuencias entre 1150- 400 $\text{cm}^{-1}$

#### 5.2.3.1. Caolinita, caolinita-haloisita

De acuerdo a Stubican y Roy (1961), Farmer y Russell (1964), Grim (1968), estas absorciones son causa das por la unión Si-O-Si, y el alargamiento de esta unión se detecta entre 1100  $\text{cm}^{-1}$  y 900  $\text{cm}^{-1}$ , con un corrimiento de los máximos hacia frecuencias menores, por sustitución tetrahédrica  $\text{Si}^{4+} \times \text{Al}^{3+}$ , un aumento de la distancia (Si, Al)-O, y del carácter iónico de la unión. Todas las muestras estudiadas tienen una amplia absorción que se inicia al redeñor de 1200  $\text{cm}^{-1}$  y termina cerca a 950  $\text{cm}^{-1}$ , con máximos distribuidos así: M5, caolinita de Neutla, a 1090  $\text{cm}^{-1}$ , y M7, caolinita-haloisita de Agua Blanca, a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . La substitución tetrahédrica indicada es evidente para M5 por corrimiento de 1100 a 1090  $\text{cm}^{-1}$ , y escasa para M7. Miller (1961) en estudios de deshidroxilación, y corriendo infrarojos antes del tratamiento térmico, señala un pico de 1029  $\text{cm}^{-1}$  como debido a uniones Si-O, y para enlaces Al-OH, en las capas octahedrales, reporta 1105 y 1093  $\text{cm}^{-1}$ . El mismo autor sostiene que la banda a 750  $\text{cm}^{-1}$ , y que aparece en M7, está también probablemente relacionado con enlaces Al-OH, debido a que pruebas de deshidroxilación en caolinitas eliminan este pico. Lo anterior confirma que la banda a 1030  $\text{cm}^{-1}$  corresponde en ambas muestras a uniones Si-O, y admite, además la posibilidad de sustitución octahédrica.

La absorción de 915  $\text{cm}^{-1}$  es causada por enlaces O-H-Al, en las dos muestras, con mayor intensidad para la caolinita-haloisita, de Agua Blanca, que para la caolinita de Neutla.

La bandas en la región  $900-400 \text{ cm}^{-1}$  surgen por vibraciones de enlace tipo R-O-H que corresponden a deformaciones de enlace, o alargamiento doblado y distorsión de la unión-Si-O (Stubican y Roy, 1961). La muestra M7, caolinita-haloisita, registra una amplia absorción en la región, que empieza alrededor de  $725 \text{ cm}^{-1}$  con máximos menores a  $690 \text{ cm}^{-1}$  y máximos principales a  $540$  y  $475 \text{ cm}^{-1}$ , que según Stubican y Roy (1961) se deben a sustituciones  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ . Como el análisis químico revela, pequeñas cantidades de Fe, se cree que la sustitución puede ser  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{++}$  cuyo catión está presente en mayor proporción que el Fe, lo cual ocasiona un exceso de carga en la posición octahédrica que se compensa con el déficit ocasionado por la sustitución tetrahédrica de Si por Al, indicada en páginas anteriores. Farmer y Russell (1964) señalan que estas bandas corresponden a vibraciones tipo Si-O-R y R-OH, y reportan  $540$  y  $470 \text{ cm}^{-1}$  para Si-O-R y R-OH, lo cual coincide para M7 y M5. un análisis similar es válido para M5 en la región  $900-400 \text{ cm}^{-1}$ . Sus absorciones son menores a M7 (tabla III) y se atribuye a un desorden estructural que le permite a la caolinita-haloisita absorber mayor cantidad de agua que la caolinita.

#### 5.2.3.2. Montmorrillonitas

De nuevo, Stubican y Roy (1961), reportan que para montmorrillonitas hay sustitución tetrahédrica de Si por  $\text{Al}^{4+}$  por desplazamiento hacia frecuencias menores de sus valores comunes:  $860 \text{ cm}^{-1}$  para enlace Si-O-Al,  $473 \text{ cm}^{-1}$  para Si-O y  $535 \text{ cm}^{-1}$  para Si-O-Al. Nuestras gráficas permiten -

la posibilidad de esas substituciones, cuando las bandas de  $840$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  en M2, remplazan a la de  $860\text{ cm}^{-1}$ , así como  $840$  y  $790\text{ cm}^{-1}$  en M3 y  $790\text{ cm}^{-1}$  en M4, reemplazarían esa misma banda. De la misma manera las absorciones  $470$  y  $520\text{ cm}^{-1}$  en M2 y M3,  $475$  y  $530\text{ cm}^{-1}$  en M1,  $480$  y  $525$  en M4, reemplazarían por desplazamiento las de  $473$  y  $535\text{ cm}^{-1}$ .

Farmer y Russell (1964), encontró para montmorrillonitas valores de  $839$ ,  $790$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , que, como puede verse, resultan similares a las obtenidas en M2, M3 y M4. La montmorrillonita M1 registra en esta región escasa substitución tetrahédrica. Para la capa octahédrica, Stubican y Roy (1961) afirman que se presenta substitución de  $\text{Mg}^{++}$  por  $\text{Al}^{+++}$  cuando la banda Si-O se desplaza hacia  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$ , debilita el enlace O-H-Al a  $935\text{ cm}^{-1}$  y mueve Si-O-Al de  $535\text{ cm}^{-1}$  hacia frecuencias mayores. Estudios de Sposito (1983), afirman que la vibración por deformación de enlace OH<sup>-</sup> en montmorrillonitas, absorbe a  $700$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  y reporta además, una serie de picos que indican la composición del catión en la capa octahédrica: para el grupo  $\text{Al}_2(\text{OH})$ , una banda de  $920\text{ cm}^{-1}$ ; para  $\text{Fe(III)Al}(\text{OH})$   $890\text{ cm}^{-1}$ ; para  $\text{MgAl}(\text{OH})$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  y para el grupo  $\text{Fe(II)Fe(II)}(\text{OH})$ , a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Lo expuesto sugiere, por analogía, que el pico de  $840\text{ cm}^{-1}$  de M3  $840$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  en M2, estén asociados a los grupos  $\text{MgAl}(\text{OH})$  y  $\text{Fe(II)Fe(II)OH}$ , comprobando la substitución octahédrica, mas probable, se cree, de  $\text{Mg}^{++}$  por  $\text{Al}^{+++}$ , que de  $\text{Fe(II)}$  por  $\text{Al}^{+++}$ , ya que el análisis químico reveló pequeñas cantidades de Hierro.

M6, presenta escasa substitución octa y tetrahédrica, debido a su cristalización poco definida. La banda a  $1040\text{ cm}^{-1}$

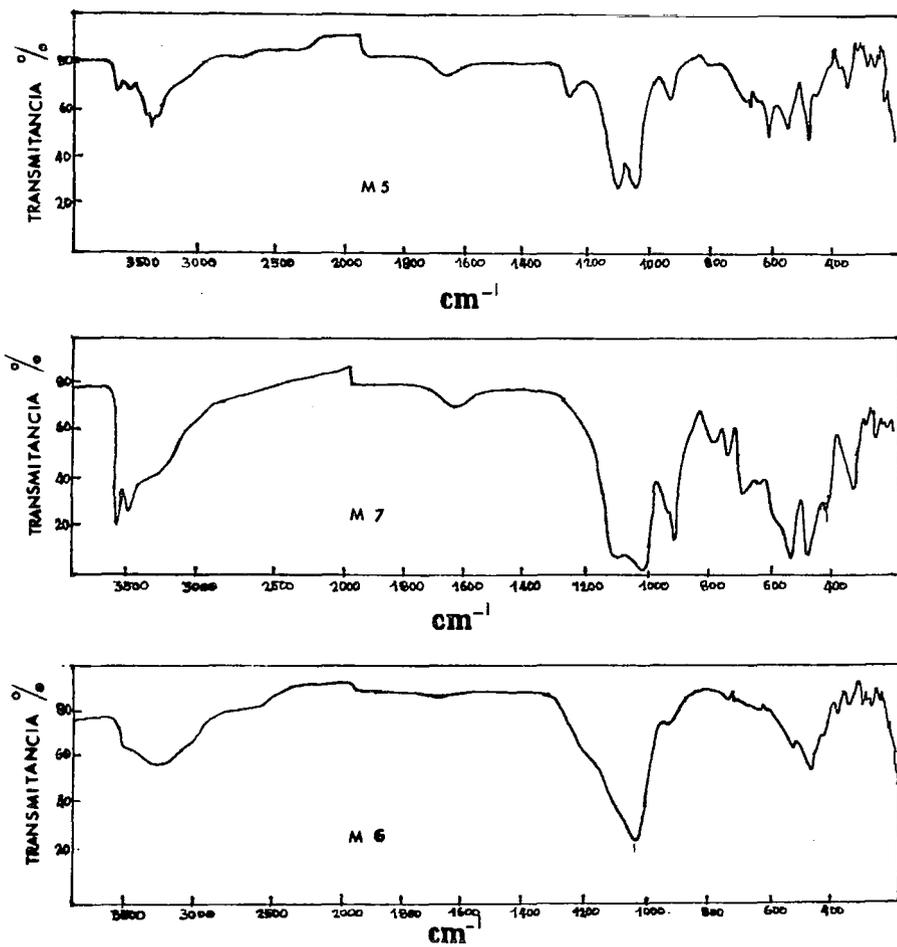


Fig.17. Espectros de absorción de radiación infrarroja de M5, M7, y M6.

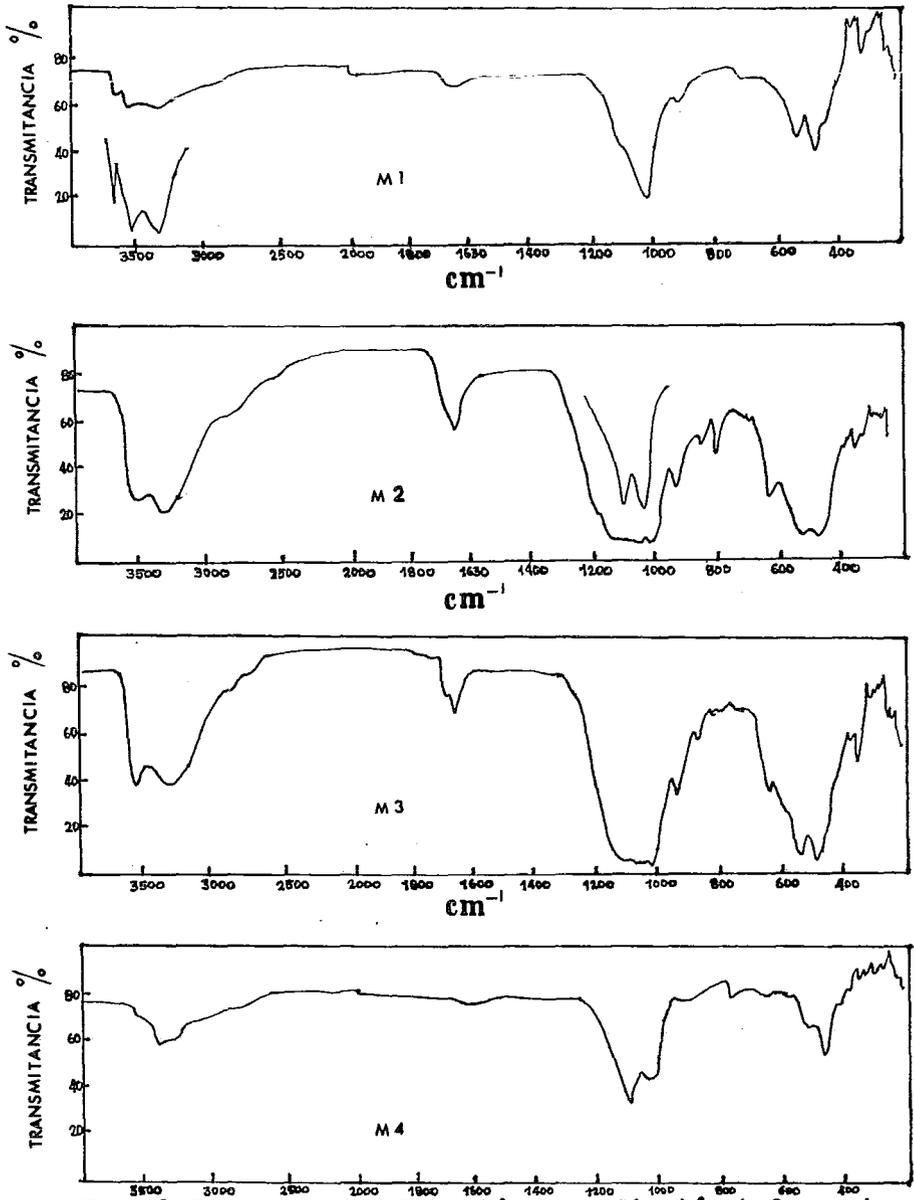


Fig.18. Espectros de absorción de radiación infrarroja de M1, M2, M3, M4.

Tabla 111

Frecuencias de las absorciones de espectroscopía infrarroja

Muestra	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Intensidad % (*)	Unión
M1	3710	20	OH libre
	3640	30	OH estruct.
	3420	18	OH estruct.
	1640	10	OH doblado
	1030	100	Si-O
	915	6	H-O-Al
	530	32	Si-O-(Al) <sup>IV</sup>
	475	46	Si O

(\*) Intensidad relativa a la banda de mayor absorbancia, que en el presente caso es la correspondiente al enlace Si-O a  $1030 \text{ cm}^{-1}$ .

Muestra	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Intensidad % (*)	Unión.
M2	3620	84.2	OH estruct.
	3420	91.2	OH estruct
	1640	51.	OH doblado
	1095	100.0	Si-O-Mg; Si-O
	1030		Si-O
	915	21.0	H-O-Al
	840	10.5	Si-O-(Al) <sup>IV</sup>
	800	29.8	Si-O-Al
	620	17.5	Si-O
	520	43.8	Si-O; Si-O-Mg
	470	49.1	Si-O

(\*) Intensidad relativa a la banda de mayor absorbancia, que en el presente caso es la correspondiente al enlace Si-O a  $1030 \text{ cm}^{-1}$ .

M3	3640	96.0	OH estruct.
	3420	86.0	OH estruct
	1640	44.0	OH doblado
	1090	100.0	Si-O-Mg; Si-O
	1030		Si-O
	915	20.0	H -O-Al
	840	8.0	Si-O-Al) <sup>IV</sup>
	790	4.0	Si-O-Al
	625	12.0	Si-O
	520	56.0	Si-O; Si-O-Mg
470	64.0	Sh-O	

Muestra	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Intensidad % (*)	Unión
M4	3500	36.17	OH estruct
	1090	100.0	Si-O; Si-O-Mg
	1030	78.72	Si-O
	915	6.38	H-O-Al
	670	4.25	Si-O
	620	4.25	Si-O
	600	4.25	Si-O
	525	4.25	Si-O; Si-O-Mg
	480	63.83	Si-O-Fe

(\*) Intensidad relativa a la banda de mayor absorbancia, que en el presente caso es la correspondiente al enlace Si-O a  $1090 \text{ cm}^{-1}$

Muestra	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Intensidad % (*)	Unión
M5	3710	24.0	OH libre
	3640	26.0	OH estruct
	3500	56.0	OH estruct
	3440	50.0	OH estruct
	1630	7.0	OH doblado
	1240	22.0	S-O
	1090	100.0	Si-O; Al-OH
	1030		Si-O
	915	24.0	H-O-Al
	670	10.0	Si-O
	600	26.0	Si-O
	540	28.0	Si-O-Al
	475	50.0	Si-O
440	4.0	Si-O-Fe	

(\*) Intensidad relativa a la mayor absorbancia, que en el presente caso corresponde al enlace Si-O a  $1090 \text{ cm}^{-1}$

M6	3450	33.0	OH estruct
	1630	2.4	OH doblado
	1040	100.0	Si-O-Fe
	530	25.0	Si-O-Al
	915	6.0	H-O-Al
	475	48.3	Si-O

(\*) Intensidad relativa a la mayor absorbancia, que en el presente caso corresponde al enlace Si-O a  $1040 \text{ cm}^{-1}$

Muestra	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Intensidad % (*)	Unión.
N7	3705	100.0	OH libre
	3630	81.8	OH estruct
	1630	12.7	OH doblado
	1105	90.9	Si-O-Al; Al-OH
	1030	87.2	Si-O
	915	80.0	H-O-Al
	790		Si-O-Al
	750	18.10	Si-O-Al
	690	25.45	Si-O
	540	58.18	Si-O-Al
	475	49.09	Si-O
	440	12.73	Si-O-Fe <sup>2+</sup>

(\*) Intensidad relativa a la banda de mayor absorbancia, que en el presente caso es la correspondiente al enlace OH a  $3705 \text{ cm}^{-1}$ .

se origina por uniones Si-O.

M1, registra bandas mínimas a 915 y 700  $\text{cm}^{-1}$  que indican escasa sustitución octahédrica. Nuevamente M2 y M3 tienen las mas altas sustituciones del tipo señalado, y M4 una mediana sustitución.

### 5.3. Análisis térmico diferencial

Las reacciones endotérmicas y exotérmicas son examinadas en las siete muestras de arcillas, y confrontadas con las reportadas por trabajos similares.

Dadas las condiciones con las cuales se operó el equipo únicamente se registraron las temperaturas, en el intervalo de 150-800 °C, para identificar en este rango las reacciones características.

Todas las muestras con excepción de M6, presentan máximos de gran intensidad en este intervalo de temperaturas. Las caolinita-haloisita, M7, y caolinita, M5, tienen reacción endotérmica a 525 °C y 553 °C respectivamente y las montmorillonitas M1, M2, M3 y M4 registran sus endotermas a 530, 691, 691 y 637 °C respectivamente y concuerdan con lo reportado por Grim y Rowland (1942), Bradley y Grim (1951), Grim y Kulbick (1961), quienes atribuyen estos máximos, a pérdida de agua de cristalización. Fig.19.

Las reacciones térmicas no son instantáneas y conviene recordar que son funciones del tiempo y de la temperatura del material la cual está continuamente incrementándose a medida que la reacción se lleva a cabo. La temperatura a la cual la deshidratación empieza, corresponde al inicio de

la reacción endotérmica. La temperatura máxima, de la deflexión, varía dependiendo de las condiciones de operación seguidas en cada caso, la característica de la reacción desarrollada y el material estudiado, del cual es necesario anotar que su tamaño de partícula influye en la intensidad del máximo. En general para las muestras estudiadas, por el método de separación seguido (esquema No 1.), se obtuvo un tamaño de partícula menor a  $2\mu\text{m}$  y por esta razón sus endotermas están bien definidos.

Se observa en la fig.19, que las montmorrillonitas M2 y M3 registraron una temperatura de  $691^\circ\text{C}$ , mayor que la presentada por sus similares M1 a  $538^\circ\text{C}$  y por M4 a  $637^\circ\text{C}$ . Según Grim (1968), las curvas de montmorrillonitas normales, con moderada sustitución de  $\text{Al}^{+++}$  por  $\text{Fe}^{+++}$  ó  $\text{Mg}^{++}$ , pierden el agua de cristalización alrededor de  $500^\circ\text{C}$  y su deshidratación es completa a  $800^\circ\text{C}$ ; por el contrario muestras con alta sustitución octahédrica presentan una endoterma cerca a los  $700^\circ\text{C}$ . Lo anterior confirma los resultados de infrarrojo que mostraron alta sustitución tetra y octahédrica para M2 y M3, con  $691^\circ\text{C}$ , mediana para M4, con  $637^\circ\text{C}$  y escasa en M1 con  $538^\circ\text{C}$ .

Para las caolinitas, es válido el mismo análisis, y se deduce una mejor sustitución octahédrica para la caolinita M5, con  $553^\circ\text{C}$ , que para la caolinita-haloisita M7 con  $525^\circ\text{C}$ .

En M2 y M3 se logra detectar una pequeñísima deflexión a  $884^\circ\text{C}$  y  $886^\circ\text{C}$ , temperaturas a la cual se inicia la destrucción de la red montmorrillonítica. Grim y Kulbicki (1961) opinan, que aunque no hay una explicación muy clara, ellos

creen que a esta temperatura se inicia la nucleación de una fase cristalina y particularmente la presentan ejemplares ricos en Fe comparados con los de Al.

La montmorrillonita M6, cuya cristalización se presentó-difusa en los registros de difracción, no logra en ATD, una endoterma definida, y por el contrario registró una pequeña exoterma a 304 °C.

Aunque las presentes condiciones de operación no permitieron registrar otros picos significativos, es necesario aclarar que los obtenidos son los característicos, pero -tanto caolinitas como montmorrillonitas presentan endotermas, cerca de los 100-150 °C y de 150-250 °C, respectiva-mente, que corresponden a la pérdida de agua absorbida o al cambio de agua de intercapa, lo mismo que a pérdida de agua asociada con el intercambio catiónico. El pico varía en forma y tamaño de acuerdo a la naturaleza de los cationes y las substituciones en la red. Al comienzo de las -gráficas se detectan pequeños mínimos difusos así: M1 a 145 °C, M2 a 220 °C, M3 a 197 °C, M4 a 223 °C y M5 a 220 °C, que-se atribuyen a pérdida de agua absorbida.

Los minerales arcillosos presentan además, reacción exotér-mica cerca de los 1000 °C, asociado a procesos de recristalización (Grim y Rowland, 1942).

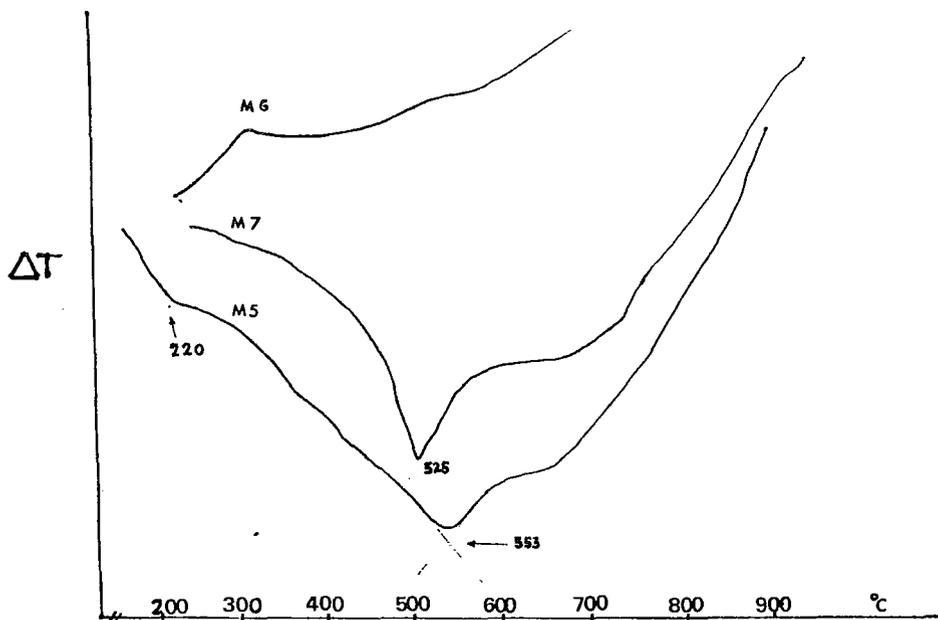
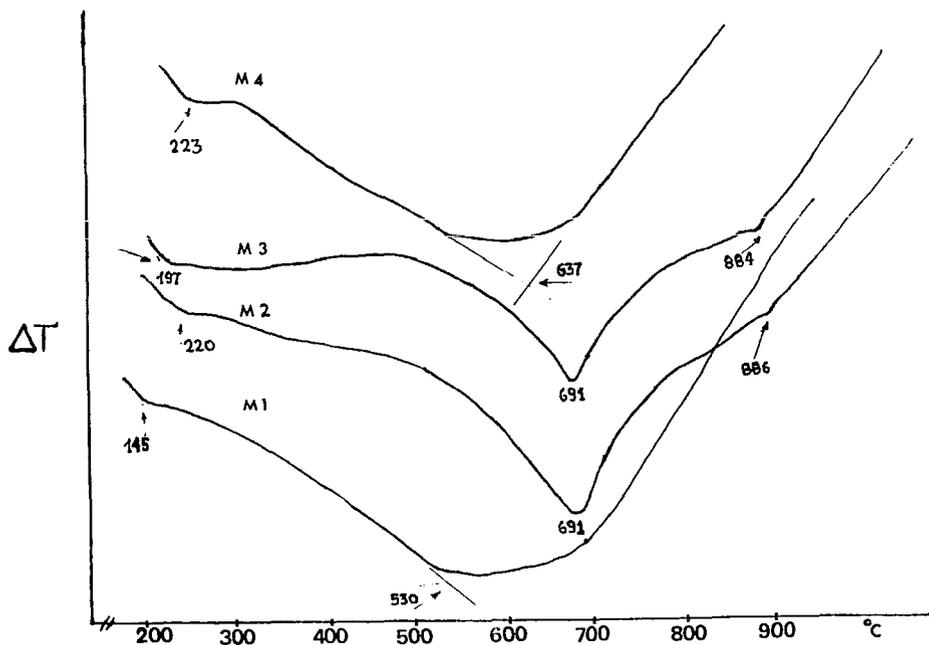


Fig.19. Curvas de análisis térmico diferencial, (a) para M1, M2, M3, y M4. (b) M5, M6 y M7.

#### 5.4. Análisis químico

El análisis químico de los minerales, sin ningún pretratamiento, distinto al de sedimentación, centrifugación y secado, se dá en la tabla IV. Los incisos siguientes indican los cálculos para llegar a su fórmula estructural, para lo cual se hizo uso de los métodos descritos por Caillère S., y Henin (1963), y Aubert, G., Guillenin, G. y Pierrot, R. (1978), y se admite que:

- a) La composición teórica de las capas es  $\text{Si}_4\text{O}_6$  para la capa tetrahédrica y  $\text{O}_4(\text{OH})_2\text{Al}_4(\text{OH})_6$  para la octahédrica.
- b) El silicio está totalmente en coordinación tetrahédrica.
- c) La estructura del silicato es de carácter aniónico.
- d) Hay substitución tetrahédrica tipo  $\text{Si}^{+4(\text{IV})}/\text{Al}^{+3(\text{IV})}$ .
- e) Hay substitución octahédrica  $\text{Al}^{+3(\text{VI})}/(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+3} \dots)^{(\text{VI})}$ .
- f) Se toma como base, la semimalla de las montmorillonitas, y  $\text{O}+\text{OH}=12(-)$  y para caolinitas  $\text{O}+\text{OH}=9(-)$ .

Tabla IV

#### Análisis químico

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
$\text{SiO}_2$	53.87	57.01	57.42	56.81	47.10	59.95	48.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27.85	24.60	22.75	25.08	27.61	28.03	25.01
$\text{Na}_2\text{O}$	0.92	0.72	1.18	0.80	0.12	0.63	0.26
$\text{K}_2\text{O}$	0.86	0.25	0.68	0.56	0.10	0.81	0.10
$\text{CaO}$	0.49	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
$\text{MgO}$	tr.	1.36	1.12	0.07	4.73	0.85	11.51
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.63	0.35	0.48	0.05	0.04	0.08	0.05
$\text{H}_2\text{O}^-$	6.86	9.37	8.35	5.76	1.97	2.89	1.72
$\text{H}_2\text{O}^+$	8.59	5.85	7.08	11.83	18.48	7.2	12.59
	100.07	99.51	99.06	100.96	100.15	100.71	99.24

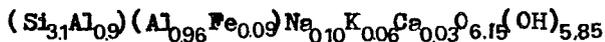
## 5.4.1. Fórmula estructural para M1.

M1	% peso	No mol.	No cat.	No oxi.	No ion. sem-mall	carga
SiO <sub>2</sub>	53.87	0.897	0.897	1.794	Si <sup>4+</sup> 3.05	12.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.85	0.273	0.546	0.819	Al <sup>3+</sup> 1.86	5.58
Na <sub>2</sub> O	0.92	0.015	0.030	0.015	Na <sup>+</sup> 0.10	0.10
K <sub>2</sub> O	0.86	0.009	0.018	0.009	K <sup>+</sup> 0.06	0.06
CaO	0.49	0.008	0.008	0.008	Ca <sup>++</sup> 0.03	0.06
MgO	tr	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.004	0.008	0.012	Fe <sup>3+</sup> 0.03	0.09
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	6.86					
		0.86	1.72	0.86	5.85	5.85
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8.69					

3.52

Factor 12/3.52= 3.4

Fórmula:



## 5.4.2. Fórmula estructural para M2.

M2	% peso	No mol.	No cat.	No oxi.	No ion. sem-mall	carga
SiO <sub>2</sub>	57.01	0.950	0.950	1.9	Si <sup>4+</sup> 3.23	12.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.60	0.241	0.482	0.723	Al <sup>3+</sup> 1.64	4.92
Na <sub>2</sub> O	0.72	0.012	0.024	0.012	Na <sup>+</sup> 0.08	0.08
CaO	tr	-	-	-	-	-
MgO	1.36	0.034	0.034	0.034	Mg <sup>2+</sup> 0.12	0.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.002	0.004	0.009	Fe <sup>3+</sup> 0.014	0.042
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	9.37					
		0.85	1.7	0.85	5.78	5.78
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.86					
K <sub>2</sub> O	0.25	0.003	0.006	0.003	K <sup>+</sup> 0.02	0.02

3.53

Factor: 12/3.53= 3.4

Fórmula:



## 5.4.3. Fórmula estructural para M3.

M3	% peso	No mol.	No cat.	No oxi.	No ion. sem-mall	carga.
SiO <sub>2</sub>	57.42	0.957	0.957	1.914	Si <sup>4+</sup> 3.27	13.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.75	0.223	0.446	0.669	Al <sup>3+</sup> 1.53	4.59
Na <sub>2</sub> O	1.18	0.019	0.038	0.019	Na <sup>+</sup> 0.13	0.13
K <sub>2</sub> O	0.68	0.007	0.014	0.007	K <sup>+</sup> 0.05	0.05
CaO	tr	-	-	-	-	-
MgO	1.12	0.028	0.028	0.028	Mg <sup>2+</sup> 0.1	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.003	0.006	0.009	Fe <sup>3+</sup> 0.02	0.06
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	8.35					
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7.08	0.86	1.72	0.86	5.9	5.9

3.506

Factor 12/3.51= 3.42.

Fórmula:



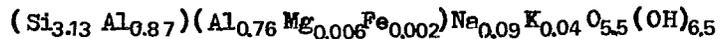
## 5.4.4. Fórmula estructural para M4

M4	% peso	No mol.	No cat.	No oxi.	No ion. sem-mall	carga.
SiO <sub>2</sub>	56.81	0.947	0.947	1.894	Si <sup>4+</sup> 3.13	12.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.08	0.246	0.492	0.738	Al <sup>3+</sup> 1.63	4.89
Na <sub>2</sub> O	0.80	0.013	0.026	0.013	Na <sup>+</sup> 0.09	0.09
K <sub>2</sub> O	0.56	0.006	0.012	0.006	K <sup>+</sup> 0.04	0.04
CaO	tr	-	-	-	-	-
MgO	0.07	0.0018	0.0018	0.0018	Mg <sup>2+</sup> 0.006	0.012
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.0003	0.0006	0.0009	Fe <sup>3+</sup> 0.002	0.006
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5.76					
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11.83	0.98	1.96	0.98	6.5	6.5

3.63

Factor 12/3.63= 3.31

Fórmula:



## 5.4.5. Fórmula estructural para M6

M6	% peso	No mol.	No cat.	No oxi.	No ion. Sem-mall	carga.
SiO <sub>2</sub>	59.95	0.999	0.999	1.998	Si <sup>4+</sup> 3.50	14.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.3	0.277	0.554	0.831	Al <sup>3+</sup> 1.94	5.82
Na <sub>2</sub> O	0.63	0.007	0.014	0.007	Na <sup>+</sup> 0.05	0.05
K <sub>2</sub> O	0.81	0.013	0.026	0.013	K <sup>+</sup> 0.09	0.09
Ca O	tr	-	-	-	-	-
Mg O	0.85	0.021	0.021	0.021	Mg <sup>2+</sup> 0.07	0.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.0005	0.001	0.0015	Fe <sup>3+</sup> 0.004	0.012
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2.89					
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7.2	0.56	1.12	0.56	3.92	3.92

3.43

Factor 12/3.43= 3.5

Fórmula: (Si<sub>3.50</sub>Al<sub>0.50</sub>)(Al<sub>1.44</sub>Mg<sub>0.007</sub>Fe<sub>0.012</sub>)Na<sub>0.05</sub>K<sub>0.09</sub>O<sub>8.08</sub>(OH)<sub>3.92</sub>

## 5.4.6. Fórmula estructural para M7

M7	% peso	No mol.	No cat.	No oxi.	No ion. sem-mall	carga.
SiO <sub>2</sub>	48.0	0.8	0.8	1.6	Si <sup>4+</sup> 2.1	8.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.01	0.245	0.49	0.735	Al <sup>3+</sup> 1.29	3.87
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.004	0.008	0.004	Na <sup>+</sup> 0.02	0.02
K <sub>2</sub> O	0.1	0.001	0.002	0.001	K <sup>+</sup> 0.005	0.005
Ca O	tr	-	-	-	-	-
Mg O	11.51	0.287	0.287	0.287	Mg <sup>2+</sup> 0.75	1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.0003	0.0006	0.0009	Fe <sup>3+</sup> 0.002	0.006
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1.72					
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12.59	0.795	1.59	0.795	4.18	4.18

3.42

Factor 9/3.42= 2.63.

Fórmula: (Si)<sub>2.0</sub>(Al<sub>1.39</sub>Mg<sub>0.75</sub>)O<sub>5</sub>(OH)<sub>4.2</sub>

Nota: Para la muestra M5, aunque el mayor porcentaje corresponde a la caolinita, no fué posible calcular su fórmula estructural, debido al tipo de asociación con alunita hidromica y montmorrillonita.

### 5.5. Microscopía electrónica de barrido

A continuación se presentan las microfotografías de los minerales arcillosos estudiados, y los análisis puntuales, que determinan la presencia de los componentes químicos\*. Estos últimos, coinciden con el análisis químico presentado en párrafos anteriores. Únicamente M5, caolinita de Neutla-Comonfort, registró la presencia de azufre, elemento no calculado en análisis químico; el azufre es debido a la alunita, asociada a la formación del caolin, y detectada gracias a ésta técnica.

El cobre que aparece en las gráficas del análisis puntual, es ocasionado por la cinta de cobre en el portamuestras, y el oro, por el recubrimiento que se realiza en el montaje con este elemento.

(\*) El autor agradece, a la Bióloga Margarita Reyes S., del Instituto de Geología, de la UNAM, su valiosa colaboración en la obtención de las microfotografías, y análisis puntuales, que se presentan en el trabajo.

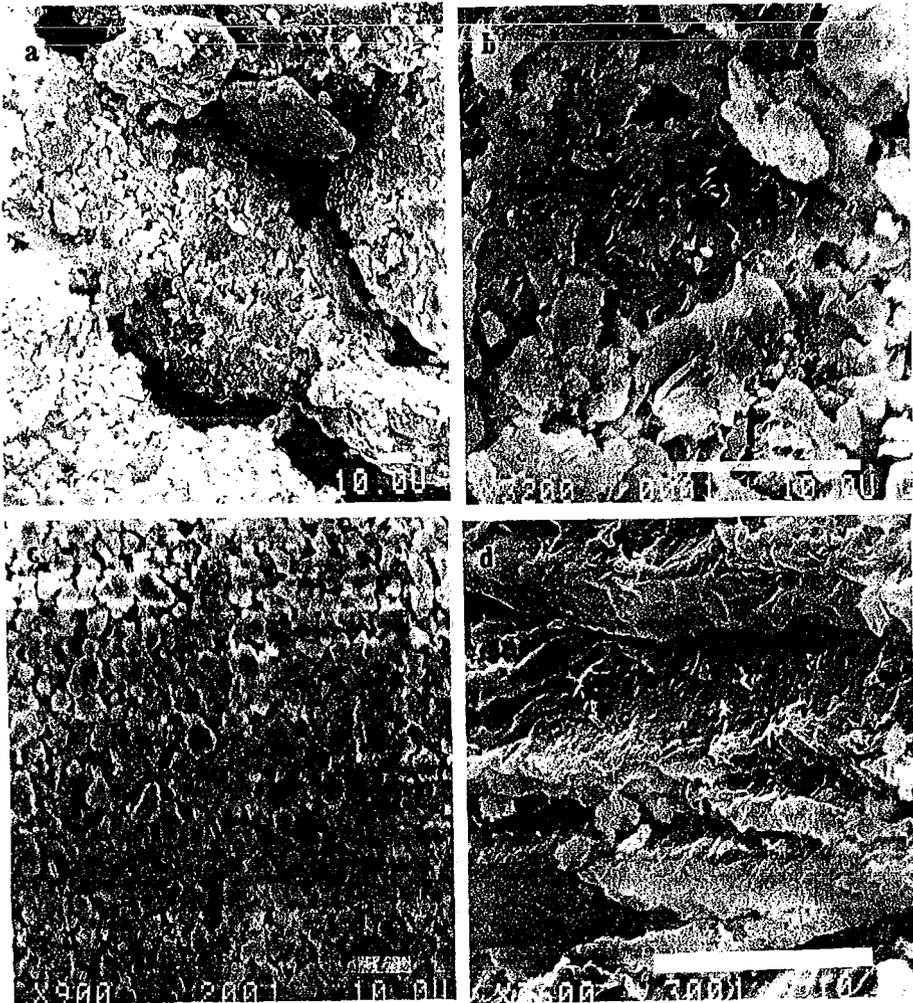


Fig.20. Microscopía electrónica de barrido, mostrando la morfología de: (a-b), montmorillonita cálcica, M1, de Cuencamé, Durango. (c) montmorillonita M2, de Cuencamé, Durango con cristalización en grupos de tamaño promedio  $2\mu\text{m}$  (d) montmorillonita M3, de Nazas Durango.

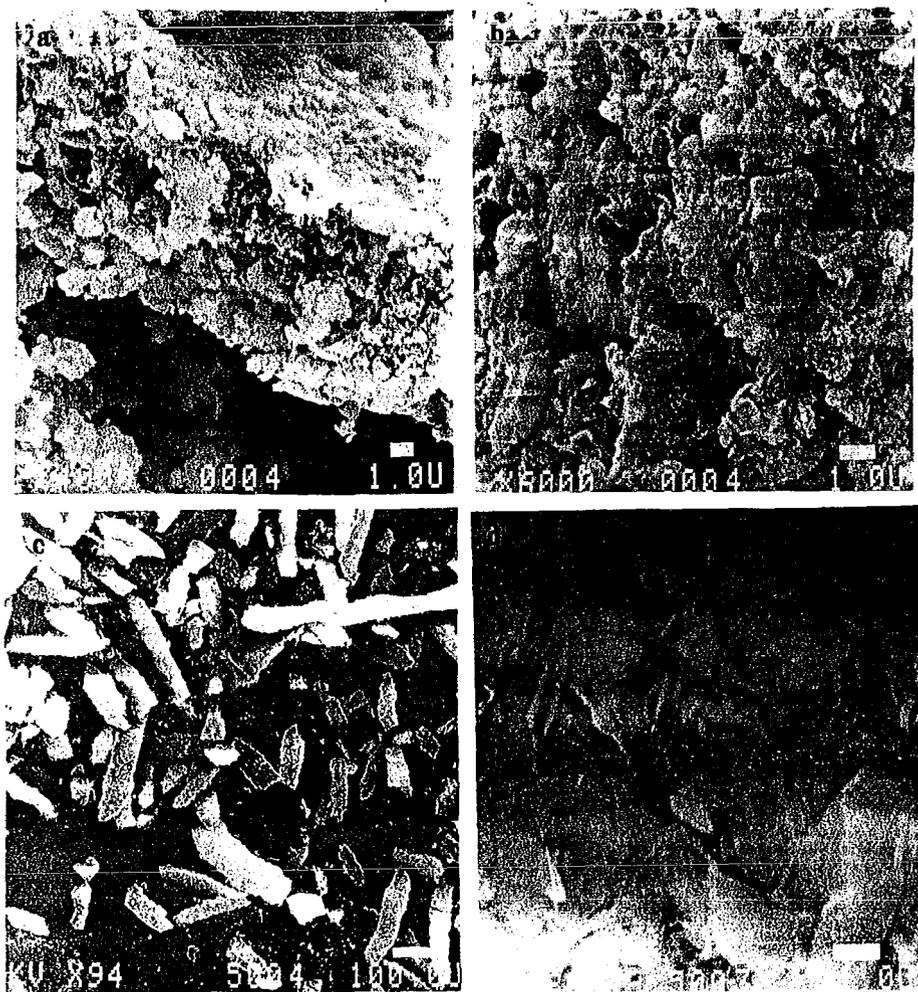


Fig.21. Microscopía electrónica de barrido mostrando la morfología de :(a-b), montmorillonita M4, de Peñón Blanco Durango.(c) MEB, mostrando cristales desordenados de cao linita, de Neutla-Comonfort, Guanajuato, M5, con terminaciones agudas. (d) MEB, de M5, con cristales laminares de cao linita; las formas aciculares son de alunite.

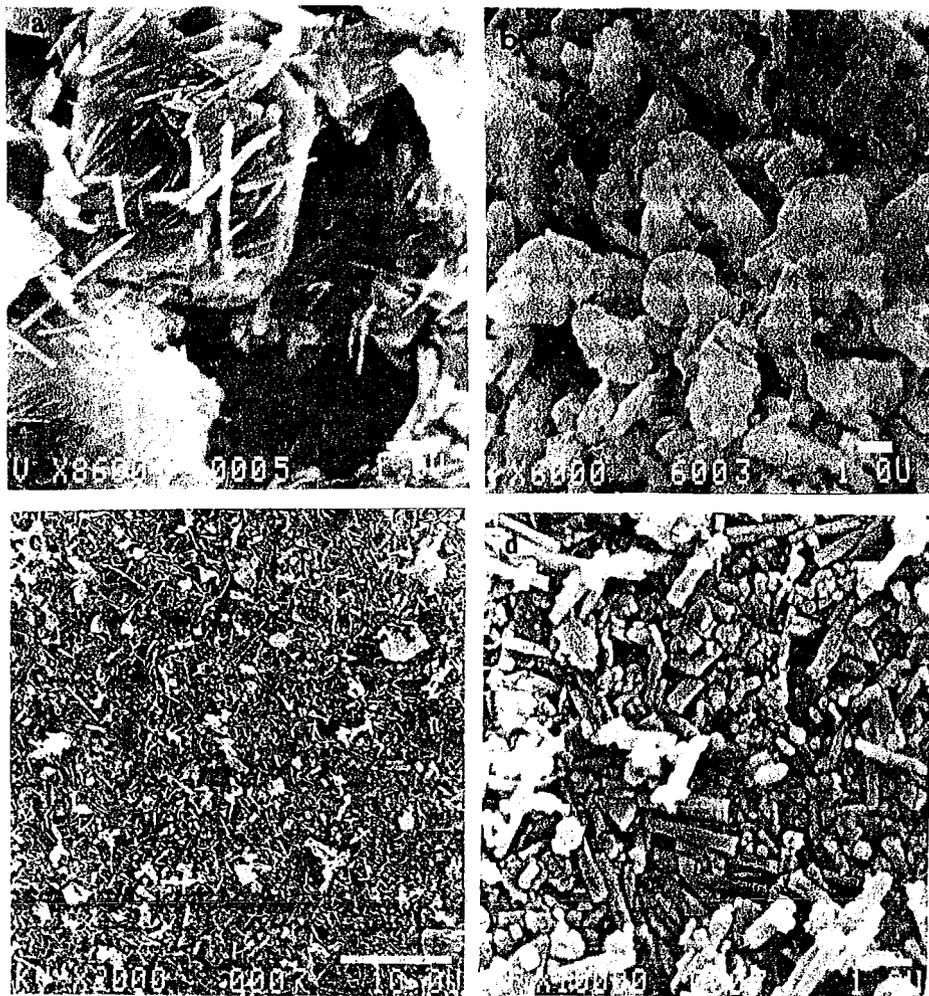


Fig.22. Microscopía electrónica de barrido mostrando la morfología de: (a) M5, cristales laminares de caolinita; las formas aciculares son de alunite. (b) M6, montmorillonita de Arriaga, San Luis Potosí. (c-d) MEB, de M7, caolinita-halloysita, de Agua Blanca, Hidalgo, mostrando su formación tubular.

QUALITATIVE ELEMENT IDENTIFICATION

63

SAMPLE ID:EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-1

POSSIBLE IDENTIFICATION

SI KA  
 CA KA KB  
 AU LA LB MA  
 AL KA  
 FE KA KB  
 CU KA  
 K KA DR IN LA?  
 MG KA

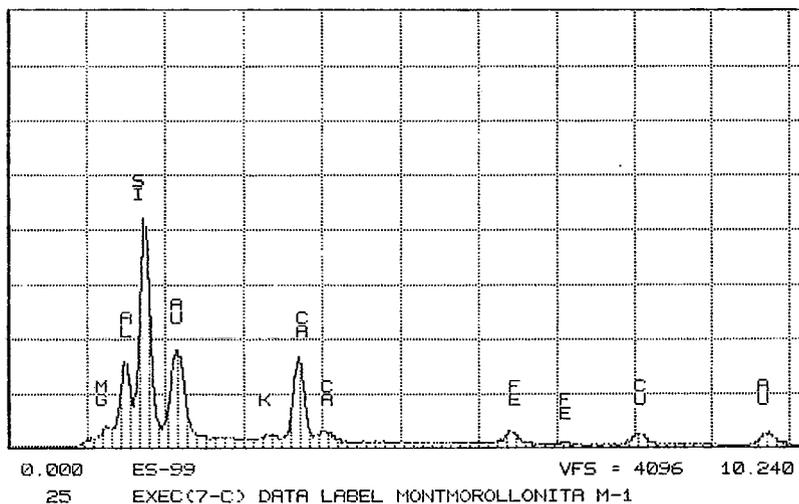
PEAK LISTING

	ENERGY	AREA	EL. AND LINE
1	1.219	237	MG KA
2	1.474	5430	AL KA
3	1.746	27108	SI KA
4	2.155	11626	AU MA
5	3.317	579	K KA DR IN LA?
6	3.699	11790	CA KA
7	4.031	1084	CA KB
8	6.408	1825	FE KA
9	7.048	272	FE KB
10	8.044	1739	CU KA
11	9.712	1850	AU LA
12	11.483	580	AU LB

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.A.M.

THU 14-APR-88 11:18

Cursor: 0.000keV = 0



## QUALITATIVE ELEMENT IDENTIFICATION

SAMPLE ID: EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-2....

## POSSIBLE IDENTIFICATION

SI KA  
 AU LA MA  
 CU KA  
 MG KA  
 CA KA  
 FE KA

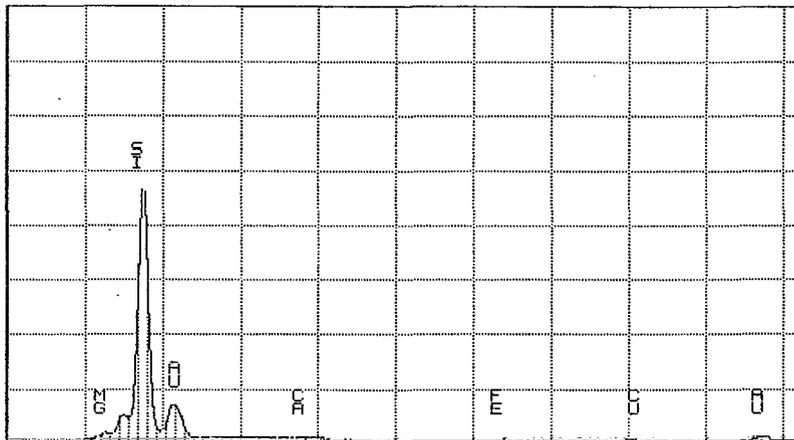
## PEAK LISTING

	ENERGY	AREA	EL. AND LINE
1	1.229	227	MG KA
2	1.449	1002	UNIDENTIFIED
3	1.740	67287	SI KA
4	2.148	8820	AU MA
5	3.703	462	CA KA
6	6.399	408	FE KA
7	8.033	1031	CU KA
8	9.699	1485	AU LA

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.R.M.

THU 14-APR-88 11:33

Cursor: 0.000keV = 0



0.000 ES-99 VFS = 8192 10.240

26 EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-2....

## QUALITATIVE ELEMENT IDENTIFICATION

SAMPLE ID:EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-3....

## POSSIBLE IDENTIFICATION

SI KA  
 AU LA MA  
 AL KA  
 K KA OR IN LA?  
 FE KA  
 CU KA  
 CA KA OR SB LA?  
 MG KA

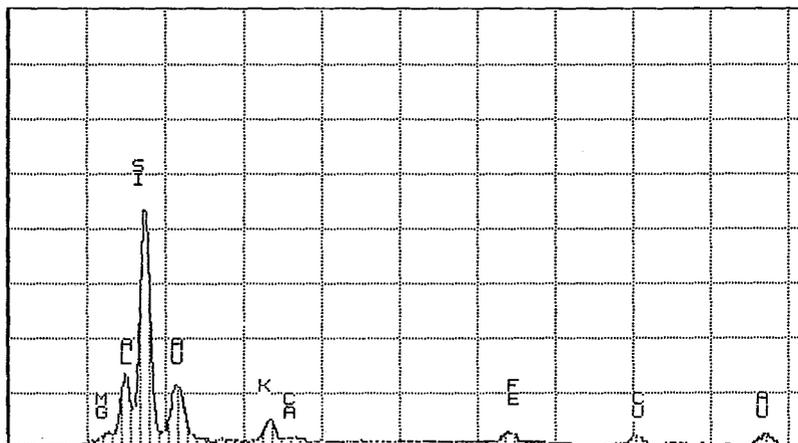
## PEAK LISTING

	ENERGY	AREA	EL. AND LINE
1	1.219	175	MG KA
2	1.467	4505	AL KA
3	1.743	29876	SI KA
4	2.150	7501	AU MA
5	3.317	3063	K KA OR IN LA?
6	3.656	438	CA KA OR SB LA?
7	6.400	1846	FE KA
8	8.044	1180	CU KA
9	9.701	1505	AU LA
10	11.502	412	UNIDENTIFIED

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.A.M.

THU 14-APR-88 11:43

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

ES-99

VFS = 4096

10.240

25

EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-3....

## QUALITATIVE ELEMENT IDENTIFICATION

SAMPLE ID:EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-4....

## POSSIBLE IDENTIFICATION

SI KA  
 AL KA  
 AU LA MA  
 CU KA  
 K KA OR IN LA?  
 FE KA

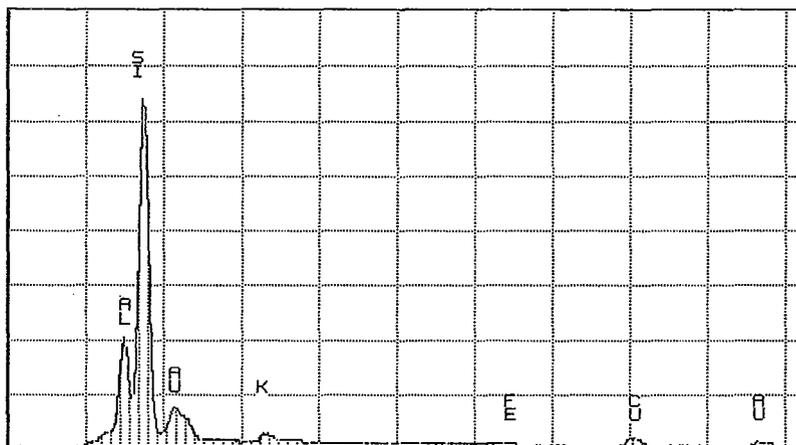
## PEAK LISTING

	ENERGY	AREA	EL. AND LINE
1	1.467	7680	AL KA
2	1.743	44038	SI KA
3	2.167	3539	AU MA
4	3.312	1223	K KA OR IN LA?
5	6.412	295	FE KA
6	8.040	1335	CU KA
7	9.693	743	AU LA

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.A.M.

THU 14-APR-88 11:46

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

ES-99

VFS = 4096

10.240

26

EXEC(7-C) DATA LABEL MONTMOROLLONITA M-4....

QUALITATIVE ELEMENT IDENTIFICATION

SAMPLE ID:EXEC(7-C) DATA LABEL CAOLINITA M-5.....

POSSIBLE IDENTIFICATION

- AL KA
- S KA
- CA KA KB
- CU KA
- AU LA
- SI KA

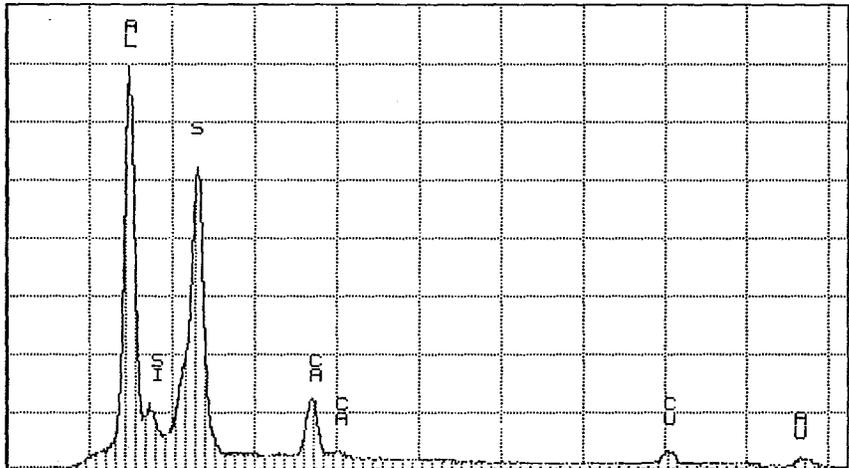
PEAK LISTING

	ENERGY	AREA	EL. AND LINE
1	1.484	47959	AL KA
2	1.772	1001	SI KA
3	2.304	32100	S KA
4	3.692	8073	CA KA
5	4.029	753	CA KB
6	8.037	2063	CU KA
7	9.699	1103	AU LA

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.A.M.

THU 14-APR-88 11:55

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

ES-99

VFS = 4096

10.240

43

EXEC(7-C) DATA LABEL .....M-5

## QUALITATIVE ELEMENT IDENTIFICATION

SAMPLE ID: EXEC(7-C) DATA LABEL

## POSSIBLE IDENTIFICATION

SI KA  
 AL KA  
 AU LA MA  
 CU KA  
 FE KA

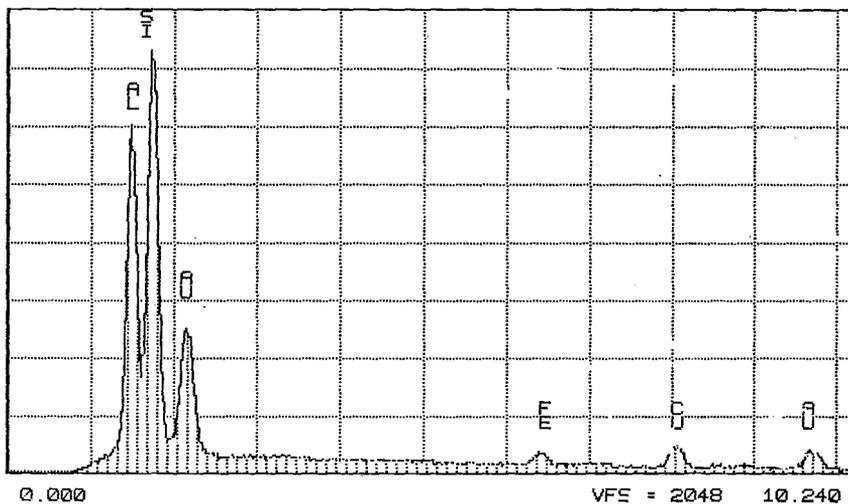
## PEAK LISTING

	ENERGY	AREA	EL. AND LINE
1	1.478	16380	AL KA
2	1.747	22142	SI KA
3	2.152	7978	
4	6.405	945	FE KA
5	8.042	1625	CU KA
6	9.708	1337	AU LA

INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.R.M.

WED 13-APR-88 15:05

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 2048 10.240

31

EXEC(7-C) DATA LABEL HALOISITA

## 6. CONCLUSIONES

1. Los resultados de este trabajo indican que las muestras estudiadas, corresponden a los siguientes minerales arcillosos: caolinita, de Neutla-Comonfort, Guanajuato, caolinita desordenada mas haloisita, de Agua Blanca, Hidalgo y montmorillonitas de Cuencamé y Nazas, Durango y Arriaga, - San Luis Potosí.

2. Los espectros de infrarrojo, mostraron substitución tetra y octahédrica, en alta proporción para las montmorillonitas de Cuencamé y Nazas, Durango, octahédrica para la caolinita de Neutla-Comonfort; mediana substitución para la montmorillonita cálcica de Cuencamé (ML), y escasa para la montmorillonita de Peñón Blanco, Durango, y la caolinita desordenada mas haloisita, de Hidalgo.

Indicó además, la existencia de uniones O-H, Si-O, H-O-Al, Si-O-Al, y estiramiento de la unión Si-O-Si.

En el caso de caolinita de Neutla, Guanajuato y caolinita haloisita, de Agua Blanca, Hidalgo, los datos obtenidos de difracción de rayos X, infrarrojo y análisis químico indican que la substitución se debe a algún tipo de desorden estructural. En la caolinita desordenada-haloisita se presenta mas bien como un caso intermedio entre caolinita y haloisita.

3. Se comprobó la relación existente entre el infrarrojo y el análisis térmico diferencial, en el sentido de que muestras con escasa substitución de  $Al^{+++}$  por  $Fe^{++}$  ó  $Mg^{++}$ , tienen registros de pérdida de agua de cristalización menores que aquellas con alta substitución octahédrica.

4. El análisis químico, y la fórmula estructural calculada indican el grado de substitución tetra y octahédrica de jando  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  interlaminares.

5. Para estas muestras, en particular, fué posible una caracterización, en base a una separación de la parte fina sin acudir a pretratamiento químico, lo que permitió conservar mejor su estructura original. Queda por completar el estudio cristalográfico respectivo.

6. Una completa caracterización de una arcilla solo es posible con la ayuda de varias técnicas de apoyo, particularmente espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido; con esta última técnica, se logró determinar la diferencia entre caolinita y haloisita.

## 7. BIBLIOGRAFIA.

1. Aubert, G. Guillenin, C. et Pierrot, R., "Precis de mineralogie". Masson, Burea de Recherches, Paris (1978)
2. Beutelspacher, M.J. and Van Der Marel, H.W., "Atlas of - electron microscopy of clay minerals and their mixtures". Elsevier publishing company, London (1968).
3. Buswell, A. M., and D.F. Dudenbostel, "Spectroscopic Studies of Base Exchange Materials". J. Am. Chem. Soc., 63: 2554-2558 (1941).
4. Bradley, W., and Grim, R., "Hight temperature thermal - effects of clays and related materials". Amer. Min., 36: 182-201 (1951).
5. Brewster, G., "Effect of chemical pretreatment on X-ray powder diffraction characteristics of clay minerals derived from volcanic ash". Clay and clay minerals, 28: 303-310 (1980).
6. Brown, G. edit., "The x-ray identification and crystal structures of clay minerals". Mineralogical Society, London (1961).
7. Eruce, W. H., "Clay mineralogy of the bottom sediments, Rappahonwock River, Virginia". Clay and clay minerals, monograph No 13 proceedings of the eleventh national conference on clay and clay minerals, edit. W. F. Bradley Pergamon press (1963).

8. Caillere, S. et Henin, S., "Mineralogie des argiles". Masson et cie, editeurs, Paris (1963).
9. Gamacho, R.J., "Caracterización de un caolín procedente del estado de Veracruz y sus aplicaciones industriales". tesis, Facultad de Química, UNAM, México (1985).
10. Coria, S., "Análisis fisicoquímico y mineralógico de las arcillas del Valle de México". Tesis, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, I.P.N. México (1976)
11. De Pablo, G. L., "Las arcillas. 1. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales". Boletín - Sociedad Geológica Mexicana, tomo XXVII, No 2: 49-92 México (1964).
12. De Pablo, G.L., "Caolinita de estructura desordenada de Concepción de Buenos Aires, estado de Jalisco". Instituto de Geología, UNAM, boletín 76, México (1965).
13. De Pablo, G.L., " Sistema caolinita-caolinita desordenada-metahalosisita-endelita". Instituto de Geología, UNAM, - boletín 92, México (1971).
14. De Pablo, G.L., "Montmorillonita de estructura interstratificada". Instituto de Geología, UNAM, boletín 94 México (1972).
15. De Pablo, G.L., "Atapulgita sedimentaria marina de Yucatán, México". Instituto de Geología, UNAM, boletín 96, México (1976).

16. Farmer, V.C., and J.D. Russell, "The infrared spectra of layer silicates". Spectrochim. Acta, 20:1149-1173(1964)
17. Flores, D.A., "Técnicas de difracción de rayos X para - minerales. Identificación y composición mineralógica". - Prácticas de fisicoquímica, Dirección de Investigaciones Oceánicas, UNAM, México.
18. Grimshaw, R.W., "The chemistry and physics of clay and allier ceramics materials". Fourth edition revised, Ernest Benn, London (1971).
19. Gomez, B., "Análisis por difracción de rayos X de las - arcillas del subsuelo de la ciudad de México". Tesis, Fa - cultad de química, UNAM, México (1987).
20. Ghosh, S. N., "Infrared spectra of some selectes mine rals, rocks and products". J.of Materials Science, 13: 1877-1886 (1978).
21. Grayson, M., "Enciclopedia of glass, ceramics and cements" John Wiley, New York (1985).
22. Grim, R.E., "Clay mineralogy", second edition, Mc. Graw Hill, (1968).
23. Grim, R.E., and Kulbicki, G., "Montmorillonite: Hight tempe rature reactions and clasificacions". Amer.Min., 46: 1329- 1369 (1961).

24. Grim, R.E., and Rowland, R., "Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials". Amer. Min., 27: 746-763 (1942).
25. Gutierrez, G.M., "Estudio de arcillas y cerámicas por difracción de rayos X" Tesis, Facultad de Ciencias, UNAM, México (1982).
26. Jackson, M.L., "Soil Chemical analysis advance course". Published by the autor, dpto. of soils, University of Wisconsin, Madison Wisc. (1965).
27. Jackson, M. L., and Sherman, G. D., "Chemical Weathering of Minerals in Soils". Adv. in Agron., v5: 219-318 (1953).
28. Keller, W. D., "The nascence of clay minerals". Clay and clay minerals, 33: 161-172 (1985).
29. Keller, W. D., Reynolds, R.C., Inove A., "Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy". Clay and clay minerals 34: 187-197 (1986).
30. Marsal, R. y Mazari, M., "El subsuelo de la ciudad de México". Facultad de Ingeniería, UNAM (1969).
31. Mackenzie, R.C., "Differential thermal analysis". V 1 fundamental aspects, Pergamon Press, London (1970).
32. Mac Ewan, D., "Identification of the montmorillonite - group of minerals by x-ray". Nature V 154: 577-578 (1944).

33. Miller, J. G., "An infrared spectroscopy study of the isothermal dehidroxilation of kaolinita at 1170". J.Phys. Chem., 65(5): 800-804 (1961).
34. Obregón, A., "Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares". Segunda edición. Instituto de Geología-Facultad de Química, UNAM, México (1977).
35. J.G.P.D.S., "Mineral Powder Diffraction File". Data book compiled by joint committee on Powder Diffraction Standar. U.S.A. (1980).
36. Peralta, R., "Aspectos microestructurales del subsuelo de la ciudad de México". Instituto de Ingeniería, UNAM. (1984).
37. Retting, S.L., Marinenko, J.W., Khoury, H.N., and Jones B.F., "Comparison of rapid methods for chemical analysis of miligram samples of ultrafine clays". Clay and minerals - 31: 440-445 (1983).
38. Serratosa, J.M., "Dehydration and rehydration studies of clay minerals by infrared absorption spectra". Proceedings of the 9th national clay conference, PP 412-418 Pergamon Press, New York (1962).
39. Singer, F., y Singer, S., "Enciclopedia de la química Industrial". V10 cerámica Industrial, URMO, Bilbao (1971).
41. Shultz, L.G., "Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for Pierre Shale". Analytical methods in geochemical investigations of the Pierre Shale, (1964).

42. Stubican, V. and R. Roy, "Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates". Am. mineralogist, 46: 32-51 (1961).
43. Sposito, G., "Infrared spectroscopy study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li montmorillonites". Clay and clay minerals 31: 9-16 (1983).
44. Srodon, J., "Precise identification of illite/smectite interstratifications by x-ray powder diffraction ". Clay and clay minerals, 28: 401-411 (1980).
45. Welton, J., "SEM petrology atlas", chevron oil field research company U.S.A. (1984).
46. Wolff, R.G., "Structural aspects of kaolinite using infrared absorption". Am. Min. 48: 390-399 (1963).
47. Worrall, W.E., "Clay and ceramics raw materials applied science publishers, london (1975).