

**ALGUNOS ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LOS
MINERALES COMPONENTES DE UNA ARCILLA**

CLAUDIA PATRICIA GARCÍA GARCÍA

**Trabajo de Promoción presentado como requisito parcial para la Categoría
de Profesor Asistente**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Medellín, 1997



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
CENTRO DE INVESTIGACIONES Y BIBLIOTECAS
CALLE 45 # 48 - 100 - 1000 - MEDALLÍN - COLOMBIA

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	2
ALGUNOS ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LOS MINERALES COMPONENTES DE UNA ARCILLA	
Arcillas. Definición y Clasificación	3
Grupo del Caolín	6
Grupo de la Montmorillonita	6
Grupo de las Micas	6
Grupo de la Illita	7
Grupo de la Clorita	8
Grupo de la Palygorskita	9
Grupo de las Vermiculitas	9
MÉTODOS TÉRMICOS	10
Análisis Termogravimétrico (ATG)	12
Análisis Termogravimétrico diferencial (ATGD)	15
Análisis Termodiferencial (ATD)	17
OTROS MÉTODOS	22
Difracción de Rayos X	22
Microscopía óptica	27
Microscopía electrónica	28
Bibliografía	33



INTRODUCCIÓN

El conocimiento de los materiales cerámicos comienza con el estudio de sus materias primas. En cerámica tradicional, la principal de ellas es la arcilla cuya caracterización se dificulta dadas sus complejas características estructurales, su tamaño de grano muy fino y su similitud en cuanto a composición química.

El presente trabajo titulado "Algunos análisis físico - químicos para la identificación de los minerales componentes de una arcilla", constituye el resultado de la recopilación de la información que sobre este tema, se encuentra en varios textos. La razón que motiva la elaboración de este trabajo es realizar un aporte para los estudiantes que cursan la línea de profundización en Cerámicos y Vitreos, la cual se maneja desde el departamento de Física, y para todas aquellas personas cuyo interés por las arcillas y los materiales cerámicos en general, coincide con el mío propio.

ALGUNOS ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LOS MINERALES COMPONENTES DE UNA ARCILLA

Arcillas. Definición y Clasificación

Las arcillas, que se pueden definir de una manera muy simple como un material de tamaño de grano menor a 2 μm compuesto por una mezcla de silicatos y otros componentes, constituyen la materia prima más importante en la industria cerámica tradicional. Muchas de las propiedades que ellas presentan dependen directamente de la estructura de las mismas y ésta a su vez, de la naturaleza de los silicatos que las componen.

En general, se puede afirmar que los silicatos están compuestos por unidades tetraédricas de SiO_4 , las cuales están unidas de distintas formas con otras similares y con cationes metálicos, generando así diferentes grupos. Dentro de éstos, los principales componentes de las arcillas los constituyen los filosilicatos, cuyas características estructurales más sobresalientes son las siguientes:

Se trata de un grupo de silicatos donde el tetraedro (SiO_4) puede compartir tres átomos de oxígeno con los tetraedros adyacentes para formar hojas de extensión indefinida, así como puede observarse en la figura 1. Los átomos de oxígeno en los ápices del tetraedro están ligados a los átomos de silicio solamente y algunas veces se describen como átomos libres de oxígeno.

En la estructura de los filosilicatos la unidad repetitiva tiene la composición (Si_4O_{10}) y ésta es la unidad fundamental en la composición de las arcillas. Estos minerales

tienen exfoliación¹ en una sola dirección, paralela a la estructura en hojas que es característica de este grupo de especies.

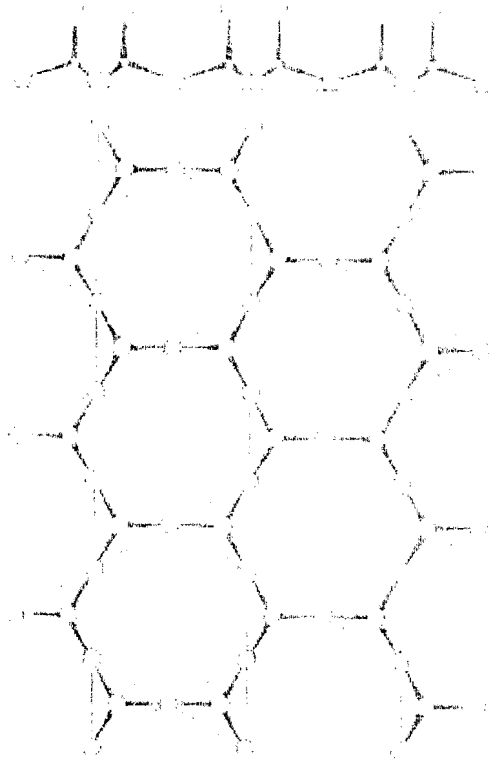


Figura 1. Estructura de un filossilicato, la cual se produce cuando se comparten los tres átomos de oxígeno de las bases de los tetraedros (SiO_4) con los tetraedros adyacentes. En la parte superior del diagrama se muestra una sección vertical de la estructura hojosa con los átomos de oxígeno compartidos ligeramente traslapados. (Tomada de Phillips, W.J. y Phillips N, 1986)

Los minerales del grupo de las arcillas se dividen en varios subgrupos de acuerdo a sus características estructurales y químicas. Los más importantes son:

¹ Exfoliación: Propiedad vectorial mecánica de los minerales que se pueden dividir en superficies definidas. La exfoliación depende de la estructura reticular de los minerales y del grado de cohesión entre planos paralelos.

- Grupo del Caolín

Este grupo incluye los minerales nacrita, dickita, caolinita y halloysita, cuya composición se generaliza como $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Sus estructuras tienen una cosa en común y es que están compuestas por láminas de sílice $(Si_2O_5)^{2-}$ unidas a láminas de gibbsita modificada $[Al_2(OH)_4]^{2+}$.

- Grupo de la Montmorillonita (llamado por algunos grupo de las Esmectitas)

Los minerales que componen este grupo y sus composiciones se detallan en la tabla 1. Se considera que estos minerales se derivan de la pirofilita $[(Al_2Si_4O_{10}(OH)_2)]$ y el talco $[(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)]$, por procesos de sustitución. En la pirofilita los átomos de aluminio son parcialmente sustituidos por magnesio, hierro o litio y los átomos de silicio son parcialmente sustituidos por aluminio. En el talco, de una forma similar, los átomos de silicio son parcialmente sustituidos por aluminio y el magnesio puede ser total o parcialmente sustituido por aluminio o hierro.

Nombre del mineral	Fórmula química
Montmorillonita	$Al_{1-67}Mg_{0-33}Si_4O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$Fe_2Al_{0-33}Si_{3-67}O_{10}(OH)_2$
Beidelita	$Al_2Si_{3-67}Al_{0-33}O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$Li_{0-33}Mg_{2-67}Si_4O_{10}(OH)_2$
Saponita	$Mg_3Si_{3-67}Al_{0-33}O_{10}(OH)_2$

Tabla 1. Minerales del grupo de la Montmorillonita

- Grupo de las Micas

Los minerales conocidos como grupo de las micas, existen tanto en variedades grueso granulares como fino granulares. Solo aquellas variedades finogranulares pueden incluirse como minerales arcillosos.

Las características de los minerales de este grupo son muy similares a las del grupo de la montmorillonita, y su existencia, así como en aquel grupo puede explicarse gracias a sustituciones acopladas que ocurren en el talco y la pirofilita. Partiendo de la pirofilita $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$, si se sustituye completamente un átomo de aluminio por uno de silicio y se balancean las cargas con un átomo de potasio, se obtiene la fórmula de la mica potásica denominada moscovita $[K.Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$. Similarmente, si se parte de la fórmula del talco y se realizan las mismas sustituciones, se obtiene la fórmula de la flogopita $[K.Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$. Así mismo ocurren sustituciones con sodio, calcio, litio hierro, etc. Los principales minerales incluidos en el grupo de las micas y sus composiciones se detallan en la tabla 2.

Nombre del mineral	Fórmula Química
Moscovita	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Paragonita	$NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Flogopita	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Margarita	$CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$
Biotita	$K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Lepidolita	$K(AlLi_2)Si_4O_{10}(OH)_2$

Tabla 2. Minerales del grupo de las Micas

- Grupo de la Illita

Se denomina Illita a aquellos materiales arcillosos muy similares a la moscovita pero con menos potasio y más agua combinada que la moscovita normal. Se trata de un grupo de materiales finogranulares que se encuentran frecuentemente asociados con montmorillonita o caolinita. Aún no está bien definido si se trata de un material simple o una mezcla de materiales. Se reportan composiciones

variables con contenidos de potasio entre 3 y 7%, sílice del 38 al 53%, y alúmina del 9 al 32%. Muchos autores coinciden en afirmar que la illita constituye una etapa de la meteorización progresiva de feldespato en caolinita desordenada.

- Grupo de la clorita

Se considera que los minerales del grupo de la clorita son derivados del talco. Partiendo de la fórmula original del talco $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, se supone que uno de los cuatro silicios se reemplaza por aluminio, resultando en una estructura cargada negativamente $[\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$, como la de la moscovita. Para balancear esta carga negativa, se inserta una capa de brucita cargada positivamente, en la cual un átomo de magnesio se reemplaza por aluminio $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$. Combinando la mica cargada negativamente con la capa de brucita cargada positivamente, resulta la estructura de la clorita, cuya fórmula generalmente se escribe como $[\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$.

- Grupo de la Palygorskita

La estructura básica de este mineral consiste en cadenas dobles de silicio-oxígeno, unidas al final por los iones de oxígeno. En los intervalos hay unidades de magnesio (o aluminio) - oxígeno - hidroxilos, que cruzan las cadenas de silicio. Entre las cadenas de silicio hay espacios que forman canales los cuales son ocupados por moléculas de agua. La fórmula ideal de la palygorskita es $(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, en la cual hay sustitución de magnesio por aluminio. Se incluye dentro de este grupo el mineral atapulgita, en el cual la relación Al/Mg es 1:1.

- Grupo de las Vermiculitas

El mineral vermiculita está estructuralmente relacionado a las micas y puede ser considerado como flogopita o biotita, en las cuales el potasio ha sido reemplazado por iones de magnesio. La fórmula típica de la vermiculita es $Mg_3(Si_{3-30}Al_{0-70})O_{10}(OH)_2$. Una característica importante de la vermiculita es que cuando se calienta repentinamente hasta 500°C, el agua intercapa es expulsada violentamente de tal manera que las capas son obligadas a apartarse, causando una expansión de las partículas en 20 a 30 veces su tamaño original. Las vermiculitas así tratadas son altamente porosas y son utilizadas como aisladores térmicos.

Como puede deducirse, la estructura de los minerales constituyentes de las arcillas es bastante complicada y si a esto se adiciona su tamaño de grano (menor de 2µm) y su semejanza química, pues todos estos minerales son aluminosilicatos hidratados, la complejidad en cuanto a su identificación crece notablemente. Por esta razón, los métodos físicos y ópticos tradicionales para la identificación de los minerales, no son suficientes en lo referente a las arcillas; es necesario recurrir a otro tipo de análisis para lograr la correcta identificación de las mismas.

A continuación se hará una descripción global de algunos de los métodos de análisis que son útiles para identificar las especies mineralógicas presentes en un material arcilloso. Algunos de ellos, pueden clasificarse estrictamente como métodos físicos, pero otros, tales como la microscopía electrónica, involucran también análisis químicos de los elementos que componen los minerales presentes en las muestras, pudiéndose entonces generalizar como análisis físico - químicos.

MÉTODOS TÉRMICOS

Los minerales del grupo de las arcillas contienen hidroxilos y moléculas de agua, unidos a la red cristalina con diferente energía. La temperatura requerida para eliminar estos iones o moléculas y la pérdida de peso que experimenta cada sustancia al hacerlo, son características y sirven precisamente para diagnosticarlas. En general, los fenómenos de deshidratación implican cambios en la estructura de los minerales constitutivos de las arcillas; adicionalmente, en el procesamiento cerámico no solo ocurren deshidrataciones, sino que al ser sometidas las materias primas a altas temperaturas durante la cocción, los minerales forman nuevas fases que, por lo general, presentan estructuras diferentes a las sustancias originales.

La dependencia directa de algunas de las reacciones que ocurren en las arcillas con la temperatura, posibilita el uso de los métodos térmicos para el diagnóstico de las especies involucradas.

En un sentido amplio, los análisis térmicos se refieren a la medida de una propiedad que cambia como resultado de una variación de la temperatura. Adicionalmente a estos, otras técnicas de análisis tales como difracción de rayos X, se pueden adaptar para estudiar reacciones a alta o baja temperatura. Es pertinente anotar, que en el caso del diagnóstico de los minerales arcillosos, un solo método normalmente no es suficiente para lograr la identidad del mineral. Es necesario combinar varios métodos para superponer los resultados y así obtener datos suficientes que sirvan para el correcto diagnóstico de dichos minerales.

Para materiales cerámicos, los análisis térmicos pueden dividirse en dos grupos: los que miden cambios de peso debidos a pérdida o ganancia de sustancias

gaseosas y aquellos que miden cambios de energía en una fase sólida. Dentro del primer grupo, se pueden mencionar el Análisis Termogravimétrico (TGA) o Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTG), los cuales miden variaciones de peso provocadas por la pérdida de agua en sus diferentes formas (incluyendo OH^-), anhídrido carbónico o por ganancia de oxígeno. En el segundo grupo se encuentra el Análisis Térmico Diferencial (DTA), el cual mide cambios de energía asociados a las reacciones térmicas que experimenta una sustancia durante el calentamiento.

Análisis Termogravimétrico (ATG)

Este método consiste en estudiar las pérdidas de peso de una sustancia, a medida que se somete a un aumento de la temperatura. El equipo involucrado incluye un horno de calentamiento eléctrico, en el cual una muestra de arcilla o de cualquier otro material se calienta a una rata constante (normalmente 5°C por minuto) desde la temperatura ambiente hasta 1000°C o en condiciones extremas, hasta 1500°C .

En los minerales del grupo de las arcillas, existe agua adsorbida² en las superficies externas o internas y grupos OH estructurales. Cuando estas especies minerales se someten a calentamiento, ocurre en ellas una pérdida de peso debida a la deshidratación y deshidroxilación. Las pérdidas de peso causadas por la temperatura en las arcillas pueden evaluarse con un sistema dinámico o estático.

En el sistema dinámico o de calentamiento continuo, la muestra se somete a un aumento constante de la temperatura, registrándose la pérdida de peso de manera automática, efectuando el pesaje en caliente. Este sistema requiere de una termobalanza y es el más usado en los equipos modernos, donde el horno se

² Agua adsorbida: Agua adherida a la superficie del sólido por medio de fuerzas puramente físicas (Fuerzas de Van der Waals), o en algunos casos, enlaces químicos débiles.



controla normalmente con un programador electrónico el cual posibilita el fijar una rata de calentamiento apropiada, dependiendo del tipo de material a estudiar.

En el sistema estático o de calentamiento intermitente, la muestra se somete a una temperatura dada, hasta constancia de peso. El proceso se repite a una temperatura más elevada, y así sucesivamente hasta unas temperaturas de 800°C a 1000°C. Los intervalos de temperatura más comunes son de 100°C, pero mientras más frecuentes sean se obtiene un mejor registro de la pérdida de peso.

Las curvas termogravimétricas se representan con figuras en las que el porcentaje de pérdida de peso es el eje de las ordenadas y la temperatura es el eje de las abcisas. (Ver figura 2)

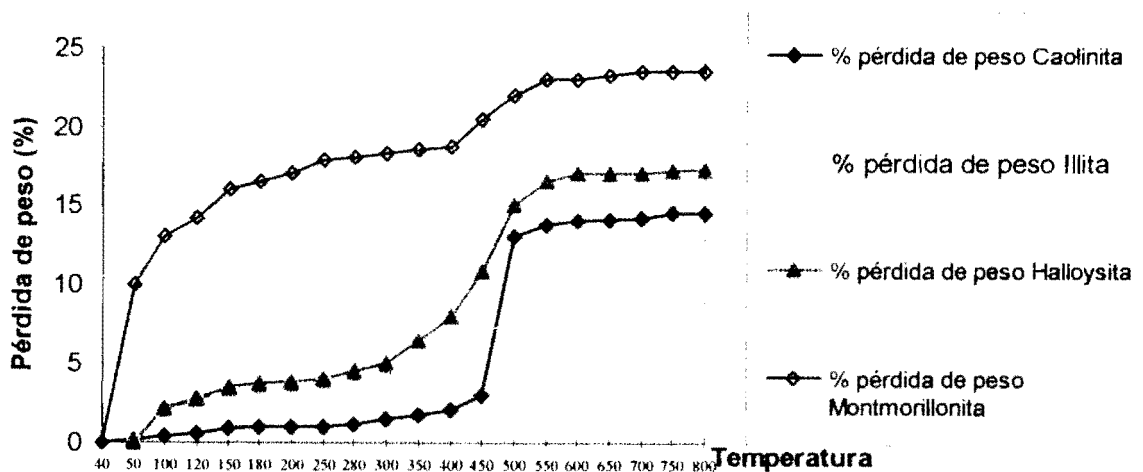


Figura 2. Curvas de deshidratación de algunos minerales de arcilla comunes. (Tomado de Besoain, 1985)

Las reacciones que se pueden detectar por pérdida de peso incluyen:

- Desidroxilación de minerales del grupo de las arcillas
- Descomposición de carbonatos
- Pérdida de agua combinada de óxidos hidratados o de otros minerales hidratados tales como el yeso
- Pérdida de azufre a partir de la pirita u otros sulfuros
- Descomposición de materia orgánica

De manera muy esporádica, se pueden registrar ganancias de peso, como es el caso de la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} .

En ausencia de materia orgánica, sales volátiles, carbonatos, sulfuros y hierro ferroso, la pérdida de peso total por calentamiento entre 110°C y 300°C se considera como agua adsorbida. La pérdida de peso entre 300°C y 950°C se describe como agua hidroxílica. El agua que se pierde por debajo de los 110°C, se considera como parcialmente adsorbida, agua libre o agua de entrecapas y canales.

En los filosilicatos, las pérdidas de peso que se registran en el Análisis Termogravimétrico, se interpretan considerando que el agua en este grupo de minerales, se desprende continuamente bajo 400°C y es agua retenida por adsorción, mientras que la que se pierde bruscamente a cierto intervalo de temperatura, como un salto, es agua reticular que se encuentra formando parte de la red cristalina en forma de grupos OH. Al aumentar la temperatura, aumenta también el movimiento térmico de los hidroxilos los que a cierta temperatura se desprenden de la red en forma de moléculas de agua, con el desmoronamiento de la estructura del cristal.

De los minerales del grupo de las arcillas, los caolines, de composición general, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pierden muy poca agua a temperaturas inferiores a 400°C , y la que pierden es agua adsorbida. Ellos presentan una pérdida de peso representada por un salto brusco, justamente por encima de los 400°C , extendiéndose hasta los 500°C , debida a la deshidroxilación. La halloysita, de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pierde un 12% de peso a temperaturas inferiores a 500°C , debido a la pérdida de dos moléculas de agua de hidratación. A partir de esta temperatura, la curva es más o menos semejante a la de la caolinita, aunque el salto brusco se produce a una temperatura inferior a la de ésta. Las montmorillonitas, de composición general $[(\text{Al}_{1-67}\text{Mg}_{0-33}) (\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Na}_{0-33}(\text{H}_2\text{O})_4]$ se caracterizan porque hasta 400°C hay cesión continua de agua; la mayor parte de esta pérdida se produce bajo 200°C , siendo el régimen mucho mas moderado entre 200 y 400°C . Un salto brusco, pero muy inferior al que se presenta en la caolinita, se produce entre 400°C y 600°C . Sobre 600°C , la disminución de peso es lenta. Las illitas (Grupo de minerales cuya composición general se puede generalizar como aluminosilicatos de potasio hidratados) pierden peso hasta 400°C en forma continua pero en mucha menor proporción que las montmorillonitas. Entre 400°C y 500°C se presenta un pequeño salto y encima de 500°C la curva adopta una forma semejante a la de la montmorillonita. (Ver figura 2).

Las aplicaciones del análisis termogravimétrico son muchas y variadas. Incluyen la investigación de reacciones en estado sólido, la derivación de varias constantes físicas, y algunas aplicaciones tecnológicas tales como la tostación de minerales y las investigaciones en cerámica y vidrio. En cuanto a investigaciones mineralógicas, la mayoría se han centrado en el estudio de los minerales del grupo de las arcillas.

Análisis termogravimétrico diferencial (ATGD)

Según Besoain (1985), este método consiste en determinar la pérdida de peso diferencial a medida que una muestra se calienta. Es conocido también como calorimetría diferencial (CDD) y permite determinar las pérdidas de peso asociadas con los cambios de energía. El autor considera que los límites de la iniciación y término de las reacciones son determinados con mayor exactitud mediante el ATGD, pero al mismo tiempo es menos sensible que el ATD en la detección de las pequeñas reacciones, así como la delimitación exacta de la temperatura a la cual se producen.

El Análisis Termogravimétrico Diferencial produce picos térmicos en tanto haya pérdidas o ganancias de peso producidas por pérdidas de agua, hidroxilos, CO_2 , reacciones de oxidación con el oxígeno del aire y otros, pero no registra las reacciones de cambio de fases o reacciones en fase sólida, que no implican ningún cambio de peso. Esto constituye una desventaja con respecto al análisis termodiferencial que será explicado más adelante. En los últimos años y debido precisamente a estas limitaciones y complementos de estos métodos, se encuentran en el comercio aparatos que registran simultáneamente, para una misma muestra, los tres análisis térmicos ATG, ATGD, y ATD.

Análisis Termodiferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial depende de la detección del calor desprendido o absorbido cuando ocurre un cambio de fase en una sustancia que se somete a calentamiento en un horno eléctrico desde la temperatura ambiente hasta 1200°C .

La técnica consiste en calentar simultáneamente a una velocidad de calentamiento constante y lineal, dos muestras separadas; una desconocida y una de un material térmicamente inerte y registrar la absorción o el desprendimiento de calor por parte de la muestra desconocida en relación con la estándar. Usualmente se utiliza una termocupla para medir la diferencia en temperatura de las dos muestras. En la práctica, el dispositivo consiste de un portamuestras fabricado de un material refractario dividido en dos compartimientos. El material cuya identidad necesita conocerse se coloca, finamente pulverizado, en uno de los compartimientos. A su lado, en el espacio restante se coloca el material que no sufre cambios de fase y que actúa como material de referencia. El portamuestras se provee con sendas termocuplas que miden tanto la temperatura del material inerte (T) como la diferencia de temperatura entre dicho material y la muestra problema (ΔT).

Hay un número de cambios en una sustancia que tienen lugar durante el calentamiento bien sea por la absorción o por el desprendimiento de calor. Reacciones tales como cristalización, oxidación y otras reacciones químicas son exotérmicas, mientras que cambios de fase, deshidratación, descomposición e inversiones cristalinas son generalmente endotérmicas. Mientras no ocurran reacciones, la temperatura del material inerte será la misma que la de la muestra problema, pero cuando la sustancia sufra estos cambios se volverá más fría o más caliente que el material inerte, y esta diferencia de la temperatura causará una corriente de flujo diferencial en la termocupla que será grabada en el registro correspondiente. Si se gráfica ΔT contra T , ocurre un pico dondequiera que ocurra un cambio de fase (Ver figura 3). La línea "Cero" del gráfico se llama Línea Base y la temperatura del espécimen desconocido tiende a retornar a esta línea después de cualquier cambio, dado el intercambio de temperatura de la muestra con los alrededores. La dirección de la corriente de flujo determina si la deflexión es hacia arriba (exotérmica) o hacia abajo (endotérmica) en el registro. Entre más

energética la reacción, más grande la diferencia y por ende más grande el pico que aparece en el respectivo registro. Un pico exotérmico significa que la temperatura de la muestra problema se ha vuelto más alta que la del material inerte de referencia porque la reacción que tuvo lugar produce calor. Un pico endotérmico, en cambio, indica que el espécimen se encuentra a menor temperatura que el material inerte y por lo tanto necesita absorber mas calor que el material de referencia durante la reacción.

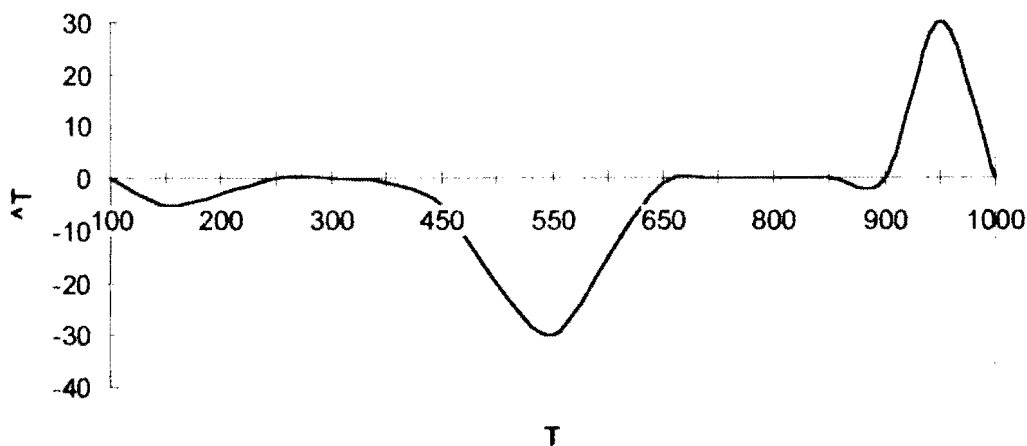


Figura 3. Análisis termodiferencial de una caolinita. (Tomado de Worrall, W.E. 1986)

El análisis térmico diferencial es bastante utilizado en la caracterización de arcillas por lo que los registros de los minerales que las componen son bien conocidos. La caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se caracteriza porque registra un pico endotérmico alrededor de los 100°C, causado por la expulsión del agua adsorbida. Alrededor de los 500°C, comienza el principal pico del registro correspondiente a este

mineral, el cual es endotérmico y cuyo punto máximo ocurre a los 600°C. Este pico corresponde a la descomposición del mineral y a la eliminación de los grupos hidroxilos como agua. Posteriormente se presenta un pico exotérmico, alrededor de los 1000°C, el cual se asocia con un proceso de recristalización y se atribuye a la formación de mullita (Ver figura 3). Es frecuente encontrar claras diferencias entre registros de varias caolinitas dependiendo de la cantidad y tipo de impurezas que esta presente.

La halloysita, así como la caolinita, se caracteriza por un pico principal endotérmico, alrededor de los 600°C, pero por ser una variedad hidratada, presenta un pico endotérmico adicional a los 150°C. Así mismo como en la caolinita, se presenta un pico exotérmico a los 1000°C. (Ver figura 4)

La nacrita y la dickita tienen registros termodiferenciales muy similares a la caolinita, con la salvedad de que el pico endotérmico en este caso aparece a los 650°C. (Ver figura 4)

Las montmorillonitas tienen en común un pico endotérmico muy definido alrededor de los 150°C, correspondiente a la expulsión del agua intercapas y el agua asociada con los cationes intercambiables. El pico varía en tamaño y forma de acuerdo con la naturaleza de los cationes y las sustituciones en la red. El principal pico endotérmico, que corresponde a la descomposición térmica del mineral, ocurre a los 700°C y hay un pico exotérmico alrededor de los 1000°C, como en la caolinita. (Ver figura 4)

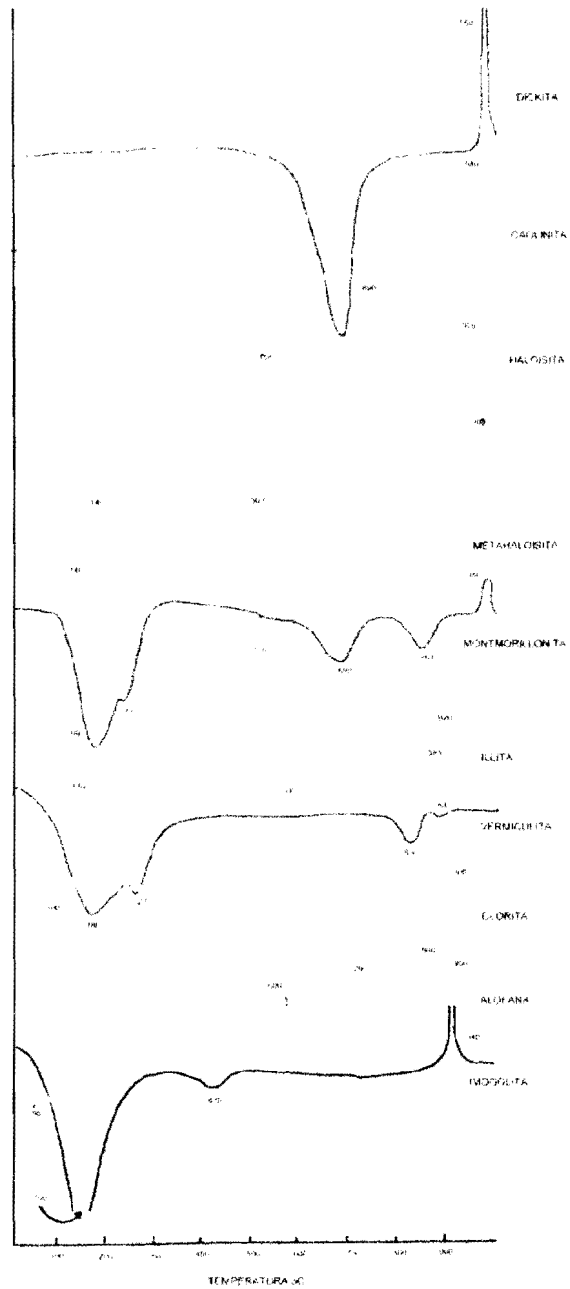


Figura 4. Curvas termodiferenciales de diferentes minerales del grupo de las arcillas (Tomado de Besoain, 1985).



Las cloritas muestran una amplia variación en cuanto a sus características térmicas, debido a la amplia variedad en las composiciones de las especies que pertenecen a este grupo. En general, el principal pico endotérmico ocurre entre los 500 y los 700°C, con un segundo pico endotérmico alrededor de los 800°C seguido por un pico exotérmico. Los dos picos endotérmicos se cree están asociados con la expulsión de agua de grupos hidroxilos provenientes de diferentes ambientes; uno asociado con las unidades tipo mica y el otro con las capas tipo brucita. El pico exotérmico se cree es causado por la recristalización de olivino. (Figura 4)

Aunque la moscovita y los minerales relacionados con ella, se supone se descomponen alrededor de los 950°C, la mayoría de las micas no muestran picos térmicos entre la temperatura ambiente y los 1000°C. Las Illitas y las micas hidratadas, sin embargo, presentan estos picos, entre los 500 y los 700°C. Se duda si estos picos corresponden a las micas en si mismas o algún producto de descomposición.

Vale la pena destacar algunas impurezas que muy frecuentemente se encuentran asociadas con los minerales del grupo de las arcillas, tales como el cuarzo y la materia orgánica. El cuarzo, presenta un pequeño pico a los 573°C debido a la inversión α - β , pero es tan pequeño que solo aparatos muy sensibles podrían detectarlo. La materia orgánica, se caracteriza porque genera un gran pico exotérmico entre los 300 y los 700°C debido a la combustión, el cual puede parcial o totalmente, enmascarar otros picos. Dada esta situación, se recomienda para arcillas que contengan porcentajes apreciables de materia orgánica, realizar un tratamiento con peróxido de hidrógeno con el fin de removerla.

OTROS MÉTODOS

Difracción de Rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de longitud de onda variable entre 0.02 y 100 Å³, que se producen cuando partículas cargadas de alta energía, como los electrones, aceleradas a 30.000 V, colisionan con la materia. La longitud de onda de los rayos X es, en general, mucho más pequeña que la de la luz visible y por ello tienen gran poder de penetración y son capaces de ionizar gases o ennegrecer una placa fotográfica.

Así como la luz visible puede ser difractada por una serie de líneas en una placa de vidrio (una rejilla de difracción), siempre y cuando las distancias entre las líneas sean del mismo orden de la longitud de onda, los rayos X usados en investigaciones mineralógicas pueden ser difractados por los planos atómicos de un cristal. Cuando un haz de rayos X incide sobre una serie de planos atómicos separados uno de otro una distancia d , con un ángulo θ , ocurre una difracción siempre que se cumpla la relación $n\lambda = 2d \sin \theta$ donde λ es la longitud de onda de los rayos X y n es un número entero. Esto sucede gracias a que un patrón de difracción ocurre cuando los rayos difractados se refuerzan uno a otro, o sea, cuando los espacios atómicos son del orden de un múltiplo exacto de la longitud de onda. La expresión anotada anteriormente se conoce como la Ley de Bragg.

Las arcillas y en general la mayoría de los materiales cerámicos, se presentan y usan en forma de finos polvos, que consisten en un gran número de cristales muy pequeños. La opción más antigua para realizar el análisis de Difracción de rayos X

³ Los más usados en investigaciones mineralógicas tienen longitud de onda aproximadamente igual a 1 Å.

es moldear una pequeña cantidad del polvo en forma de un alambre delgado y colocarlo dentro de una cámara especial que contiene una película fotográfica. Un fino haz de rayos X de longitud de onda conocida, producido por el bombardeo de electrones sobre una placa de cobre o de otro blanco disponible, se dirige hacia la muestra. El haz difractado emerge como una serie de conos, los cuales chocan contra la película fotográfica y producen una serie de pequeños arcos. La orientación de los diminutos cristales presentes en el polvo, es por supuesto al azar y muchos no producen haces de difracción, pero algunos planos se encuentran en la orientación correcta para llenar los requerimientos de la ley de Bragg. Cada juego de planos que estén separados una distancia d pueden producir una serie de líneas en la película para valores de n entre 1 y 3 o más altos, pero como regla general las reflexiones se vuelven más débiles a medida que se incrementa el orden. De las dimensiones de la cámara y las posiciones de los ángulos, se puede obtener el valor de θ y a partir de este y las reflexiones de primer orden, se puede hallar la distancia d . Esta distancia, para algunos juegos de planos cristalinos, es característica para cada especie mineral. De hecho el método de la difracción de rayos X es principalmente un método para identificación de minerales. Hoy en día, para realizar el análisis de difracción de rayos X, se usan *Difractómetros de Rayos X*, que utilizan radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, como se describió en el método anterior. La información se registra en una cinta de papel donde se inscriben los picos de la reflexión procedentes de la muestra. En el registro es posible medir directamente el ángulo 2θ en el cual se ha producido la reflexión. La altura de los picos es directamente proporcional a la intensidad de la reflexión que los causó (Ver figura 5)

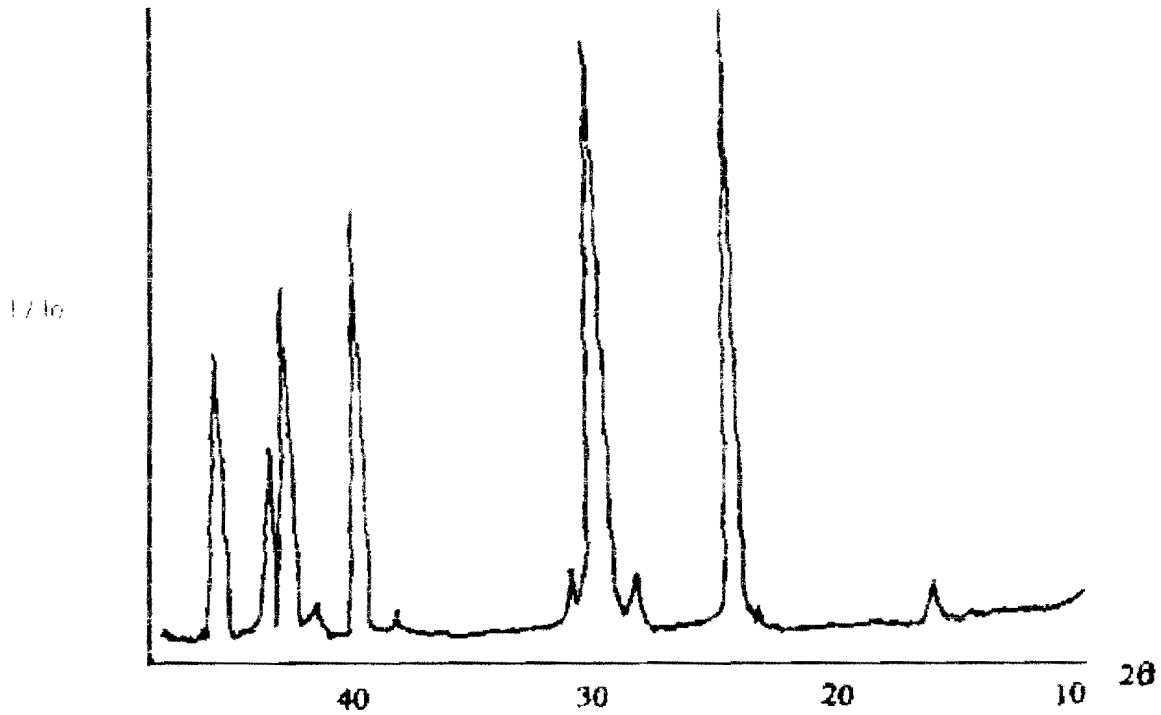


Figura 5. Registro de difracción de rayos X para una muestra de Cuarzo. (Tomado de Restrepo, O.J. 1995)

El trabajo de difracción de rayos X con minerales del grupo de las arcillas, involucra un número de dificultades mayores que para otros grupos de minerales. Los minerales del grupo de las arcillas, normalmente son pobremente cristalizados y presentan tamaño de grano extremadamente pequeño; de ahí que las reflexiones sean más amplias, las intensidades mas bajas y que halla menos reflexiones medibles (se favorecen las de los planos basales, dada su estructura en hojas). La estructura de las arcillas, con frecuencia se encuentran "desordenadas", y es por ello que los registros provenientes de la difracción de los rayos X son variables y algunos tan difusos que son difíciles de interpretar. Sin embargo, la importancia de la identificación de los minerales pertenecientes a este grupo, ha hecho que se estudien con mayor detalle y que se logren superar las dificultades involucradas en la metodología, utilizando tanto técnicas especiales para la preparación de las

muestras, como películas y difractómetros de alta sensibilidad, así como también personal debidamente capacitado en la interpretación de dichos registros.

Los minerales del grupo del caolín, se identifican utilizando la técnica de difracción de rayos X, por las reflexiones basales prominentes que ocurren a 7.14 y 3.57 Å. (Ver figura 6) Para la caolinita hay reflexiones fuertes a 4.47, 4.36, 4.18, 2.49, 2.38, 2.34 y 2.29 Å. La halloysita hidratada, en contraste con otros miembros del grupo, tiene una reflexión basal alrededor de los 10.1Å, cayendo a los 7.2Å cuando se calienta a 60°C. Para caolinitas desordenadas, los picos a 7.14 y 3.57Å son más amplios y menos intensos, mientras que los picos en el rango de 2.71 a 4.44Å se unen en una banda amplia cuando el desorden se incrementa.

Los minerales del grupo de la clorita son fácilmente confundibles con los del grupo del caolín, dado que muchas de las reflexiones son similares. Sin embargo, la mayoría de las cloritas muestran una reflexión basal alrededor de los 14Å, la cual es característica de este grupo. Cuando esta reflexión es débil o no se encuentra, se necesitan técnicas auxiliares para la identificación de estos minerales. Por ejemplo, las cloritas pueden eliminarse por disolución en HCl o la caolinita puede ser destruida por calentamiento a 600°C, llevándola a clorita inalterada.

Las montmorillonitas se caracterizan porque sus reflexiones basales varían con la hidratación de los minerales. Se han reportado reflexiones entre 10 y 15Å dependiendo de la cantidad de agua intercapa que ellas posean. La introducción de ciertos líquidos orgánicos polares, como glicerol, hacen que el espaciamiento basal se vuelva un valor constante y característico a los 17.7Å. Esta propiedad de las montmorillonitas es la más usada en su identificación. Los espaciamientos d alrededor de los 2.5 a los 2.64Å son también característicos y no son afectados por la hidratación.

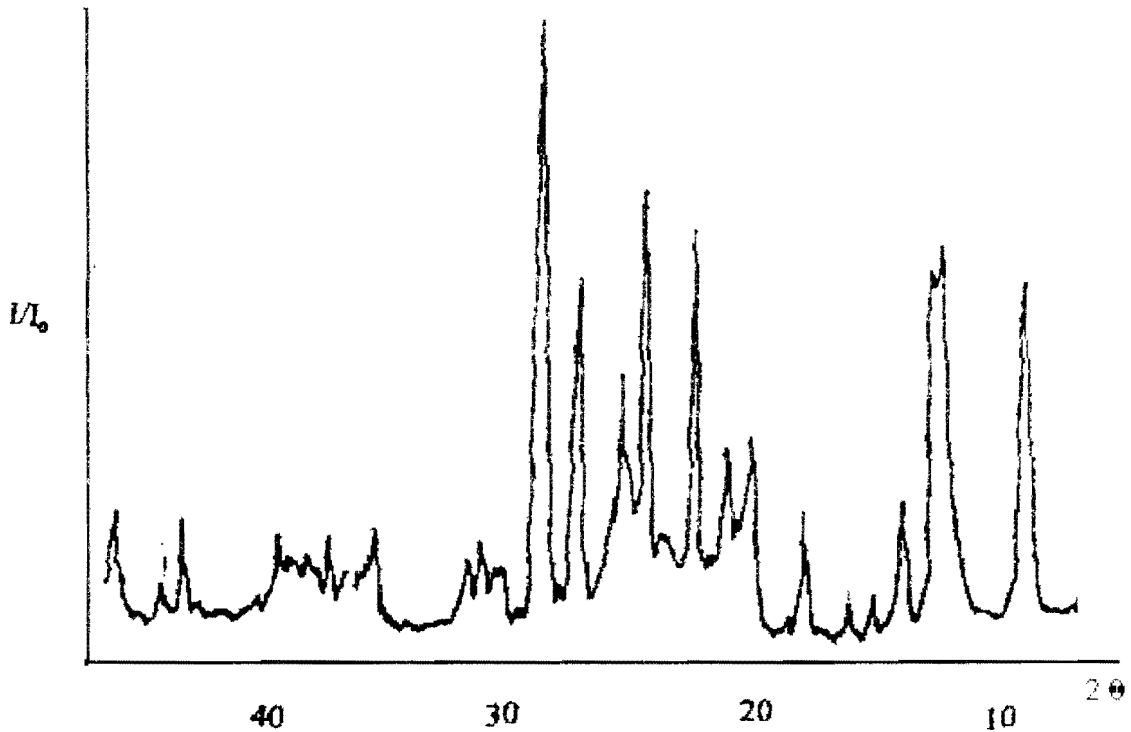


Figura 5. Registro de difracción de Rayos X para una muestra de Caolín. (Tomado de Restrepo, O. J, 1995)

Puede ser difícil identificar un miembro particular del grupo usando sólo la técnica de los rayos X. Los análisis químicos, que identifican la composición exacta de las sustancias, pueden ser de gran ayuda.

Los minerales del grupo de las micas se caracterizan por el espaciamiento basal alrededor de los 10\AA . Aunque otros espaciamientos son similares para micas diferentes, hay suficiente diferencia para identificar por ejemplo, entre moscovita y biotita. Las illitas y las micas hidratadas muestran líneas similares a la moscovita pero hay una marcada debilidad en ciertas líneas que permiten distinguirlas.

Como se puede observar, la identificación de los minerales del grupo de las arcillas usando el método de la difracción de rayos X, se soporta principalmente en los espaciamientos de los planos basales, de ahí que se dificulta enormemente la identificación entre los miembros de un grupo por medio de esta técnica. Se remarca entonces, la importancia de combinar varios métodos para una completa identificación de estos minerales.

Microscopía óptica

La resolución promedio para los microscopios ópticos tradicionales es de aproximadamente $0.17 \mu\text{m}$. Dada que una alta proporción de las partículas de arcillas tienen un tamaño cerca o por debajo de este valor, es de esperar que muy poca información se pueda obtener del estudio óptico de los minerales de arcilla. Es posible que se reconozcan, bajo el microscopio petrográfico, las formas hexagonales de algunas de las partículas más grandes de caolinita, y es también muy probable que se puedan distinguir los agregados de montmorillonita. Quizás también sea posible medir los índices de refracción y la birrefringencia de partículas arcillosas. Los índices de refracción de los minerales que pertenecen al grupo del Caolín es aproximadamente 1.57, mientras que los de la montmorillonita es de 1.50. Sin embargo, son demasiadas las limitaciones existentes en el trabajo con el microscopio petrográfico, con este tipo de material, dado su tamaño de grano y su tendencia a agregarse.

Microscopía electrónica

En la microscopía electrónica, se utiliza un haz de electrones, enfocado magnéticamente, en lugar de la luz visible empleada en la microscopía óptica

tradicional. Los electrones son dispersados por objetos sólidos tales como partículas de arcilla, generando una especie de "sombra" sobre una pantalla fluorescente o placa fotográfica.

Existen microscopios electrónicos de transmisión (TEM) y de reflexión (SEM). Para examinar una muestra por transmisión, esta debe ser adelgazada hasta aproximadamente 2000 Å., ya que los electrones interactúan fuertemente con la materia y son completamente absorbidos por partículas gruesas. La preparación de la muestra es usualmente difícil y con frecuencia se convierte en un obstáculo en la aplicación de dicha técnica. Una solución posible para este problema es usar instrumentos de más alto voltaje, por ejemplo 1 MV. De esta manera, se pueden usar muestras más gruesas, ya que el haz de electrones es más penetrante. Adicionalmente, se disminuye la cantidad de área de barrido y se mejora la resolución obtenida.

Con instrumentos de reflexión, el espesor de la muestra deja de ser un problema y no se requieren técnicas especiales para la preparación de la muestra. Usualmente es necesario recubrir la muestra con una delgada capa de metal, especialmente si la muestra es un mal conductor eléctrico, con el fin de prevenir una acumulación de carga en la superficie de la muestra.

En un principio, las partículas de arcilla no fueron recubiertas con material alguno, pero más tarde se fue desarrollando el método para recubrir las partículas con una delgada película de metal para mejorar el contraste y mostrar el espesor y la forma real de las partículas. Otra técnica que se ha usado es el método de la réplica, en el cual una superficie fresca de la arcilla es cubierta con nitrato de celulosa, para formar una réplica de las partículas. La réplica es entonces cubierta con una capa

delgada de aluminio o berilio y la celulosa se disuelve completamente. La réplica metálica resultante se monta entonces en el microscopio electrónico.

El principal instrumento de reflexión es el SEM, el cual puede usarse para estudiar las estructuras en rangos bastante amplios, desde 10^{-2} hasta 10^2 μm . Algunos instrumentos SEM y TEM tienen una característica adicional muy valiosa y es la de proveer una análisis elemental de la composición de la muestra. Hay varios nombres para la técnica incluyendo *Prueba de Microanálisis electrónica (EPMA)*, *Microscopía electrónica con microanálisis (EMMA)* y *Microscopía Electrónica Análítica (AEM)*. El principal modo de operación hace uso del hecho de que cuando una muestra es puesta en el microscopio y bombardeada con electrones con alta energía, muchas cosas pueden suceder, incluyendo la generación de rayos X (Ver figura 7).

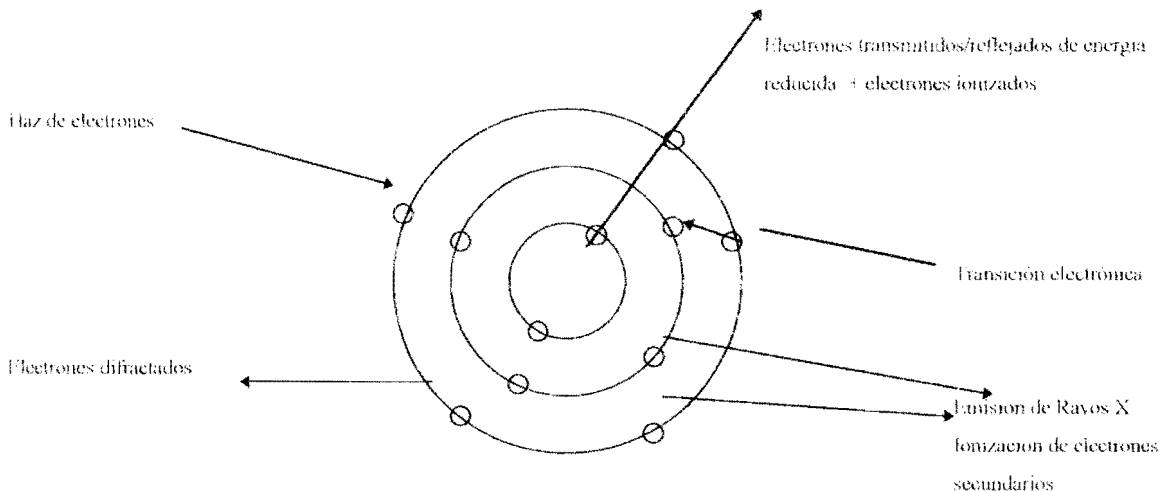


Figura 7. Algunos de los procesos que ocurren en un bombardeo de una muestra con electrones en, por ejemplo un microscopio electrónico. (Tomada de West, A. 1988)

Estos rayos X son espectros de emisión característicos de los elementos presentes en la muestra. Examinando detenidamente tanto la longitud de onda como la energía de los rayos X emitidos, es posible identificar los elementos químicos presentes. Si se dispone de un mecanismo de calibración apropiado, se puede realizar un análisis cuantitativo elemental. Este método, entonces, involucra una parte física, donde es posible analizar las características físicas de la muestra con una magnificación inigualable, y una parte química, donde por medio de un dispositivo especial en el microscopio (microsonda), es posible realizar el análisis químico de la muestra, reportando los elementos constitutivos de las especies mineralógicas presentes.

La Microscopía electrónica de Barrido (SEM), complementa la microscopía óptica en cuanto a la información de textura, topografía y características de las superficies de las partículas, debido a su alto poder de magnificación y su capacidad para resolver imágenes tridimensionales, dada su profundidad del foco. De otro lado, *La Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)*, es capaz, bajo circunstancias favorables, de dar información a una escala atómica (se han logrado resoluciones de aproximadamente 2Å).

Se ha obtenido mucha información acerca de los minerales arcillosos, con la microscopía electrónica. Se ha confirmado que las formas de la caolinita son placas hexagonales de aproximadamente 0.3 - 5 μm de diámetro y de 0.05 - 2 μm de espesor. En caolinitas desordenadas, se han reportado partículas tan pequeñas como 0.02 μm . En promedio, el espesor de las partículas de caolinita es aproximadamente un octavo de su diámetro.



En la dickita, también existen partículas en forma de placa, con tamaños variables entre 2 y 8 μm y espesores entre 0.05 y 0.25 μm .

Las partículas de nacrita parecen ser menos regulares que las de caolinita, pero con similares rangos de tamaño.

La halloysita difiere de los otros minerales del grupo del caolín, en que sus partículas son tabulares. Pocas de estas partículas pueden ser de 1 o 2 μm de longitud, pero la mayoría son menores que 1 μm .

En las montmorillonitas, es difícil observar partículas individuales ya que comúnmente aparecen como partículas aglomeradas o masas irregulares. Cuando se han logrado observar partículas individuales, ellas aparecen extremadamente delgadas (aproximadamente 0.002 μm de espesor). El diámetro promedio es difícil de estimar pero se reporta entre 0.02 - 0.2 μm . Es claro, sin embargo, que el tamaño aparente de las montmorillonitas dependen en un alto grado de la dispersión lograda en la preparación de la muestra y esta es por supuesto influenciada, entre otras cosas, por la naturaleza de los cationes intercambiables. Las microfotografías de las illitas, son muy similares a las montmorillonitas, pero las partículas son algo más largas y mejor definidas. Se han hallado algunas partículas relativamente grandes pero en las muestras está presente una gran cantidad de material de grano fino, el cual es imposible distinguir de caolinita bajo el microscopio electrónico.

BIBLIOGRAFÍA

- Zussman, J. Physical methods in determinative mineralogy. Academic Press. London. 1967
- West, A.R. Basic solid state chemistry. John Wiley & sons Ltd. Great Britain, 1991
- Hutchison, Ch. Laboratory handbook of petrographic techniques. John Wiley & sons Ltd. Canadá. 1974
- Besoain, E. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la agricultura. San José de Costa Rica, 1988.
- Worrall, W.E. Clays and ceramic raw materials. Second Edition. Elsevier applied science publishers. England. 1986
- Phillips, W.J. and Phillips, N. Fundamentos de mineralogía para geólogos. Editorial Limusa, Méjico. 1986
- Hurlbut, C.S. Jr. Manual de Mineralogía de Dana. Segunda Edición. Editorial Reverté, S.A. España. 1981
- Hausen D.M. and Park, W.C. Process Mineralogy. Extractive Metallurgy, Mineral Exploration, Energy Resources. The Metallurgical Society of AIME, N.Y. 1981
- Restrepo, O.J. Pigmento azul de ultramar: Caracterización del proceso y producto. Memoria de tesis doctoral. Universidad de Oviedo, España. 1995

GLOSARIO DE TÉRMINOS

- **Silicatos:** Grupo de minerales compuestos por Silicio y Oxígeno. Representan la clase de minerales con mayor número de representantes. La unidad estructural de los silicatos, la constituye un tetraedro que tiene en el centro un ion de silice y en los vértices aparecen cuatro iones de oxígeno. El fuerte enlace que une los iones de silicio y oxígeno es en parte iónico y covalente, razón por la que los oxígenos aún pueden unirse a otros iones vecinos y formar estructuras superiores. Según la forma como se unen los tetraedros tenemos los siguientes tipos de silicatos: nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos y tectosilicatos. Los nesosilicatos están formados por tetraedros aislados, es decir, tetraedros cuyos oxígenos no se unen lateralmente con ningún otro ion silicio. Los sorosilicatos presentan los tetraedros unidos por un vértice, compartiendo por lo tanto un ion oxígeno. Los ciclosilicatos tienen los tetraedros enlazados en forma de anillos. En los inosilicatos los tetraedros están unidos en cadenas sencillas y dobles, por lo que cada tetraedro comparte dos oxígenos, uno con el tetraedro anterior y otro con el posterior. Los filosilicatos presentan los tetraedros que forman planos, al tener tres oxígenos compartidos con tres tetraedros vecinos. Los tectosilicatos se caracterizan, finalmente por presentar los cuatro oxígenos compartidos con otros tantos tetraedros, por lo que forman una estructura tridimensional muy rígida.
- **Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).** Mineral de la clase de los sulfatos, que cristaliza en el sistema monoclinico, clase prismática. Se presenta en formas diversas: cristales grandes tabulares, prismáticos, lenticulares o en masas fibrosas, espáticas, sacaroideas o compactas, las maclas son muy frecuentes (yeso en punta de flecha, en lanza, etc.) El yeso es incoloro o de color blanco, gris, amarillento, rojizo, azulado, castaño, etc., debido a la presencia de impurezas. El brillo es vitreo a sedoso. Su dureza es 2 y el peso específico oscila entre 2,3



y 2,4. El yeso es un mineral de origen evaporítico ampliamente distribuido y muy abundante.

- Pirita (FeS_2) Mineral de la clase de los sulfuros, que cristaliza en el sistema cúbico. Se presenta en cristales cúbicos con las caras cubiertas de estrías que son perpendiculares en las caras adyacentes, también forma cristales octaédricos y pentadodecaédricos (pirtotoedros). Las maclas son frecuentes, por ejemplo la denominada cruz de hierro. También se encuentra en masas granulares, reniformes o estalactíticas. Es de color amarillo latón y tiene brillo metálico; a veces se cubre de una pátina de alteración de color negro. La raya es de color verdoso a pardo oscuro. Su dureza es alta para tratarse de un sulfuro, pues oscila entre 6 y 6.5 y el peso específico es 5,02.
- Cristal. Un cristal puede definirse como un fragmento mineral delimitado por caras planas resultado del orden interno de las partículas que forman dicho mineral.
- Índices de refracción: El índice de refracción de una sustancia particular puede definirse como $n = \frac{c}{c_m}$ donde c y c_m simbolizan la velocidad de la luz en el vacío y en la sustancia respectivamente. Por lo general, c_m es menor que c ; por consiguiente los índices de refracción son de valor generalmente superior a 1.0.
- Birrefringencia: En los medios anisotrópicos, el índice de refracción varía de acuerdo con la dirección de vibración de la luz en el cristal. La diferencia entre dos índices de refracción en un mineral, se conoce como birrefringencia. La birrefringencia máxima en un cristal, se tiene cuando se establece la diferencia entre los dos índices de refracción extremos existentes en el mismo (el mayor y el menor).