ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MINERALES DE LA ARCILLA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

PROYECTO FIN DE CARRERA 2007

Alberto Ortega Galván

Dirigido por:

Dr. Emilio Galán Huertos

Dra. Patricia Aparicio Fernández

INGENIERÍA DE MATERIALES

DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA, MINERALOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MINERALES DE LA ARCILLA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Sevilla, diciembre de 2007.

Proyecto Fin de Carrera

Alberto Ortega Galván

Dirigido por:

Dr. Emilio Galán Huertos

Dra. Patricia Aparicio Fernández

AGRADECIMIENTOS

"Cuando bebas agua, recuerda la fuente"

Proverbio chino

Hace ya más de seis meses que me embarqué en este viaje con destino incierto, el camino hasta llegar a él no ha sido fácil, pero lógicamente no he estado solo. En este momento, no sé como escribir esta parte de la memoria de mi proyecto, así que empezaré por las dos personas que confiaron en mí para realizarlo, mis directores de proyecto el Dr. Emilio Galán Huertos y la Dra. Patricia Aparicio Fernández.

Tengo que agradecer también la ayuda prestada por mis compañeros del C.I.T.I.U.S., en particular a los miembros del laboratorio de Rayos X.: Miguel Ángel Castro Arroyo, que me dio la oportunidad hace un año de unirme a este extraordinario equipo, tanto en lo profesional como en lo personal; a Santiago Medina Carrasco, sin sus consejos, experiencia y paciencia esto no hubiera sido posible; y a Francisco Rodríguez Padial, que siempre hizo un hueco en su cola de muestras para pasarme un par de las mías (*gracias Padi*).

Muchas gracias a Mª Dolores Alba Carranza, a la que le debo, entre otras muchas cosas (*diga ella lo que diga*) los resultados de R.M.N. (*GP, pero siempre dispuesta a ayudar*); a Mª del Mar Orta Cuevas, que siempre se preocupó del desarrollo de este proyecto; a Marcial G. Márquez González, por su paciencia y sus resultados de A.T.D-T.G (*te debo muchas bolsas de kikos*); y a Adolfo Miras Ruiz, poseedor de las llaves que custodia "mi pesadilla", la moscovita.

En este punto de los agradecimientos creo que es de justicia nombrar a mis amig@s, a los que han estado en los buenos momentos, cuando todo iba viento en popa, y cuando todo parecía que se iba a pique. Por lo mucho que os debo, gracias a: Agustín Cota Reguero, que ha estado ahí ofreciéndome desinteresadamente su ayuda y su amistad desde hace ya ocho años (*gracias por cada uno de ellos*); Esperanza Pavón González, que estuvo desde Grenoble noche tras noche corrigiendo esta memoria

(*Daira eres castigadora con las correcciones*...); David Labrador Gutiérrez, el compañero de piso ideal, capaz de sufrir mis agobios y mis preocupaciones derivadas de este proyecto (*o de lo que sea*); Mª del Valle García Soria, la persona que es capaz de arrancarme una carcajada incluso en esos momentos de agobios (*...porque está escrito en inglés*); y a Francisco Javier Ortega Díaz (*Teniente Paco*), que fue otro de los que estuvo dándome ánimos en los momentos *no fáciles*.

Finalmente, y no por ello los menos importantes, a las dos personas sin las que este viaje *nunca* hubiera sido posible, a mis padres, Juan Ortega Reina y Dolores Galván Galván.

Muchas gracias a tod@s...

INDICE

1. INTRODUCCIÓN 10

1.1. LA MATERIA CRISTALINA. CONCEPTOS. 10

1.2. BASES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DE LA DIFRACCIÓN. 15

1.2.1 Dispersión originada por un electrón

1.2.2 Dispersión originada por un átomo

1.2.3 Dispersión originada por una red atómica monodimensional

1.2.4 Dispersión originada por una red atómica bi- o tridimensional

1.2.5 Ley de Bragg

1.2.6 Difracción originada por un cristal

1.2.7 Factor de estructura

1.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE DRX. 23

1.3.1 Factores que influyen en la reproducibilidad de la cuantificación

- Área irradiada y espesor de muestra
- Homogeneidad de la muestra
- Orientación preferente
- Factores dependientes del equipo

1.3.2 Métodos tradicionales

- Método de Klug y Alexander
- Método del estándar interno
- Método de intensidades de referencia (RIR)

1.3.3 Métodos no tradicionales

- Métodos basados en el ajuste de todas las reflexiones del diagrama (Rietveld)
- Métodos basados en la simulación de difractogramas de estándares (RockJock y Fullpat)

2. OBJETIVOS 34

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA 35

3.1. MATERIALES UTILIZADOS. 35

3.2. CARACTERIZACION DE LA MUESTRA. 38

3.2.1 Difracción de Rayos X

3.2.2 Fluorescencia de Rayos X

3.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

3.2.4 Análisis Térmico Diferencial

3.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES EN LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS MEDIDAS. 43

3.4. ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LA REPRODUCIBILIDAD. 46

3.5. ANALISIS CUANTITATIVO MEDIANTE RECTAS DE CALIBRADO. 50

3.5.1 Preparación de los patrones

3.5.2 Obtención de las rectas de calibrado

3.6. DISENO DE LA APLICACION INFORMATICA Q-CLAY. 54

3.7. VALIDACIÓN DEL MÉTODO. 57

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 58

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS. 58

4.2. PREPARACIÓN DE LOS PATRONES. 64

4.3. OBTENCIÓN DE RECTAS DE CALIBRADO. **66**

4.4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEDIANTE MEZCLAS EXPERIMENTALES Y ROCAS CAOLINÍFERAS. **76**

4.5. CÁLCULO DE ERRORES **79**

4.6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON OTROS MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN. **81**

5. CONCLUSIONES **83**

6. BIBLIOGRAFÍA **84**

ANEXO I: CÓDIGO DE LA APLICACIÓN Q-CLAY

ANEXO II: P.N.T.: CUANTIFICACIÓN DE FASES DE LA ARCILLA

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA MATERIA CRISTALINA. CONCEPTOS.

La materia se presenta en la naturaleza en tres estados de agregación diferentes: sólido, líquido y gaseoso, siendo la forma y el volumen los elementos diferenciadores. Un sólido tiene forma y volumen fijos, un líquido tiene volumen fijo pero su forma se ajusta a la de la vasija que lo contiene, mientras que un gas no tiene ni forma ni volumen determinados, ajustándose ambos a los del recipiente donde se encuentre. Estas dos propiedades, forma y volumen, van a depender del tipo y fuerza de los enlaces que existen entre las partículas constituyentes de la materia (átomos, moléculas o iones), y de la ordenación relativa de dichas partículas.

En la mayoría de los sólidos, las grandes fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las partículas que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio, en forma de mayas o redes. Estos sólidos reciben el nombre de **sólidos cristalinos** o **cristales**.

Existen algunos sólidos, llamados sólidos amorfos o vidrios, en los que falta esta ordenación de las partículas; a diferencia de los líquidos, conservan la forma porque las fuerzas de cohesión, o las partículas que lo componen, son muy grandes, pero falta la ordenación a largo alcance de los sólidos cristalinos.

Un cristal puede considerarse formalmente descrito por un sistema de motivos materiales (átomos, iones, moléculas), periódicamente ordenados en el espacio. Expresado de otra forma, un cristal es una sustancia homogénea, esencialmente anisótropa y que ordinariamente se manifiesta con formas externas poliédricas, aunque esta última condición no es de carácter imprescindible.

La **homogeneidad** de las sustancias cristalinas es una consecuencia implícita a la particular ordenación regular y precisa de sus componentes elementales: cada motivo, en cualquier parte del cristal, tiene un idéntico entorno de motivos, los cuales pueden ser

relacionados entre sí mediante sencillas operaciones de repetición (simetría). Un sistema con estas características sólo es estrictamente homogéneo si la periodicidad de la repetición se extiende hasta el infinito, en cuyo caso define un **cristal ideal**. En la realidad, al ser limitado el tamaño de los cristales, la homogeneidad del cristal real es necesariamente finita, y además, aún en los sólidos cristalinos más perfectos que el hombre o la naturaleza puedan formar, la secuencia de motivos ordenados, presenta distintas alteraciones o imperfecciones, más o menos acusadas, en los distintos puntos del sistema.

La anisotropía de los cristales indica que sus propiedades físicas (fractura, dureza, exfoliación, dilatación térmica, conductividad,…) pueden depender de las direcciones en las que se realicen las medidas.

Por simplicidad y bajo un concepto puramente imaginativo, se puede considerar sintetizado en un punto (punto de red), el motivo elemental de repetición de un cristal. Este cristal podría representarse entonces por un conjunto infinito de puntos homogéneamente ordenados en el espacio, que recibe el nombre de red espacial, o simplemente red. Uniendo entre sí el conjunto de puntos de una red, el espacio queda divido en paralelepípedos elementales. La red en su conjunto puede considerarse generada mediante traslaciones de uno de estos paralelepípedos en direcciones paralelas a las aristas, representando cualquiera de ellos las características de la red en todos sus aspectos, por cuya razón recibe el nombre de celda elemental o celda unidad. Si tomamos como origen uno de sus vértices, la celda unidad queda precisamente descrita por las direcciones y los módulos de los vectores unitarios de translación **a**, **b** y **c** que definen los ejes cristalográficos. Entonces para describir una celda unidad se necesita conocer las longitudes **a**, **b**, **c** y los ángulos α, β, γ que forman entre sí los tres vectores; estas seis magnitudes reciben el nombre de parámetros de la celda, parámetros cristalográficos o parámetros reticulares, y se representan convencionalmente de la forma indicada en la *figura 1.1.1*.

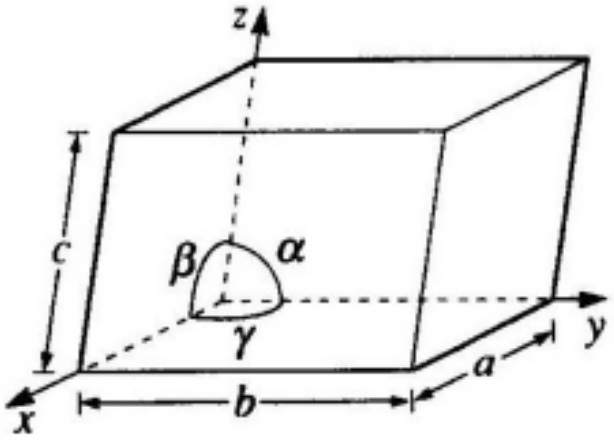


Figura 1.1.1: Parámetros cristalográficos y celda unidad general de un sistema cristalino tridimensional.

Cualquier cristal puede ser adscrito a uno de los siete sistemas de ejes cristalográficos o sistemas cristalinos que se indican en la *figura 1.1.2*.

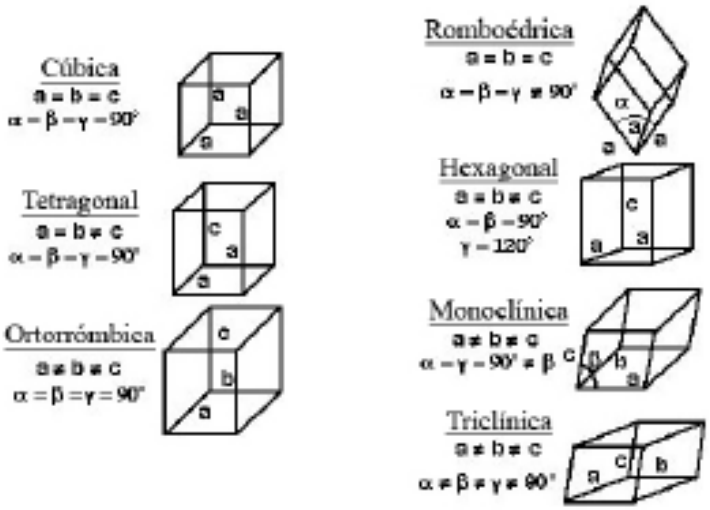


Figura 1.1.2: Sistemas cristalinos.

El científico francés A. Bravais demostró, en 1948, que sólo son posibles 14 redes de traslación tridimensionales y homogéneas, compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino; o sea, sólo hay 14 posibilidades diferentes (*figura 1.1.3*) de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal.

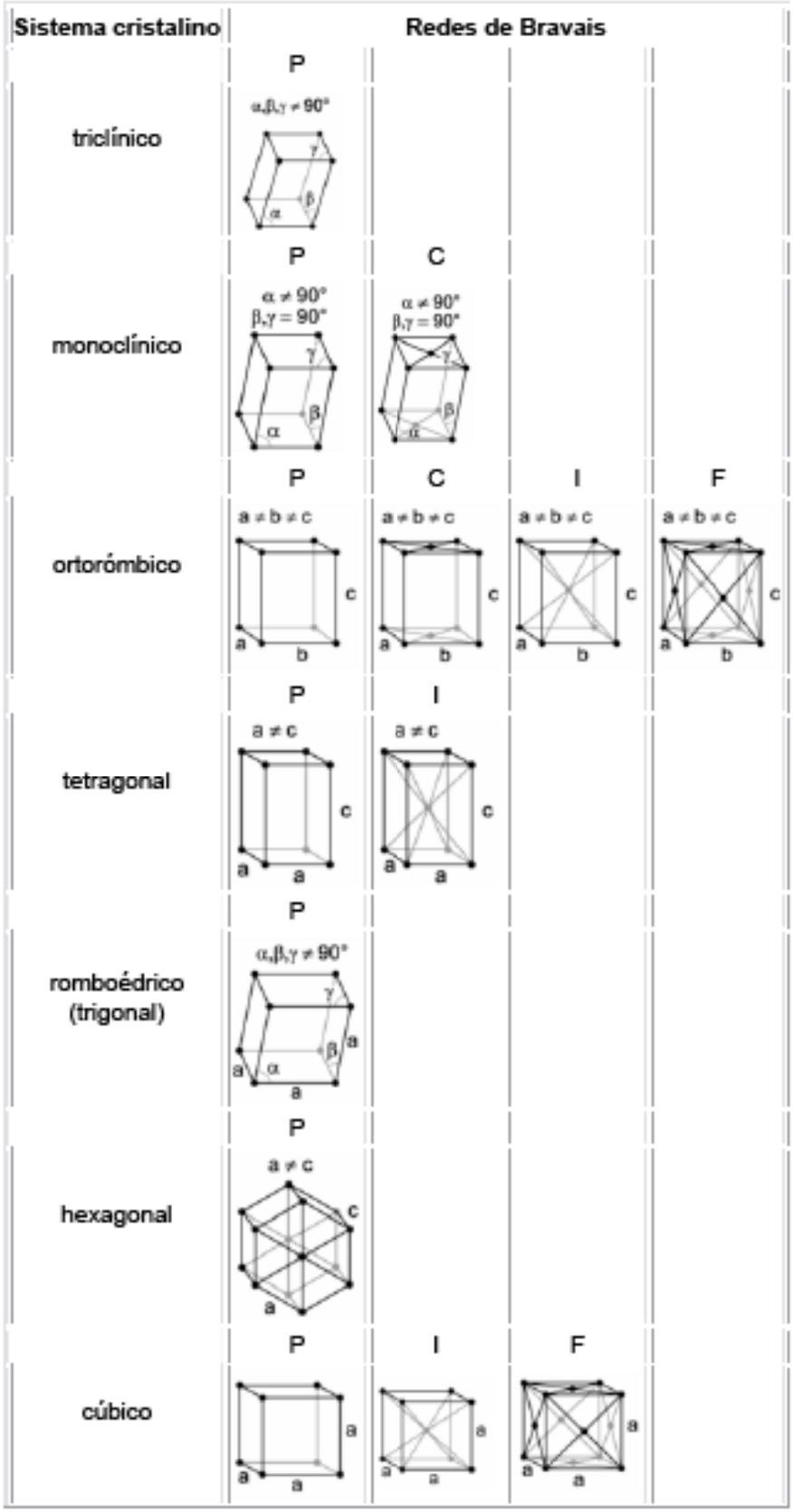


Figura 1.1.3: Las catorce redes de Bravais.

En una red cristalina se puede trazar series de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, conteniendo cada uno de ellos sucesiones lineales de planos reticulares. La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices **h, k, l,** denominados **Índices de Miller**, y se escriben entre paréntesis (**hkl**). Cada familia de planos paralelos divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes iguales; los índices de Miller se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros de los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos (*Figura 1.1.4*). La distancia d entre dos planos consecutivos de una misma familia se denomina **distancia interplanar** o simplemente **espaciado** ($\mathbf{d_{hkl}}$).

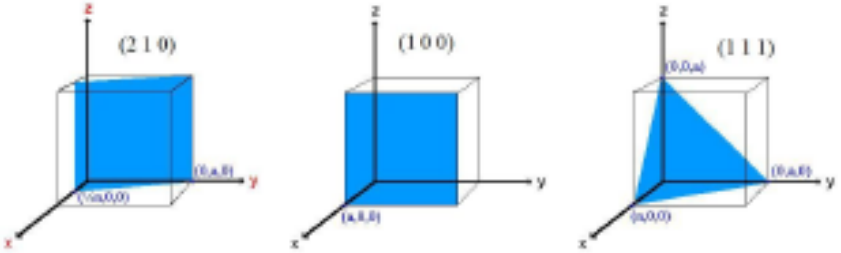


Figura 1.1.4: Determinación de los índices de Miller de un plano reticular.

1.2. BASES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DE LA DIFRACCIÓN.

Para explicar en qué consiste el fenómeno de la difracción se va a partir del comportamiento de un electrón que se encuentra en el camino de propagación de una onda de rayos X, y se irá aumentando la complejidad del problema hasta explicar como se comporta una red tridimensional frente a dicha onda.

1.2.1 Dispersión originada por un electrón

El electrón, al encontrarse en el camino de propagación de la onda de rayos X, comenzará a vibrar de forma acoplada a los cambios periódicos de la componente del campo eléctrico de dicha onda. Como el electrón está oscilando, éste se convierte en un punto emisor de ondas electromagnéticas con la misma longitud de onda y frecuencia que la onda original de rayos X (*figura 1.2.1*). Es por esta interacción por lo que se dice que el electrón es un "foco dispersor" de rayos X.

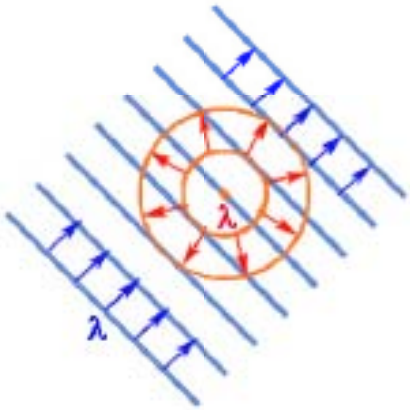


Figura 1.2.1: Dispersión originada por un electrón.

1.2.2 Dispersión originada por un átomo

Se puede considerar que un átomo está formado por un núcleo, cargado positivamente, rodeado de una nube de electrones. Estos electrones producen un efecto idéntico al descrito en el apartado anterior, aunque el efecto global es distinto, ya que la intensidad neta de la radiación dispersada depende de la dirección que se considere, tal y como muestra la *figura 1.2.2*. La intensidad irá decreciendo al aumentar el ángulo entre la radiación dispersada y la incidente.

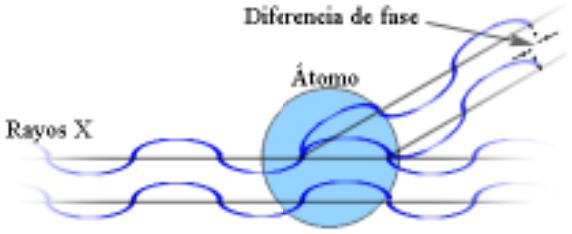


Figura 1.2.2: Dispersión originada por un átomo.

1.2.3 Dispersión originada por una red atómica monodimensional

Para una red de átomos equiespaciados monodimensional la radiación X se dispersa de forma que para cada tangente común a varios frentes de onda, se genera una nueva onda que se propaga en la dirección perpendicular a esa tangente, tal y como muestra la *figura 1.2.3*. Es a esta combinación de dispersiones individuales a lo que se le denomina difracción.

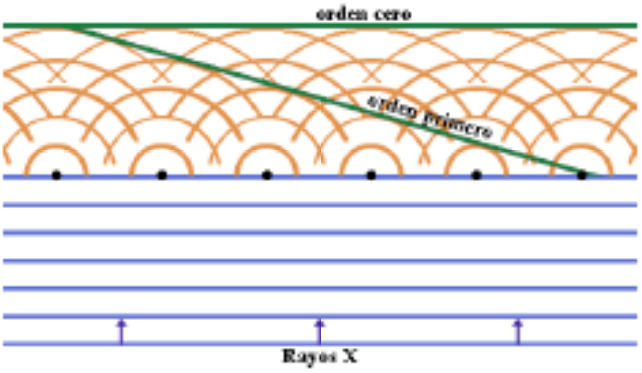


Figura 1.2.3 Dispersión originada por una red atómica monodimensional.

En la *figura 1.2.4* se observa un fenómeno de difracción procedente de los átomos **O** y **R**, o lo que es lo mismo, se produce una "dispersión cooperativa" debida al hecho de que las dos ondas emitidas se encuentran en fase.

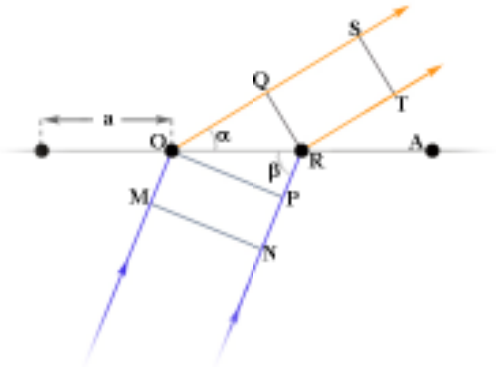


Figura 1.2.4 Dispersión cooperativa originada por dos átomos.

Al existir concordancia de fase entre las ondas emitidas se debe cumplir que, considerando los frentes de ondas **MN** y **ST**, el camino **MOQS** debe ser un número entero de longitudes de onda mayor que el camino **NPRT**. Como **MO** = **NP** y **QS** = **RT**, entonces **OQ** será **m·λ** veces más largo que **PR**.

$$OQ = PR + m \cdot \lambda \quad \Rightarrow \quad OQ - PR = m \cdot \lambda$$

Si tenemos en cuenta que:

$$\left.\begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{OQ}{a} \\ \cos\beta &= \frac{PR}{a} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \; a \cdot (\cos\alpha - \cos\beta) = m \cdot \lambda \qquad [1.2.1]$$

Con lo que se ha obtenido una condición matemática que se ha de cumplir para que se produzca difracción por una hilera de átomos separados unos de otros una distancia **a**, donde **β** y **α** son los ángulos de incidencia y emergencia, respectivamente. El número entero **m** es lo que se denomina orden de difracción.

Todas las direcciones del espacio que cumplen la ecuación [1.2.1] forman un cono de semiapertura **α**, cuyo eje es la línea que uniría todos los átomos de la red monodimensional de átomos. En la *figura 1.2.5* se muestra el conjunto de conos coaxiales que corresponden a los distintos órdenes de difracción de la red.

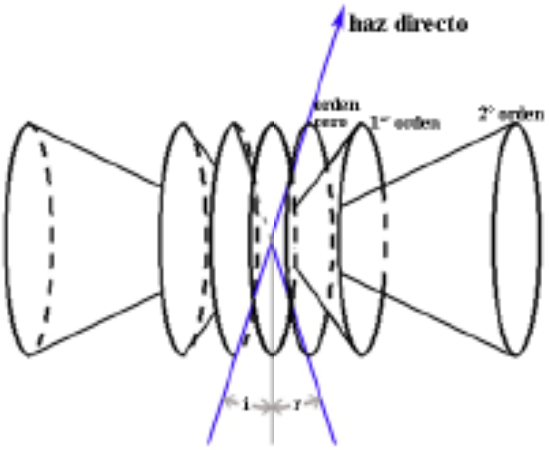


Figura 1.2.5 Conjunto de conos coaxiales de difracción.

1.2.4 Dispersión originada por una red atómica bi- o tridimensional

Se va a comentar la dispersión originada por una red bidimensional de átomos, definida por las translaciones **a** y **b** y el ángulo γ (tal y como se ha visto en el apartado 1.1 de esta memoria). En la *figura 1.2.6* se observa como el lugar geométrico de los haces difractados por la línea **OA** corresponde a un cono coaxial con dicha línea. De igual forma los haces difractados por la línea **OB** forman otro cono coaxial con esta línea.

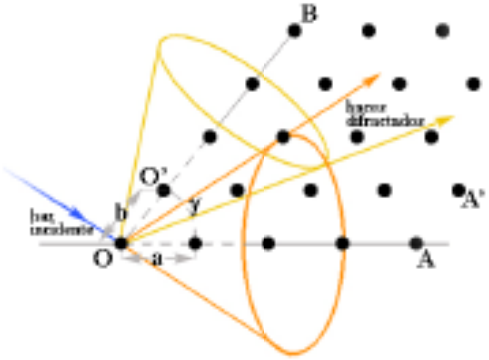


Figura 1.2.6 Conos de orden m y n coaxiales de difracción para una red bidimensional.

Las direcciones a lo largo de las que los átomos de las filas **OA** y **OB** difractan en fase, serán aquellas en las que ambos conos intersecten. Si se considera dos nuevas direcciones **O'A'** y **O'B** hallaremos dos conos similares a los de la *figura 1.2.6*, cuyas líneas de intersección serán paralelas a las anteriores.

Por analogía al caso monodimensional se puede concluir que para cada una de las direcciones **OA** y **OB** se debe cumplir la ecuación [1.2.1], por lo tanto tendríamos:

$$\begin{aligned} a\cdot(\cos\alpha_1-\cos\beta_1)&=m\cdot\lambda \\ b\cdot(\cos\alpha_2-\cos\beta_2)&=n\cdot\lambda \end{aligned} \qquad [1.2.2]$$

Generalizando para el caso tridimensional se tendría un conjunto de tres ecuaciones que reciben el nombre de "ecuaciones de Laue":

$$\begin{aligned} a\cdot(\cos\alpha_1-\cos\beta_1)&=m\cdot\lambda \\ b\cdot(\cos\alpha_2-\cos\beta_2)&=n\cdot\lambda \\ c\cdot(\cos\alpha_3-\cos\beta_3)&=p\cdot\lambda \end{aligned} \qquad [1.2.3]$$

2.5 Ley de Bragg

Bragg demostró que las condiciones matemáticas de las ecuaciones de Laue se pueden expresar en términos geométricos mediante la reflexión cooperativa procedente de los distintos planos reticulares de la red atómica.

Para deducir geométricamente esta condición de reflexión cooperativa supondremos una red bidimensional, dentro de la cual nos fijaremos en un par de líneas reticulares paralelas separadas una distancia **d**, tal y como se observa en la *figura 1.2.7*.

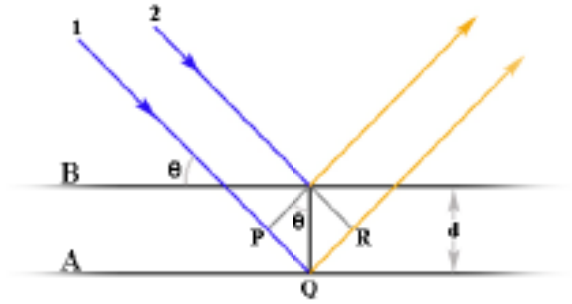


Figura 1.2.7 Deducción geométrica de la ley de Bragg.

Si se supone ahora un haz de rayos X que incide sobre el retículo atómico formando un ángulo **θ**, de forma que el rayo **1** se "refleja" en el plano **A** y el rayo **2** lo hace en el plano **B**, si ambas "reflexiones" son cooperativas entonces se producirá difracción, y por tanto la diferencia de camino recorrido por el rayo **1** será un número entero de veces la longitud de onda de la radiación.

$$PQ + QR = n \cdot \lambda$$

pero como **PQ = QR = d · senθ** entonces:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda \qquad [1.2.4]$$

Esta ecuación recibe el nombre de "ley de Bragg". De esta ecuación se puede obtener para unas condiciones experimentales dadas, por ejemplo la longitud de onda y el ángulo de incidencia de la radiación, un conjunto de soluciones de distancias interplanares que se corresponderán con los distintos ordenes de difracción **n = 1, 2, 3…** También se deduce de esta ecuación que el orden máximo será $n_{max} = \frac{2 \cdot d}{\lambda}$

2.6 Difracción originada por un cristal

Hasta ahora sólo se ha estudiado las condiciones que se tienen que cumplir para que se produzca difracción para el caso de redes monoatómicas. Se va a estudiar ahora qué ocurre si tenemos una red real o estructura cristalina, para ello se va a suponer una red biatómica como la que muestra la *figura 1.2.8a*. Cada tipo de átomos, negros y blancos, define un retículo que se puede dibujar tal y como representa la *figura 1.2.8b*, de forma que lo que se tiene son dos retículos idénticos desplazados uno del otro.

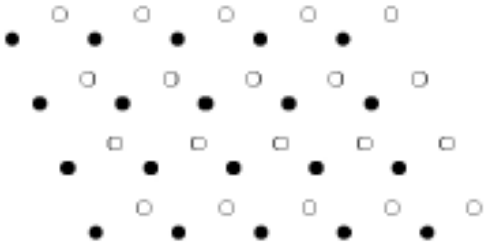


Figura 1.2.8a Red biatómica bidimensional.

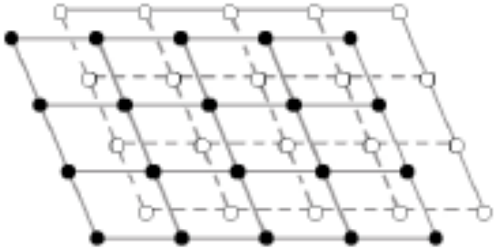


Figura 1.2.8b Retículos desplazados bidimensionales.

Por tanto se puede descomponer cualquier retículo en redes monoatómicas simples, para las que la difracción se producirá de forma simultanea y cumpliéndose para cada una de ellas la ley de Bragg. En la *figura 1.2.9* se observa el hecho de que las reflexiones creadas por los planos que contienen los átomos blancos (líneas discontinuas) deben de estar en fase, para de esta forma cumplir la ley de Bragg, análogamente para los átomos negros (líneas continuas). Sin embargo las "reflexiones" de ambas redes no están en fase entre sí, este desfase se puede calcularse a partir de la separación existente entre los planos **P** y **P'**, tomando la distancia **d** como una diferencia de fase de 360º.

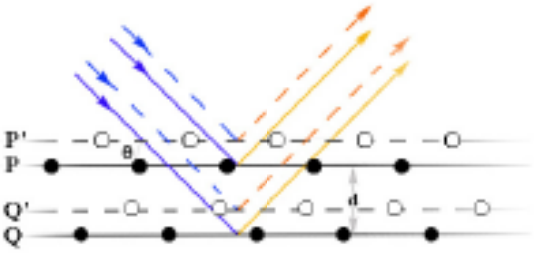


Figura 1.2.9 Difracción originada por una red biatómica.

El desfase entre las reflexiones de ambas redes lo calcularemos a partir de la expresión:

$$\delta = 2 \cdot \pi \cdot [h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z] \text{ radianes} \qquad [1.2.5]$$

Por tanto, la estructura cristalina difracta los rayos X a los mismos ángulos de Bragg que lo haría una red monoatómica de dimensiones idénticas, sin embargo la intensidad de la difracción depende de los desfases que existen entre las distintas redes monoatómicas en las que se puede descomponer la red real.

2.7 Factor de estructura

La potencia de dispersión de un átomo es directamente proporcional al número de electrones de éste. Sin embargo debido a que las distancias entre electrones son del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X, se crea un debilitamiento de la dispersión resultante conforme aumenta el ángulo de dispersión.

Las funciones de potencial dispersor electrónico reciben el nombre de factores de dispersión atómicos, se denominan con la letra **f** y están tabulados. La forma de estas funciones se muestra en la *figura 1.2.10*.

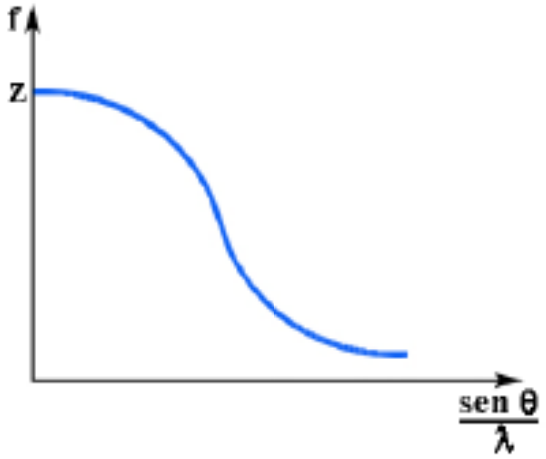


Figura 1.2.10 Función factor de dispersión atómico.

La intensidad de los picos de difracción variará según las distintas capacidades de dispersión de los átomos que constituyen la base que están situadas en las distintas posiciones de la celda unidad. La intensidad es la suma de las dispersiones ocasionadas por todos los átomos, con un factor de corrección debido a las diferentes interferencias de fase para una posición dada. Desde el punto de vista matemático, los factores de

dispersión atómicos se suman entre sí vectorialmente dando lugar a lo que se conoce como factor de estructura **F**.

$$\vec{F} = \sum_i \vec{f}_i$$

$$|\vec{F}| = \left(\left[\sum_i f_i \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot [h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i]) \right]^2 + \left[\sum_i f_i \cdot \mathrm{sen}(2 \cdot \pi \cdot [h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i]) \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}} \qquad [1.2.6]$$

Como se puede observar el factor de estructura se puede definir como la resultante de **i** ondas dispersadas en la dirección [h k l] por los **i** átomos que forman la celda unidad.

Cuando se cumple la condición de difracción la intensidad de difracción es proporcional al cuadrado del modulo del factor de estructura, según la expresión [1.2.7].

$$I_{hkl} = k \cdot \left[\sum_j \vec{f}_j \cdot \exp(i \cdot 2 \cdot \pi \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)) \right]^2 \qquad [1.2.7]$$

1. 3. ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE DRX.

Se pueden utilizar distintas técnicas y equipos para realizar análisis por DRX. En la *tabla 1.3.1* se recoge sólo los tres métodos básicos que condicionan la difracción de rayos X en las sustancias cristalinas.

CLASE DE RADIACIÓN (λ)	CARACTERÍSTICA DE LA MUESTRA (ESTACIONARIA / MÓVIL)	NOMBRE DE LA TÉCNICA
Policromática	Monocristal estacionario	Laue
Monocromática	Monocristal móvil (Con movimiento de rotación total o parcial, o de precesión. Película fotográfica o contador, estacionaria o móvil)	Cristal giratorio Cristal oscilatorio Weissenberg Buerger-precesión Difractómetro de monocristales
Monocromática	Polvo policristalino (existen todas las posibles orientaciones en los cristalitos de forma simultanea)	Cámara de polvo Difractómetro de polvo

Tabla 1.3.1: Resumen de métodos generales de difracción de rayos X.

De todas las técnicas citadas en la tabla 1.3.1 el utilizado para la cuantificación de fases cristalinas en arcillas es el método de polvo cristalino (*De Saja, 1978*). Esta técnica se basa en dos condiciones básicas: el empleo de una radiación monocromática y una muestra constituida por pequeños cristalitos desorientados unos respecto de otros.

Existen dos métodos de obtención del diagrama de difracción obtenido por esta técnica: mediante una película fotográfica (Cámara de Debye- Scherrer) o mediante el registro gráfico del haz difractado (difractograma) recogido por detectores (Difractómetro de polvo). En un difractograma cada uno de los picos representa la suma de las intensidades del haz difractado para un ángulo concreto (*figura 1.3.1*).

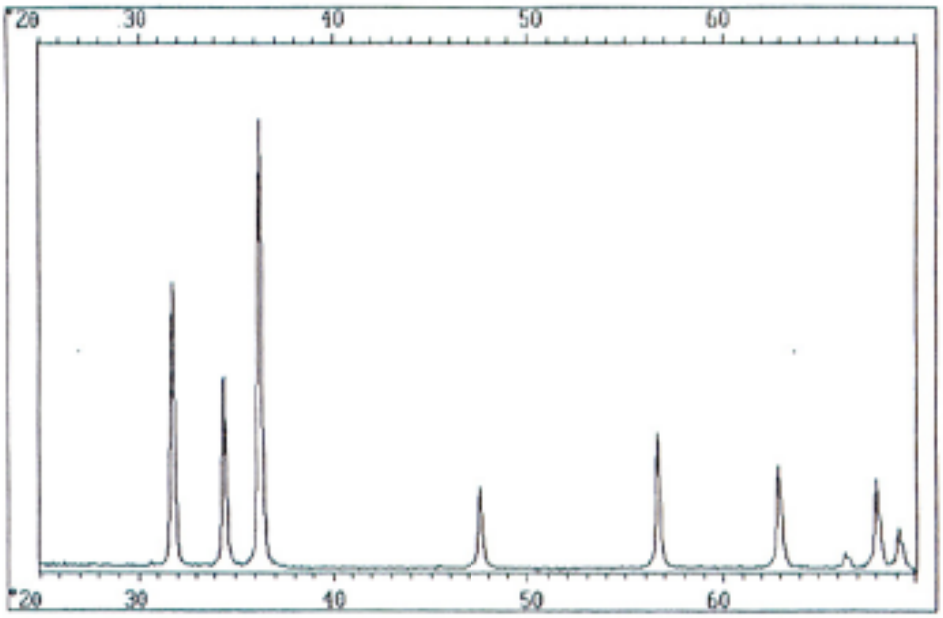


Figura 1.3.1: Difractograma de una muestra de zincita obtenido con un difractómetro de rayos X.

Para la intensidad de una determinada reflexión de una muestra pura, se tiene la siguiente expresión (ecuación 1.3.1):

$$I_i = |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot \left[\frac{1+\cos^2 2\theta}{\text{sen}^2\theta \cdot \cos\theta}\right] \cdot A \cdot T \qquad [1.3.1]$$

donde $|F_{hkl}|$ es el factor de estructura descrito en el apartado 2.7, **p** es el factor de multiplicidad, **A** el factor de absorción, **T** el factor de temperatura y donde el factor de Lorentz-polarización viene dado por $[(1 + \cos^2 2\theta)/ (\text{sen}^2\theta \cos\theta)]$. A continuación se explican brevemente cada uno de estos factores:

Factor de Lorentz-polarización

El factor de Lorentz es geométrico y depende del tiempo durante el que una determinada familia de planos, girando a una velocidad angular constante, "refleja" los rayos X. Este factor depende de tras parámetros para muestras en polvo:

• El tiempo durante el cual los puntos de la red reciproca cumplen la condición de difracción, que aporta un factor **cosec2θ.**

• Variación del número de cristalitos orientados para producir la "reflexión", que es proporcional a **cosθ.**

• Dispersión del haz difractado capaz de registrar el detector, ya que la intensidad se reduce a un factor **cosec2θ**.

El factor de polarización depende del ángulo de dispersión, ya que, aunque la radiación característica en un tubo de rayos X no es polarizada, ésta se polariza después de la dispersión. Este factor de polarización viene dado por un factor **$(1+\cos^2 2\theta)/2$**.

Por lo que el factor de Lorentz-polarización viene dado por:

$$L_P = \operatorname{cosec}^2 2\theta \cdot \cos\theta \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} = \frac{2}{\operatorname{sen}^2\theta \cdot \cos\theta} \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\operatorname{sen}^2\theta \cdot \cos\theta}$$

Factor de multiplicidad

Este factor se introduce porque en un cristal cualquier plano (hkl) contribuye, en general, a la formación de una sola "reflexión" (método de polvo) aumentando proporcionalmente la intensidad de la misma. Por esta razón, la intensidad total aparece reforzada por un factor equivalente al número de planos que contribuyen a la formación del pico.

Factor de temperatura

El efecto de la temperatura implica la vibración de los átomos en torno al nodo reticular que les correspondería en el caso de tratarse de un cristal ideal. Como resultado de la agitación térmica puede suponerse que los planos cristalinos no son geométricamente perfectos, y no satisfacen con exactitud las condiciones ópticas que para la reflexión impone la ley de Bragg. Las ondas "reflejadas" en una serie sucesiva de planos paralelos, no estarán completamente en fase, por lo que la intensidad resultante será inferior a la que teóricamente podría calcularse.

Además existen diversos factores experimentales (tamaño de partícula, homogeneidad de la muestra, sustituciones isomórficas, "cristalinidad", orientación preferente, portamuestras), que influyen en la reproducibilidad de las medidas.

1.3.1 Factores que influyen en la reproducibilidad de la cuantificación

Entre estos factores hay que tener en cuenta aquellos que dependen de la naturaleza de las fases analizadas, de la preparación de las muestras e instrumentales.

Dificultades dependientes de la naturaleza de las fases analíticas

En el método de polvo cristalino habrá dificultades entre las fases presentes si hay diferencias en tamaño de partícula, coeficiente de absorción, sustituciones isomórficas o grado de orden estructural (*Bish & Post., 1989*).

Las sustituciones isomórficas consisten en la sustitución de iones o átomos de un determinado elemento por los de otro, sin que cambie la estructura. Si la sustitución alcanza valores elevados y los factores de dispersión de los nuevos iones o átomos son muy diferentes se producen variaciones en la intensidad difractada.

El grado de orden estructural o "cristalinidad" se ve afectada por relaciones estructurales de orden-desorden, distorsiones de la estructura y amorfizaciones. A medida que los cristales se alejan del modelo ideal disminuye su capacidad difractora. Este efecto es conocido con el nombre genérico de extinción.

El tamaño de partícula también tiene influencia sobre otros factores que afectan a la intensidad de la radiación difractada como: microabsorción, extinción, orientación preferente, amorfización y ensanchamiento de los picos. Es necesario que exista un número suficiente de cristalitos (lo cual hace que el tamaño de estos tenga que ser bastante pequeño dado el volumen de la muestra) para que el cono de difracción sea continuo.

El intenso proceso de molienda a que se someten las muestras para alcanzar un tamaño fino puede afectar seriamente a las fases, alterando su naturaleza y amorfizándolas. Es aconsejable realizar la molienda en el seno de un fluido (agua, etanol, hexano).

En la *figura 1.3.1* se observa la influencia del tamaño de partícula en el ruido de fondo del diagrama de difracción

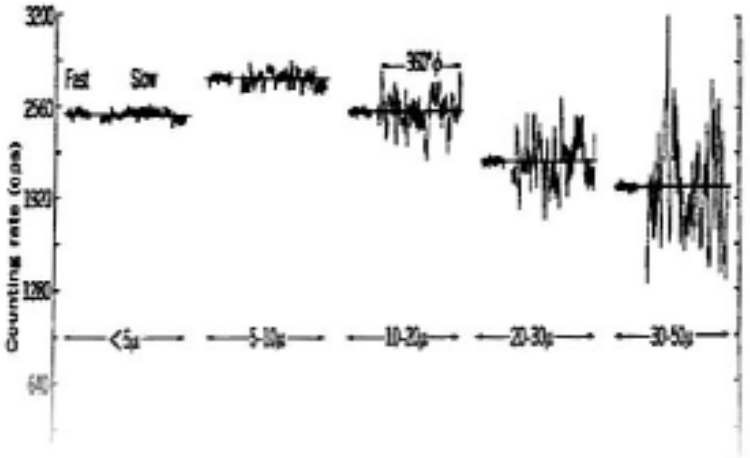


Figura 1.3.1: Influencia del tamaño de partícula en el ruido de fondo del diagrama de difracción.

Dificultades dependientes de la preparación de la muestra

La preparación y montaje de las muestras implica una serie de manipulaciones que pueden afectar también a la intensidad de la difracción. Es muy importante que la muestra sea homogénea y representativa. Así mismo es necesario evitar la orientación preferente de los cristales, lo cual puede minimizarse con una selección de portamuestras adecuado y con la reducción del tamaño de partícula.

1.3.2 Métodos tradicionales

Estos métodos son los más idóneos para calcular concentraciones de fases en arcillas. Se caracterizan por la necesidad de utilizar patrones, ya sean internos o externos, para poder calcular rectas de calibrado que relacionan la intensidad de los picos con las concentraciones de las distintas fases.

Método general (Klug & Alexander, 1948)

Se necesita conocer el coeficiente de absorción másico, o μ_m, de cada fase, que se puede calcular u obtener empíricamente. En las rectas de calibrado se asume que μ_m es constante, lo cual limita el uso de este método para muestras cuyas fases

constituyentes son de la misma (o muy parecidas) naturaleza química, o bien en aquellas en la que exista una matriz de una determinada fase y muy pequeñas cantidades de otras fases ($\mu_m \approx \mu_{matriz}$). De la ecuación [1.3.2] se puede obtener una nueva expresión que relaciona la concentración de la fase i con la intensidad de uno de los picos:

$$I_i = \frac{K_i' \cdot C_i}{\mu_m} \qquad [1.3.2]$$

Donde C_i: concentración del componente i, K_i': cte que depende del difractómetro y del componente i, μ_m: coeficiente de absorción másico de la mezcla

$$C_i = K_i \cdot \mu_m \cdot I_i \qquad [1.3.3]$$

Para calcular $\mathbf{K_i}$, es decir la constante de calibración para la fase i, mediremos la fase pura:

$$C_i(0) = 1 = K_i \cdot \mu_m \cdot I_i(0) \Rightarrow K_i = \frac{1}{\mu_m \cdot I_i(0)} \qquad [1.3.4]$$

Sustituyendo en la ecuación [1.3.3] y teniendo en cuenta que hemos considerado el coeficiente másico de absorción constante se obtiene la ecuación reducida para relacionar la concentración de la fase i con la intensidad de uno de sus picos de difracción:

$$C_i = \frac{I_i}{I_i(0)} \qquad [1.3.5]$$

En la *figura 1.3.3* se puede observar como varía la relación entre las intensidades relativas entre I/I_o y la concentración de la fase j, según $\mu_m \approx \mu_{matriz}$ (línea azul), $\mu_m \approx 0{,}1 \cdot \mu_{matriz}$ (línea verde) o $\mu_m \approx 10 \cdot \mu_{matriz}$ (línea roja).

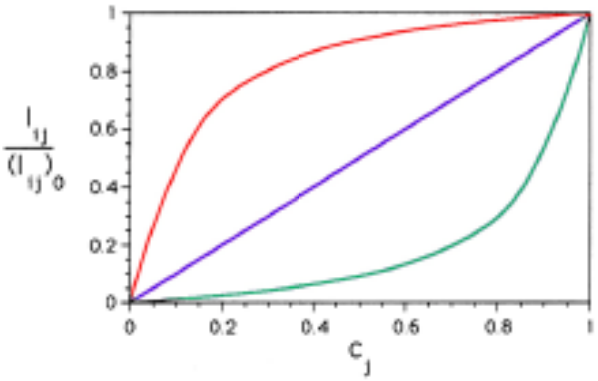


Figura 1.3.2: Intensidad relativa frente a concentración para distintos μ_m.

Este resultado de la ecuación [1.3.5] se podría mejorar realizando la medida de patrones que contengan diferentes concentraciones de la fase i y representando concentración frente a intensidad de pico. En este caso deberíamos sustituir $[I_i(0)]^{-1}$ por la pendiente de la recta de regresión.

Método del estándar interno

En este método la muestra a analizar se dopa con una cantidad conocida de un material de referencia extraño a la muestra, que se denomina estándar interno, para poder cuantificar las concentraciones de las fases cristalinas que constituyen la muestra tendremos que obtener la recta de calibrado de cada fase **i**, por lo que se realiza medidas de una serie de patrones artificiales que contengan distintas proporciones de dicha fase, y a los que también se les ha añadido la misma proporción de estándar interno que posteriormente se le añadirá a la muestra a analizar. Luego entonces la proporción de la fase **i** en cada patrón vendrá dada por:

$$C'_i = C_i \cdot (1 - C_s) \qquad [1.3.6]$$

Donde **Cs** es la concentración del estándar interno y **Ci** sería la concentración de la fase **i** sin dopar. Si esta fase y el estándar interno tienen al menos un pico de difracción que no se solapen podremos expresar las intensidades de uno de los picos de la fase **i** y del estándar interno según la ecuación [1.3.1] como:

$$I_i = \frac{K_i \cdot C_i (1 - C_s)}{\mu_m} \qquad Is = \frac{K_s \cdot C_s}{\mu_m} \qquad [1.3.7]$$

El cociente entre estas dos concentraciones es independiente de la absorción de la muestra, con lo que tendríamos la siguiente expresión:

$$S_{is} = \frac{I_i}{Is} = \frac{K_i}{K_s} \cdot \frac{C_i\,(1-C_s)}{C_s} = K_{is} \cdot \frac{C_i\,(1-C_s)}{C_s} \qquad [1.3.8]$$

De donde obtenemos una relación linear entre la concentración de la fase **i** y la intensidad relativa de uno de sus picos de difracción:

$$C_i = \frac{1}{K_{is}} \cdot \frac{C_s}{1-C_s} \cdot S_{is} = C_i = \alpha_i \cdot S_{is} \qquad [1.3.9]$$

Esta ecuación constituye la ecuación fundamental del método del estándar interno, de ella se puede extraer una característica fundamental de este método y es el hecho de que la cuantificación de cada fase de una muestra es independiente del resto de fases que componen dicha muestra.

La constante de calibración α_i se puede obtener, según la bibliografía, llevando a cabo medidas de mezclas de dos fases y fases puras dopadas con el estándar interno y representando concentración de la fase **i** frente a la intensidad relativa de uno sus picos (no solapados), la pendiente de la recta de mejor ajuste sería α_i. Debido al error experimental, y para considerar el fondo del difractograma, es recomendable utilizar la forma general de la recta de mejor ajuste, es decir:

$$C_i = \alpha_i \cdot S_{is} + \beta_i \qquad [1.3.10]$$

Método de intensidades de referencia (RIR)

En este método, al igual que en el anterior, se evita la medida del coeficiente de absorción másico. Consiste en obtener la intensidad relativa de el pico más intenso de una fase **i** de la muestra a analizar con respecto al más intenso de un estándar externo, normalmente se utiliza el corindón, de forma análoga al caso del método del estándar interno a partir de la ecuación [1.3.1] podemos obtener la relación de intensidades entre los dos picos para el caso de una mezcla de relación en peso 1:1:

$$(RIR)_i = \frac{I_i}{I_C} = \frac{K_i}{K_C} \qquad [1.3.11]$$

Donde el subíndice **c** se refiere al estándar externo, es decir, al corindón. Aunque el **RIR** se define como la relación entre en la altura máxima de los picos más intensos de la fase a cuantificar y el del corindón, en la actualidad se suele tomar la relación existente entre las intensidades integradas de dichos pico, es decir, la relación de áreas.

Estos **RIR**s están definidos para una geometría Bragg-Brentano con una rendija de divergencia constante y para la radiación K_α del cobre, aunque también se pueden obtener de forma empírica, realizando medidas de mezclas en polvo de la fase a analizar y el corindón y realizando la media de los **RIR** obtenidos a partir de una ecuación más general que la [1.3.10], en la que la relación de concentraciones no tiene que ser 1:1 y los picos no tienen por que ser los más intensos de cada fase:

$$(RIR)_i = \frac{C_c}{C_i} \cdot \frac{a_c}{a_i} \cdot \frac{I_i'}{I_c'} \qquad [1.3.12]$$

Donde $\mathbf{I_i'}$ y $\mathbf{I_c'}$ son las intensidades de picos y $\mathbf{a_i}$ y $\mathbf{a_c}$ son las intensidades relativas de los mismos picos.

Martín Pozas (1971) y *Chung (1974)* demostraron que no es necesario utilizar las intensidades de referencia referidas al corindón sino que los valores de $(RIR)_i$ pueden derivarse a través de un procedimiento simultáneo, en el que no es necesario añadir a la mezcla problema una porción del material de referencia, sin embargo sí es necesario analizar todos los componentes, y el resultado es una consecuencia de recalcular todas las concentraciones al 100%.

$$C_i = \frac{(RIR)_i \cdot I_i}{\sum_{j=1}^{N} \frac{I_j}{(RIR)_j}} \qquad [1.3.13]$$

1.3.3 Métodos no tradicionales

En este tipo de métodos de cuantificación no es necesario el uso de patrones, ya que se basa en el ajuste del difractograma experimental a uno teórico construido mediante distintos parámetros. Normalmente, debido a la gran cantidad de cálculos, estos métodos suelen estar implementados en una aplicación informática. Al igual que en el caso anterior, vamos a comentar en que consiste algunos de los métodos no tradicionales más comunes.

Métodos basados en el ajuste de todas las reflexiones del diagrama (Rietveld)

En el método Rietveld los parámetros de ajuste son instrumentales y estructurales, es decir es necesario conocer perfectamente la geometría del difractómetro y todo lo relacionado con la estructura de las fases presentes. Por tanto, el modelo calculado consta de tres partes:

- Modelo cristalográfico: tamaño y simetría de la celda unidad, posiciones atómicas, factores de desplazamiento atómico y factor de ocupación de los sitios cristalográficos.
- Modelo instrumental: describe la óptica y configuración del difractómetro.
- Modelo del perfil: forma del pico, entre los que se encuentran las concentraciones de las distintas fases.

Por esto para poder emplear este método se necesita realizar un análisis cualitativo previo, con el que identificaremos todas las fases presentes y podremos introducir datos estructurales de dichas fases. En el método Rietveld podemos relacionar la intensidad de una reflexión con la concentración mediante la ecuación [1.3.1] obteniendo μ_m y K_i por ajuste, con lo que podemos obtener las concentraciones de las fases. Sin embargo debido al desorden estructural de las arcillas este método es bastante complicado de usar para la cuantificación este tipo de fases.

Métodos basados en la simulación de difractogramas de estándares

Rockjock es un programa, basado en EXCEL, que se utiliza para determinar las concentraciones mineralógicas de muestras en polvo por comparación de las áreas de los picos de difracción de las fases individuales que forman la mezcla con respecto a la

de un estándar interno, aunque también permite la cuantificación sin tener que añadir dicho estándar interno.

El programa ajusta automáticamente la suma de concentraciones de los patrones de los minerales puros (o patrones) a la muestra que se quiere medir variando la cantidad de cada uno de estos patrones usando una función (***solver***) de EXCEL para minimizar la diferencia entre el difractograma calculado y el medido. Es entonces cuando se calcula el área total de los picos de cada fase que son comparados con los del estándar interno, con lo que ya se puede calcular los porcentajes en peso de las fases presentes. Los resultados son presentados como una lista de minerales con su porcentaje de peso correspondiente. En cierta medida, la calidad del análisis puede ser comprobada porque cada mineral es analizado por separado, y, por lo tanto, la suma del análisis debería acercarse al cien por ciento.

Fullpat es otro programa que utiliza el motor de EXCEL para cuantificar fases de muestras en polvo, en él se utiliza un algoritmo de mínimos cuadrados para mejorar el ajuste del difractograma de los patrones al de la muestra medida, minimizando de esta forma la intervención del usuario. Para cuantificar una vez ajustado el difractograma calculado al medido Fullpat hace uso del método de las intensidades de referencias, siendo el corindón el estándar externo.

La diferencia con otros programas del estilo, como Rockjock, radica en el hecho de que utiliza todo el difractograma incluido el fondo, y no sólo los picos más intensos de cada fase. De esta forma se puede obtener información importante sobre la composición de la muestra y los efectos de matriz, así como un análisis explícito de fases amorfas.

2. OBJETIVOS

El presente proyecto tiene como objetivo fundamental desarrollar una metodología para la cuantificación de los minerales habituales presentes en los caolines: caolinita, micas, cuarzo y feldespatos. Debido a la variedad de grado de orden estructural de los filosilicatos no es posible utilizar el método Rietveld para su cuantificación por lo que se ha desarrollado una metodología basada en rectas de calibrado obtenidas a partir del método del estándar interno. Con objeto de facilitar la cuantificación se ha creado una aplicación informática. Este proyecto tiene los siguientes objetivos:

• Comprobación de la validez del método del estándar interno de cuantificación de fases cristalinas en arcillas mediante Difracción de Rayos X, y en concreto su aplicación al caolín.

• Desarrollo de una nueva aplicación informática, capaz de analizar los datos de un difractograma y emitir un informe con la cuantificación de las fases cristalinas presentes.

• Demostrar la validez del método y el buen funcionamiento de la aplicación mediante la comparación con los resultados obtenidos por otras técnicas.

Se ha desarrollado a su vez un "Procedimiento Normalizado de Trabajo" con objeto de la implantación de la metodología desarrollada en un laboratorio de Rayos X, para lo que se tomará como ejemplo el servicio de Rayos X del C.I.T.I.U.S.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES UTILIZADOS.

El caolín comercial es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo del caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada. Los minerales del caolín son: caolinita, nacrita y dickita, tres politipos del $Si_4O_{10}Al_4(OH)_8$, y halloysita $Si_4O_{10}Al_4(OH)_8 \cdot 4H_20$. De ellos el más frecuente en los yacimientos de caolín, con mucha diferencia, es la caolinita.

Otros minerales de la arcilla que pueden encontrarse en el caolín son: illita, esmectitas, clorita, vermiculita, óxidos e hidróxidos de hierro (maghemita, goethita, hematites); otros filosilicatos como biotita y moscovita, otros silicatos como cuarzo, ortosa, plagioclasas y zircón, y otros minerales como gibbsita, rutilo, calcita y pirita.

La composición química teórica de la caolinita es SiO_2: 46,59%, Al_2O_3: 39,50% y H_2O; 13,96% por tanto, todo cuanto se aparte el análisis de un caolín de esta composición teórica, se debe a impurezas, normalmente perjudiciales, excepto las de los hidróxidos de aluminio (gibbsita). Así, el cuarzo aumenta el porcentaje en SiO_2, las micas y esmectitas aumentan los porcentajes de K_2O, Na_2O, FeO y Mg_2O, los feldespatos aumentan los alcalinos, la pirita y óxidos de hierro aumentan el porcentaje de Fe_20_3, el rutilo los óxidos de titanio, etc.

Cuando un caolín se analiza por difracción de rayos X las principales fases cristalinas que se encuentran en la mayoría de ellos son caolinita, micas, feldespatos y cuarzo. Es por ello que en el presente proyecto se han creado distintas rectas de calibrado utilizando dichas fases minerales.

La caolinita, cuya fórmula química es $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, es un silicato laminar 1:1. De forma general se puede decir que su estructura está formada por una secuencia distorsionada de láminas dióctaédricas 1:1, es decir, una capa de tetraedros de sílice y una capa de octaedros de alúmina, tal y como se muestra en la *figura 3.1.1*.

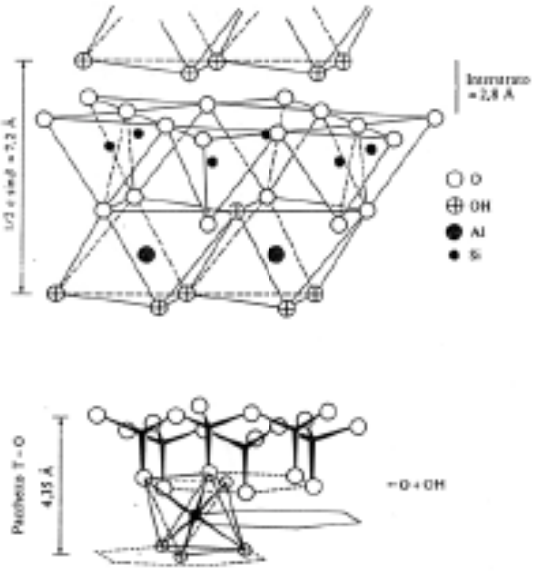


Figura 3.1.1: Estructura de la caolinita.

La moscovita, que pertenece al grupo de las micas y cuya fórmula química es $KSi_3Al_3O_{10}\cdot(OH)_2$, es un silicato laminar 2:1, tal y como se observa en la *figura 3.1.2*.

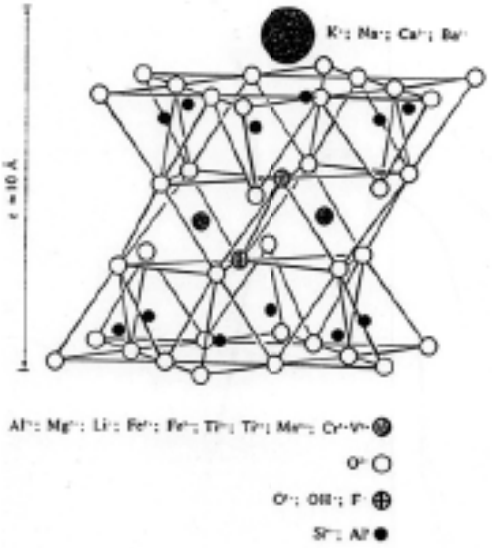


Figura 3.1.2: Estructura general de una mica.

El feldespato potásico, cuya formula química es $K(Si_3AlO_8)$, al igual que el cuarzo, con formula química es SiO_2, son tectosilicatos, es decir, sus estructuras son un armazón tridimensional de tetraedros unidos por los vértices.

Para el desarrollo de la metodología experimental se ha seleccionado el caolín de St. Austell (UK) que es un caolín que procede de la alteración hidrotermal de un granito (*Bristow, 1993*), cuya principal aplicación son las industrias de papel y cerámica.

Se ha utilizado además cuarzo y ortosa, un feldespato potásico, procedentes de la colección del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla y moscovita procedente de Vilariño (La Coruña, Galicia).

Cómo estándar interno para elaborar las rectas de calibrado se ha utilizado zincita (CAS N 1314-13-2).

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.

Las muestras se han caracterizado mediante Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X. Así mismo, se han hecho uso de otras técnicas de manera puntual y siempre para comparar los resultados obtenidos con el método del estándar interno, como son la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear y Análisis Térmico Diferencial. A continuación se describen brevemente en que consiste cada técnica y las condiciones de medida usadas con muestras muestras.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Como los fundamentos de la técnica de caracterización de DRX ya han sido explicados en el primer capítulo de esta memoria, se describirán únicamente las condiciones de trabajo utilizadas.

Los diagramas de DRX se obtuvieron con un difractómetro de polvo **θ:2θ** de la marca BRUKER (modelo D8 Advance) con anticátodo de Cu, utilizando un mocromador de grafito en el haz difractado. Las muestras fueron rodadas a 40kV y 40mA, en el rango de ángulos de 3º a 70º, con un paso de 0,02º y un tiempo de adquisición por paso de cinco segundos. Además para minimizar el efecto de la orientación preferente, la muestra estuvo girando durante el análisis. En la *figura 3.2.1* se puede observar la configuración del equipo, del tipo Bragg-Brentano.

Figura 3.2.1: Esquema de la configuración Bragg-Brentano del equipo D8I.

El análisis cualitativo de las muestras se ha realizado con el programa EVA del paquete informático DIFFRAC+, suministrado por BRUKER.

3.2.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX) (*Brouwer, 2003*)

La fluorescencia de Rayos X es una técnica analítica para la determinación de la composición química de gran variedad de materiales, sólidos o líquidos. Esta técnica no destructiva permite el análisis de la muestra en muy poco tiempo, y la precisión y sensibilidad de los resultados obtenidos es elevada, gracias a la utilización de patrones de calibración.

El fundamento de la técnica FRX radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y posibles transiciones entre ellos. En concreto, se hace incidir sobre la muestra fotones provenientes del tubo de Rayos-X. Estos fotones tienen energía suficiente como para alcanzar las capas más internas de los átomos y arrancar electrones de estas capas. El sitio que ocupaba el electrón arrancado es ocupado por otro electrón situado en capas más energéticas, por lo que se produce la emisión de un fotón "característico" del átomo irradiado y de la transición ocurrida (*figura 3.2.2*). La medida de la energía de la radiación electromagnética emitida en estas transiciones es la base de esta técnica.

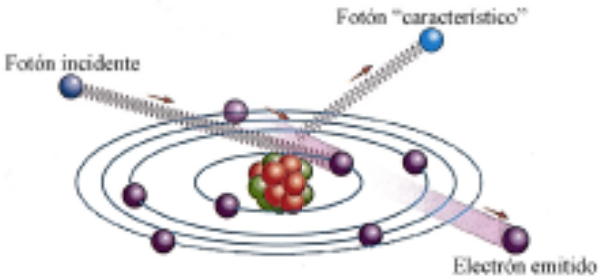


Figura 3.2.2: Esquema de la producción de radiación fluorescente característica.

Los espectros de FRX se obtuvieron con un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X marca PANALYTICAL (modelo AXIOS) de tubo de rodio, de 4 kW de potencia máxima, que presenta dos detectores, uno de centelleo y otro de flujo. Este equipo permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el oxigeno al uranio en un amplio rango de concentraciones desde componentes mayoritarios a trazas.

En la *figura 3.2.3* se puede observar un esquema interno del equipo dentro de una cámara aislada, que permite vacío o atmósfera de helio para el análisis de líquidos.

Figura 3.2.3: Esquema interno del equipo AXIOS.

En las muestras se han cuantificado los elementos mayoritarios, para lo que se diluyó 0,8 g de muestra en 7,2 g de una mezcla de meta/tetraborato de litio que actúa como fundente. A esta mezcla de muestra-fundente se le conoce con el nombre de perla. Con este tipo de análisis se obtiene la composición en peso de los óxidos de los siguientes elementos: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, y P.

3.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear es una técnica de caracterización de materiales que se basa en promover transiciones entre niveles de energía de los espines nucleares. Ello implica, de partida, que sólo núcleos con espín nuclear no nulo son susceptibles de ser utilizados en esta técnica. Para que los núcleos presenten distintos niveles de energía de espín nuclear es necesaria la existencia de un campo magnético aplicado, pues en caso contrario los estados de espín están degenerados. En general, si el espín nuclear es I, aparecen 2I+1 niveles de energía, cuya separación depende del campo magnético neto en la región del núcleo. Si bien este campo magnético en la posición del núcleo es básicamente el campo magnético aplicado, la nube electrónica en movimiento que rodea al núcleo genera una pequeña contribución al campo magnético aplicado, que se superpone con éste, dando lugar a un campo magnético efectivo en cada núcleo. La contribución de la nube electrónica tiene en general sensibilidad química y, en consecuencia, da lugar a distintos entornos. La resonancia magnética nuclear registra la respuesta que el sistema ofrece cuando regresa a un estado de equilibrio, del que ha sido desplazado previamente mediante un pulso de

radiofrecuencia. Por tanto, nos da información del entorno local del núcleo que se esté analizando.

El silicio es el componente básico de las estructura de los silicatos y puede ser medido por RMN a través del isótopo **^{29}Si**. Un pico individual de ^{29}Si en un espectro de RMN queda caracterizado por tres parámetros:

• *Desplazamiento químico*, que viene determinado por la posición de la señal en el espectro, y que nos da información acerca del entorno inmediato del núcleo de silicio.

• *Intensidad del pico ^{29}Si*, que está relacionada directamente con el número de átomos de silicio presentes.

• *Anchura de la señal*, que se ve afectada por factores instrumentales, como inhomogeneidades del campo, y por factores no instrumentales, como la presencia de impurezas paramagnéticas.

Para la caracterización de las muestras mediante RMN se usó la técnica MAS-NMR. El equipo utilizado fue un espectrómetro BRUKER (modelo DRX 400), equipado con una sonda multinuclear. Las muestras pulverulentas se empaquetaron, para la realización de las medidas, en rotores cilíndricos de 4 mm de diámetro de zirconia y se giraron a una frecuencia de 10 kHz. Los espectros RMN de ^{29}Si se adquirieron a una frecuencia de 79,49 MHz, usando valores de anchura de pulso de 2,7 μs ($\pi/2$ = 7,1 μs), y tiempos de relajación de 1200 s.

3.2.4 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) (*Bish et al. Stucki , Mumpton , 1990*)

En el análisis se monitoriza los cambios de una variable de la muestra en función de la temperatura. En el caso del ATD la variable monitorizada es la temperatura y en el caso del TG es la masa. Es una técnica con la que se puede obtener información acerca de la cinética de las reacciones de deshidratación, además de análisis cuantitativos de mezclas multicomponentes.

La curva característica de pérdida de masa presenta dos temperaturas, T_i que corresponde con el inicio del proceso de descomposición y T_f que corresponde con el final de dicho proceso. El incremento de estas temperaturas es lo que se conoce como intervalo de reacción.

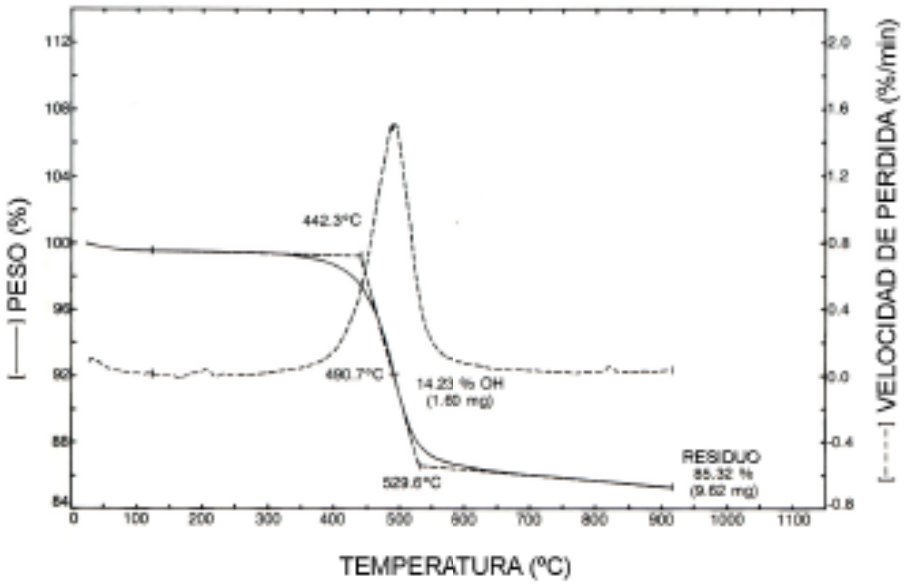


Figura 3.2.4: Curva ATD-TG de una caolinita (11,27 mg. de muestra, rampa de calentamiento de 10 °C/min).

Como se puede observar en la figura 3.2.4 al calentar la caolinita por encima de la temperatura de deshidroxilación, alrededor de los 500 °C, se produce una reacción de descomposición de la caolinita en metacaolinita y agua. Evaluando la pérdida de peso producida durante la deshidroxilación se puede estimar el porcentaje de caolinita en la muestra inicial.

La cuantificación de caolinita mediante ATD-TG se realizó en un equipo de la marca NETZSCH (modelo STA 409 PC/PG) empleándose un programa de calentamiento desde 30 °C hasta 1200 °C con una velocidad de 10 °C/min. El equipo tiene un termopar de control de Pt/Pt-Rh, pudiendo seleccionarse la atmósfera en la cámara de muestra, que para los análisis realizados ha sido de nitrógeno.

3.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES EN LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS MEDIDAS.

Como se comentó en el apartado 1.3.1 existen variables experimentales que pueden influir en la reproducibilidad de las medidas, el volumen de muestra penetrado por los rayos X, la homogeneidad y la orientación de la muestra, así como los factores dependientes de la geometría del difractómetro afectan a la reproducibilidad de las medidas, y en consecuencia a la cuantificación.

Dado que todas las medidas se han realizado en el mismo equipo de difracción la influencia de los factores dependientes de la geometría del mismo ha sido la misma en todas las muestras. Con objeto de asegurar la alineación del equipo se han realizado calibraciones periódicas del equipo con estándares tales como Ag-Behenate, corindón y grafito.

Homogeneidad de la muestra

Para poder obtener una homogeneidad mineralógica y granulométrica adecuada se molió la mezcla de muestra y estándar interno en un molino de bolas. Se añade alcohol para que la homogenización se realice en un fluido y no se produzca amorfización. Una vez evaporado el alcohol la mezcla se presenta aglomerada por lo que se pasa por un tamiz de 50 μm.

Orientación preferente

Dado que se va a trabajar con filosilicatos es difícil eliminar totalmente el efecto de las orientaciones preferenciales de los mismos, así que se evaluó la orientación de las muestras en los portamuestras disponibles, para elegir el adecuado.

Uno de los portamuestras que se utilizan en DRX es el de carga trasera, en el que la muestra se carga haciendo un pequeño montón que se aplasta con un vidrio circular que se fija posteriormente, según el esquema de la *figura 3.3.1,* de tal forma que el haz de rayos X incide sobre la superficie opuesta.

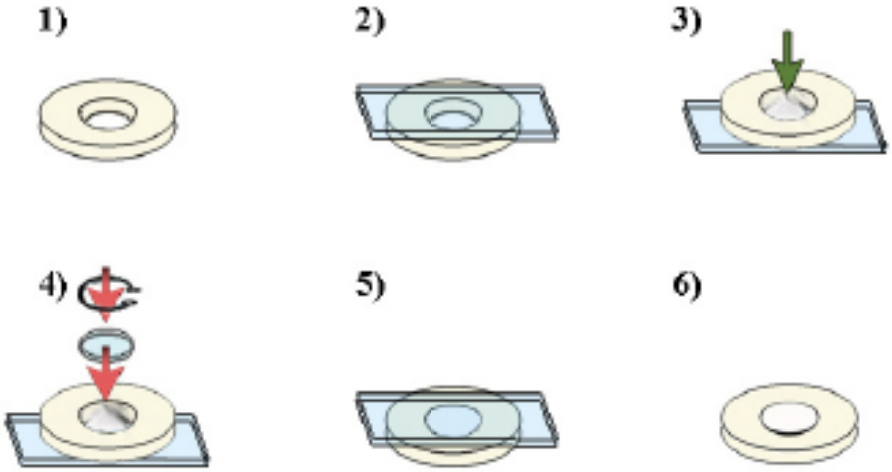


Figura 3.3.1: Esquema de montaje de una muestra en polvo en un portamuestras de carga trasera: 1) Portamuestras de carga trasera. 2) Colocación de un portaobjetos de vidrio encima. 3) Vuelta del conjunto y llenado con la muestra formando un montoncito. 4) Colocación de un vidrio circular y presionado hasta que la muestra se distribuya y colocación del sujetador del vidrio. 5) Vuelta del conjunto y retirada del portaobjetos de vidrio. 6) Muestra montada.

Sin embargo con el uso de este portamuestra no se minimiza la orientación preferente (relación de intensidades) y además presenta el problema de que la muestra puede no estar perfectamente alineada de acuerdo a la geometría del equipo (desplazamiento angular) cómo se comprueba en la *figura 3.3.2*.

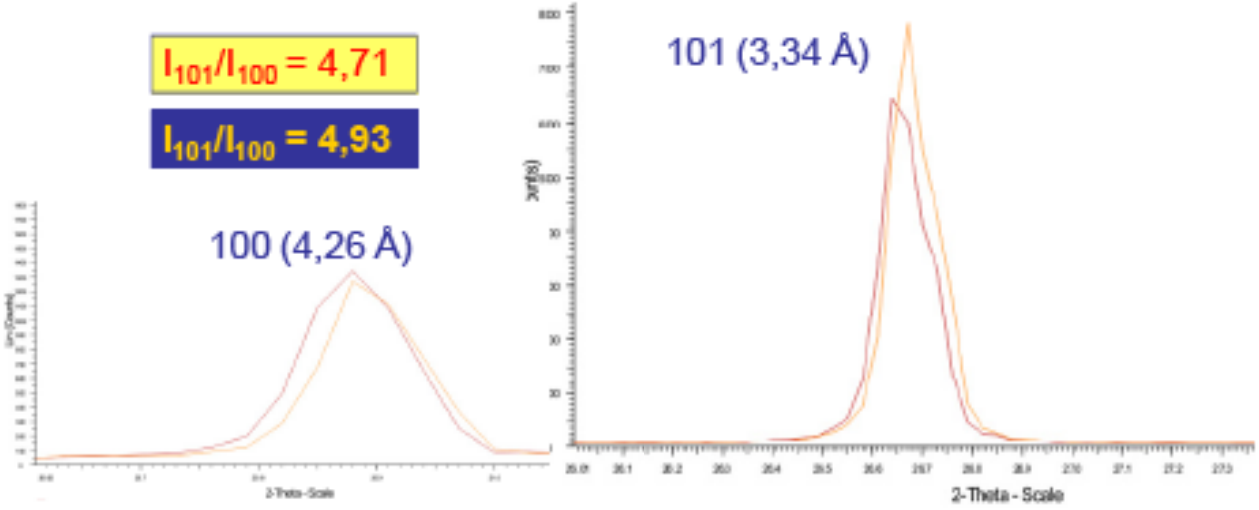


Figura 3.3.2: Influencia de la utilización de portamuestra de carga trasera en la reproducibilidad de los diagramas (reflexiones 101 y 100 del cuarzo).

Otra opción de portamuestras es utilizar uno de carga lateral (*Fiore, 2005*), en el que se va dejando caer la muestra en su interior poco a poco. Según el esquema de la *figura 3.3.3*. Según se observa en la *figura 3.3.4* está menos influenciado por las orientaciones preferentes y además no produce desplazamiento angular.

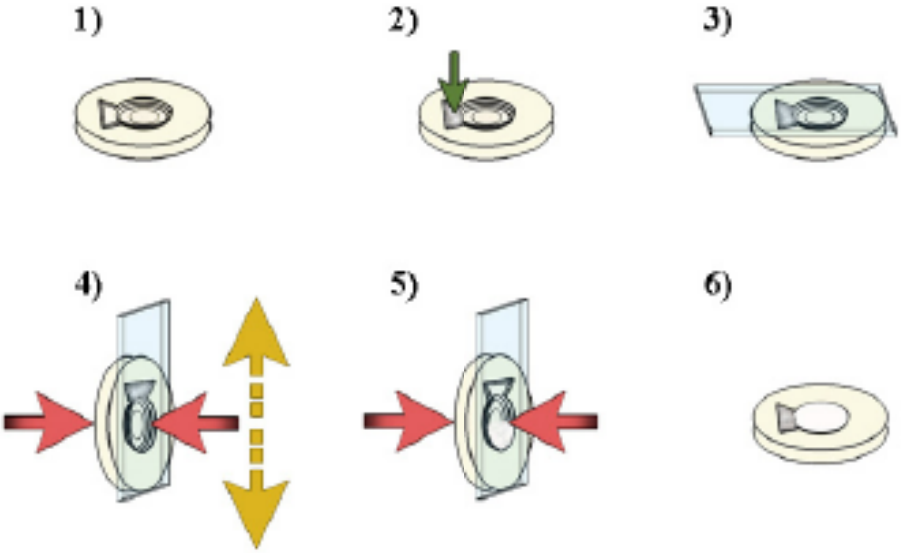


Figura 3.3.2: Esquema de montaje de una muestra en polvo en un portamuestras de carga lateral: 1) Portamuestras de carga lateral. 2) Llenado de la ventana de carga con la muestra. 3) Colocación de un portaobjetos de vidrio encima. 4) Colocación del conjunto en posición vertical, presionando sobre el vidrio y la parte trasera del porta, y golpeo del conjunto sobre una mesa o superficie plana. 5) Colocación del conjunto en posición horizontal cuando se observe que toda la muestra se ha compactado en el fondo, y retirada del portaobjetos de vidrio. 6) Repetición de los pasos del 2 al 5 hasta el montaje total de la muestra.

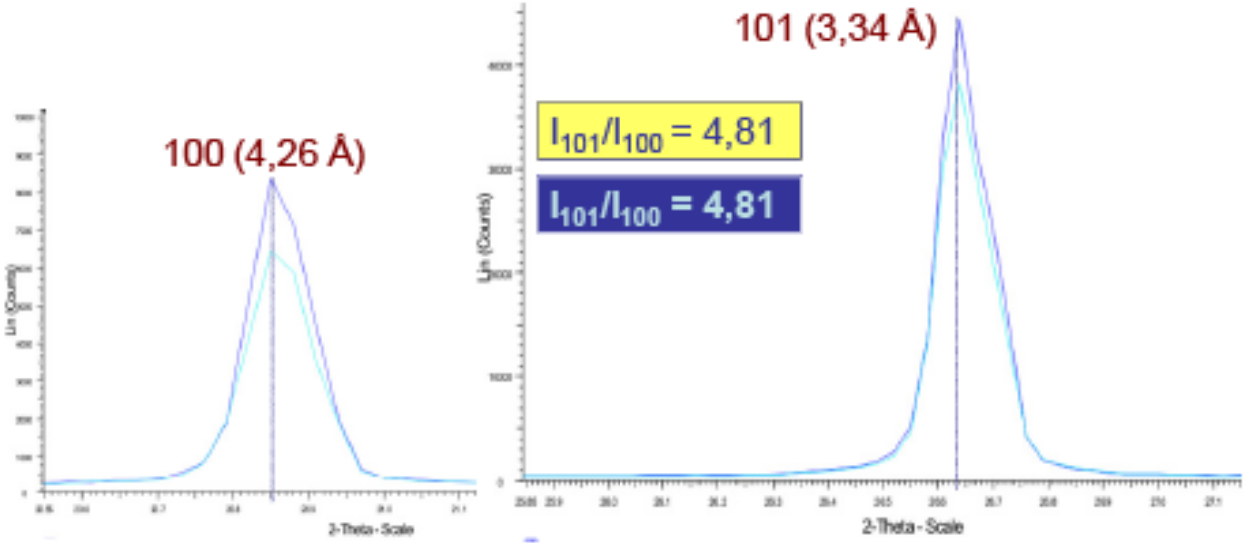


Figura 3.3.2: Influencia de la utilización de portamuestra de carga lateral en la reproducibilidad de los diagramas (reflexiones 101 y 100 del cuarzo).

3.4. ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LA REPRODUCIBILIDAD.

En este apartado se va a realizar un estudio "estadístico" de los resultados obtenidos en distintas condiciones, para comprobar que la metodología seguida no disminuye la reproducibilidad a causa de los factores descritos en el apartado 1.3.1.

Reproducibilidad del equipo

Se preparó una muestra de un patrón en un porta de carga trasera y se midió mediante DRX en las mismas condiciones diez veces. Si los resultados para una determinada reflexión son similares se puede decir que el equipo está bien calibrado. Los resultados obtenidos para este experimento se encuentran en la *tabla 3.4.1*.

Nº DE REPETICIÓN	INTENSIDAD (CUENTAS)
1	869
2	937
3	904
4	953
5	886
6	940
7	956
8	918
9	932
10	898

Tabla 3.4.1: Resultados de rodar el mismo porta de carga trasera diez veces.

El valor medio y la raíz de la dispersión cuadrática media para estimar el error relativo cometido son:

$$<I>=\frac{\sum_{i=1}^{10} I_i}{10}=\frac{9193}{10}\approx 919 \text{ cuentas}$$

$$<I^2>=\frac{\sum_{i=1}^{10} I_i^2}{10}=\frac{8458839}{10}\approx 845884 \text{ cuentas}$$

$$\sigma=\sqrt{<I^2>-<I>^2}=\sqrt{845884-845112}=\sqrt{771}\approx 28 \text{ cuentas}$$

El error cometido vendrá dado por la relación entre la raíz de la dispersión y el valor medio:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{<I>} = \frac{28}{919} \approx 0{,}03 \quad \Rightarrow \text{error del } 3\%$$

A vista del error obtenido se puede asegurar que el equipo está bien calibrado, por lo que no será uno de los factores más importantes que influirán en el método de cuantificación.

Reproducibilidad de los resultados utilizando carga trasera

En el apartado 1.3.1 se señalaba que la utilización de los portamuestra de carga trasera no disminuye el efecto producido por la orientación preferente, y por tanto la reproducibilidad de las medidas disminuye. Este hecho se puede probar montando diez portas distintos con la misma muestra y rodándolos en las mismas condiciones. Los resultados obtenidos para un pico de difracción dado están en la *tabla 3.4.2*.

Nº DE REPETICIÓN	INTENSIDAD (CUENTAS)
1	869
2	1088
3	1138
4	1182
5	979
6	1501
7	1408
8	1235
9	957
10	1185

Tabla 3.4.2: Resultados de rodar diez portas de carga trasera distintos.

Calculamos el valor medio y la raíz de la dispersión cuadrática media para estimar el error relativo cometido:

$$<I> = \frac{\sum_{i=1}^{10} I_i}{10} = \frac{11542}{10} \approx 1154 \text{ cuentas}$$

$$< I^2 >= \frac{\sum_{i=1}^{10} I_i^2}{10} = \frac{13670278}{10} \approx 1367028 \text{ cuentas}$$

$$\sigma = \sqrt{< I^2 > - < I >^2} = \sqrt{1367028 - 1332178} = \sqrt{34850} \approx 187 \text{ cuentas}$$

El error cometido vendrá dado por la relación entre la raíz de la dispersión y el valor medio:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{< I >} = \frac{187}{1154} \approx 0{,}16 \quad \Rightarrow \text{error del } 16\%$$

A la vista del resultado obtenido se comprueba que al utilizar los portas de carga trasera la variabilidad en la intensidad de pico es muy elevada, y por tanto se disminuye la reproducibilidad del método.

Reproducibilidad de los resultados utilizando carga lateral

Según se indicó en el apartado 3.3, el empleo de este portamuestras minimiza la orientación preferente, para comprobar la reproducibilidad del empleo de este portamuestras se repitió de nuevo el experimento anterior, pero con muestra montada en carga lateral. Los resultados obtenidos para dos reflexiones del estándar están en la *tabla 3.4.3*.

Nº DE REPETICIÓN	INTENSIDAD (I≈500 ctas)	INTENSIDAD (I≈12000 ctas)
1	516	12092
2	471	11963
3	449	11874
4	476	11611
5	498	11927
6	501	12580
7	477	12231
8	499	12424
9	509	12409
10	463	12035

Tabla 3.4.3: Resultados de rodar diez portas de carga lateral distintos.

Se vuelve a calcular en este caso el valor medio y la raíz de la dispersión cuadrática media:

$$<I>=\frac{\sum_{i=1}^{10} I_i}{10}=\frac{4859}{10}\approx 486 \text{ cuentas}$$

$$<I^2>=\frac{\sum_{i=1}^{10} I_i^2}{10}=\frac{2365259}{10}\approx 236526 \text{ cuentas}$$

$$\sigma=\sqrt{<I^2>-<I>^2}=\sqrt{236526-236196}=\sqrt{330}\approx 18 \text{ cuentas}$$

El error cometido vendrá dado por:

$$\varepsilon=\frac{\sigma}{<I>}=\frac{18}{486}\approx 0{,}04 \quad \Rightarrow \text{error del } 4\%$$

La reproducibilidad de la medida es mayor al montar la muestra en un porta de carga lateral, que uno de carga trasera. Este resultado se mejora al aumentar la intensidad del pico de difracción, lo que se consigue aumentado el voltaje/amperaje y/o el tiempo de paso, para el pico de unas 12000 cuentas se obtiene un error del 2%.

$$<I>=\frac{\sum_{i=1}^{10} I_i}{10}=\frac{121146}{10}\approx 12115 \text{ cuentas}$$

$$<I^2>=\frac{\sum_{i=1}^{10} I_i^2}{10}=\frac{1468424402}{10}\approx 146842440 \text{ cuentas}$$

$$\sigma=\sqrt{<I^2>-<I>^2}=\sqrt{146842440-146773225}=\sqrt{69215}\approx 263 \text{ cuentas}$$

$$\varepsilon=\frac{\sigma}{<I>}=\frac{263}{12115}\approx 0{,}02 \quad \Rightarrow \text{error del } 2\%$$

3.5. ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE RECTAS DE CALIBRADO.

3.5.1 Preparación de los patrones

Las mezclas se preparan con 2,4 g de muestra y 0,6 g de estándar interno (zincita), siendo estos componentes pesados en una balanza de precisión. Cuando cada una de las fases puras, necesarias para fabricar el patrón, se han mezclado, se añade alcohol y se homogeniza en un molino de bolas. Al terminar la homogenización se deja que el alcohol se evapore, siendo la muestra seca y tamizada la mezcla patrón final. En la *tabla 3.5.1* están las distintas proporciones de fases que constituirán nuestros patrones.

K	M	Q	F	NOMBRE DEL PATRÓN	Nº FASES
100	0	0	0	K100	1
0	100	0	0	M100	1
0	0	100	0	Q100	1
0	0	0	100	F100	1
90	10	0	0	K90-M10	2
90	0	10	0	K90-Q10	2
90	0	0	10	K90-F10	2
50	50	0	0	K50-M50	2
50	0	50	0	K50-Q50	2
50	0	0	50	K50-F50	2
10	90	0	0	K10-M90	2
10	0	90	0	K10-Q90	2
10	0	0	90	K10-F90	2
50	30	20	0	K50-Q20-M30	3
50	30	0	20	K50-F20-M30	3
50	20	30	0	K50-Q30-M20	3
50	20	00	30	K50-F30-F20	3
50	0	30	20	K50-Q30-F20	3
50	0	20	30	K50-Q20-F30	3

Tabla 3.5.1: Tabla de proporciones (%) de fases en la mezcla de 2,4 g. de muestra para la fabricación de los patrones. (K= Caolinita; M= Moscovita; Q = Cuarzo; F= Feldespato potásico)

También se preparó una serie de mezclas cuatrifásicas, a las que en adelante se llamaran monitores, que se utilizarán para la posterior validación del método propuesto. En la *tabla 3.5.2* están las proporciones de las fases que constituirán nuestros monitores.

K	M	Q	F	NOMBRE DEL MONITOR	Nº FASES
10	10	60	20	M-UK-1	4
10	30	30	30	M-UK-2	4
10	40	30	20	M-UK-3	4
10	20	50	20	M-UK-4	4
40	10	15	35	M-UK-5	4

Tabla 3.5.2: Tabla de proporciones (%) de fases en la mezcla de 2,4 g. de muestra para la fabricación de los monitores. (K= Caolinita; M= Mica; Q = Cuarzo; F= Feldespato)

3.5.2 Obtención de las rectas de calibrado

Una vez que se han rodado los patrones y se obtienen los difractogramas, se procede a localizar el pico de cada fase **i** que se va a utilizar para calcular la recta de calibrado, en principio y siempre y cuando no exista solapamiento, será la "reflexión" más intensa. Se calcula la intensidad relativa S_{is} de estos picos con respecto al de la zincita (estándar interno) y la recta de calibrado para la fase **i** se obtiene representando la concentración de la fase **i** frente a S_{is} de los distintos patrones y ajustando a una recta la nube de puntos obtenida.

Tal y como se ha comentado, se puede producir solapamientos entre picos de distintas fases. Un caso particular lo constituye el cuarzo ante la presencia de mica. Ya que en este caso se produce un solapamiento del pico más intenso del cuarzo, que corresponde con la "reflexión" 101 (3,34Å ≈26,8º º2θ), con la "reflexión" 006 (3,36Å ≈26,8º º2θ) de la moscovita, tal y como se muestra en la *figura 3.5.1*. En esta figura se observa que concentraciones de moscovita de aproximadamente el 30%, pueden afectar a la obtención del pico más intenso del cuarzo, ya que la subida del pico de la moscovita se solapa con la bajada del pico del cuarzo, y este solapamiento parcial está dentro del rango de búsqueda de la intensidad máxima del pico de cuarzo (26,66º ± 0,10º º2θ), delimitado en la figura por la zona gris.

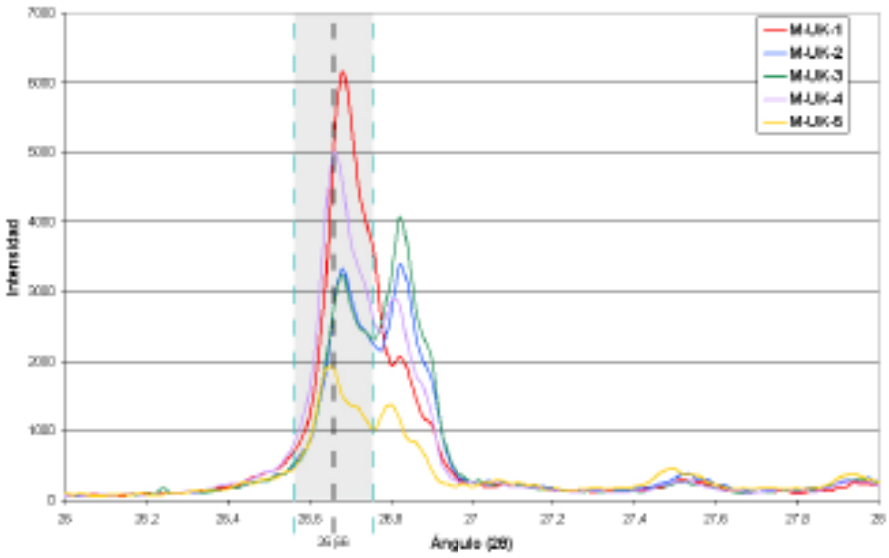


Figura 3.5.1: Pico 101 del cuarzo y 006 de la mica para los distintos monitores.

Para solventar este hecho se podría reducir el rango de búsqueda, sin embargo esta solución no sería útil en el caso de que existiese una concentración alta de mica y baja de cuarzo, ya que el efecto del solapamiento sería mayor. En la *figura 3.5.2* se muestra qué ocurriría para el caso de una mezcla 40% de mica y 10% de cuarzo.

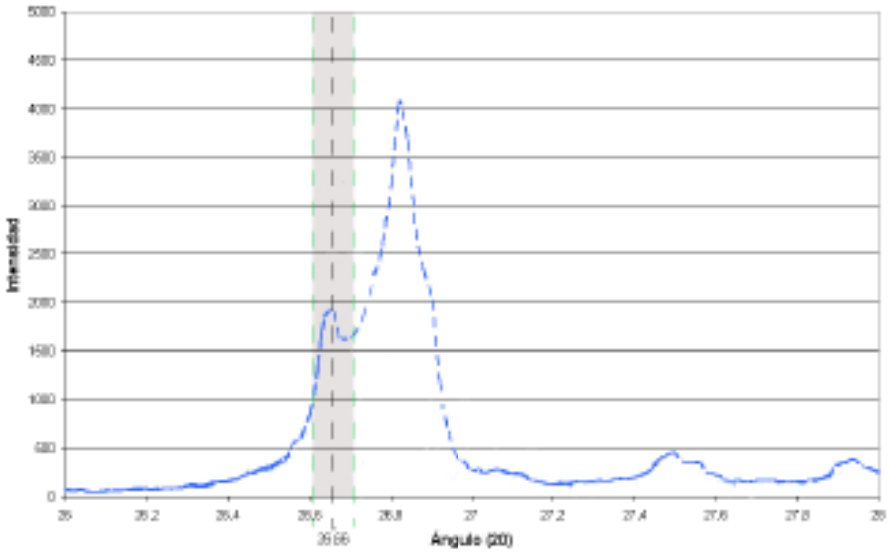


Figura 3.5.2: Pico del cuarzo [101] y de la mica [006] para una mezcla del 10% y 40% respectivamente.

Como se puede apreciar la solución de reducir el rango de búsqueda no parece la más adecuada, ya que en el caso en que hubiera un poco más de mica no habría forma de distinguir el pico de cuarzo.

Por lo que se ha optado por realizar una recta de calibrado extra para el cuarzo, teniendo en cuenta la "reflexión" 100 (4,21Å ≈20,8° °2θ) del cuarzo, que no solapa con ninguna otro pico de las fases cristalinas utilizadas como estándares. Esta recta de calibrado, a la que se denomina CUARZO*, se utiliza en el caso en el que la concentración de mica supere el 20%.

3.6. DESARROLLO DE LA APLICACIÓN INFORMÁTICA Q-CLAY.

Una vez que se han calculado el conjunto de rectas de calibrado se tendrían que buscar con ayuda de un programa, por ejemplo EVA, las intensidades de los picos de difracción de cada una de las fases a cuantificar y realizar cálculos que, si bien no son complicados, pueden resultar tediosos.

Por esta razón se ha decidido diseñar una aplicación informática en C++, a la que hemos llamado Q-CLAY, capaz de:

- Leer el difractograma generado por el software propio del difractograma, siempre que lo hayamos convertido previamente de .raw a .txt.
- Buscar un pico determinado para cada fase y obtener su intensidad, incluido el de un estándar interno determinado (en nuestro caso la zincita).
- Calcular las concentraciones de cada una de las fases cristalinas y normalizar estos resultados al 100%.
- Generar un informe en .txt que incluye la intensidad de la reflexión utilizada para cuantificar, el ángulo (2θ) en el que se encontraba su centroide, la concentración calculada y la normalizada y el nombre de la fase.

El programa consta de un ejecutable y dos librerías externas, una de ellas contiene los parámetros de las rectas de calibrado para cada fase, y la otra contiene el ángulo donde debería encontrarse el pico de difracción para cada una de las fases y un rango de variación independiente para cada una de ellas.

Aunque el código del programa íntegro se encuentra en el *ANEXO I*, a continuación se presentará el código fuente de la función principal o ***main*** del programa y se explicará qué hacen cada una de las funciones a las que llama.

```
int main (void)
{
        FASES misfases[6];
        RESULTADOS result[6];
        DIFRACTOGRAMA miespectro[3350];
        char fichero[80];

        printf("Nombre del archivo: ");
        scanf("%s",fichero);
```

```
        if(carga_fases(misfases)==1)
        {
                printf("\nError al cargar la libreria de fases\n");
                return 1;
        }
        if(carga_calibracion(misfases)==1)
        {
                printf("\nError al cargar la calibracion\n");
                return 1;
        }
        if(carga_difractograma(miespectro,fichero)!=0)
        {
                printf("\nError al cargar el difractograma\n");
                return 1;
        }
        busca_picos(result,misfases,miespectro);
        calcula_concentraciones(result,misfases);
        if(escribe_informe(result,misfases,fichero)!=0)
        {
                printf("\nError al crear el informe\n");
                return 1;
        }

        return 0;
}
```

En el programa se utilizan tres estructuras ***FASES***, ***RESULTADOS***, y ***DIFRACTOGRAMA***, en la primera el programa abre las librerías a las que se hacía alusión anteriormente y guarda su información en esta estructura, en la segunda se guardan los distintos resultados que el programa va calculando, y en la tercera de las estructuras el programa abre el archivo donde se guardan los datos de ángulo e intensidad del difractograma obtenido y los almacena en ella.

Después se pide el nombre del archivo que queremos abrir, este fichero tiene que encontrarse en la misma carpeta que el programa. Antes de abrir el .txt que contiene el difractograma se llama a la función ***carga_fases*** que abre la librería *FASES* y vuelca la siguiente información: índice localizador, nombre de la fase, ángulo 2θ en el que se encuentra el pico de difracción y el intervalo en el que se tiene que mover para localizarlo en el difractograma. Después se llama a la función ***carga_calibracion*** que abre la librería *CALIBRACION* y vuelca la información siguiente: índice localizador, nombre de la fase, pendiente de la recta de calibrado y ordenada en el origen de dicha recta.

El programa ya tendría la información que necesita para cuantificar, y ya sólo le faltaría copiar el difractograma en memoria para trabajar con él, esto lo hace la función ***carga_difractograma***. Una vez guardado en memoria el programa llama a ***busca_picos***

que se encarga de buscar el pico concreto que hemos utilizado para realizar la calibración y guarda su posición exacta y su intensidad relativa a la del pico del estándar interno en la estructura ***RESULTADOS***.

Como ya se ha calculado la intensidad relativa de cada fase, sólo falta llamar a la función ***calcula_concentraciones*** que utiliza los parámetros de la recta de calibrado almacenados en la estructura ***FASES*** y calcula la proporción en peso existente en la muestra de cada una de las fases y guardarla en ***RESULTADOS***, así como el valor normalizado.

En este punto el programa llama a la función ***escribe_informe*** que crea un archivo que se llama "Informe del archivo *nombre del archivo*" y donde se encontrarán los siguientes datos: intensidad del pico y ángulo en el que se encuentra, concentración calculada, concentración normalizada (sólo si la suma de las concentraciones calculadas se encuentra entre 75 y 125) y nombre de la fase.

Hay que destacar que por limitaciones del método en el informe no se distingue un valor concreto cuando la concentración se encuentra entre dos y cinco por ciento y aparecerá "**< 5**". Así mismo cuando la concentración se encuentre por debajo de dos por ciento en el informe aparecerá "**< 2**", este dato lo único que nos indica es que posiblemente exista una traza de esa fase. La abreviatura "N.D." significa que el programa no ha podido detectar el pico de esa fase en concreto.

3.7. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.

La validación se realizó de dos formas distintas:

• Comparación de resultados obtenidos para los monitores preparados, con sus concentraciones conocidas.

• Comparación del análisis químico obtenido a partir del análisis cuantitativo mediante DRX, con el obtenido mediante FRX de una serie de rocas caoliníferas.

Además se realizó la comparación de las concentraciones obtenidas con el método del estándar interno para el mismo conjunto de rocas caoliníferas, con las obtenidas mediante distintas técnicas: el método del estándar externo, ATD y RMN.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Los patrones que se han utilizado para la elaboración de las rectas de calibrado se han analizado mediante FRX. La composición química de elementos mayoritarios se encuentra en la *tabla 4.1.1*:

MUESTRA	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.C.	TOTAL
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CUARZO	97,66	1,11	0,02	N.D.	0,01	0,07	0,37	0,36	N.D.	0,02	0,22	99,86
FELDESPATO	65,52	18,05	0,04	N.D.	0,06	0,28	3,57	10,33	0,01	0,12	1,69	99,68
MOSCOVITA	45,55	36,13	1,44	0,02	0,37	0,05	0,84	10,00	N.D.	0,02	5,44	99,87
CAOLINITA	47,97	36,37	0,73	0,01	0,41	0,11	0,10	1,99	N.D.	0,12	12,03	99,89

Tabla 4.1.1: Composición química de las muestras patrones (P.C. = Perdida por Calcinación, N.D. = no detectado).

También se analizó la zincita (estándar interno) por FRX siendo de una pureza del 99,98% en óxido de zinc.

Se ha caracterizado la mineralogía de los patrones, mezclados con el estándar interno en proporción 80:20, mediante análisis cualitativos de DRX (*Figuras 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3,* y *4.1.4*).

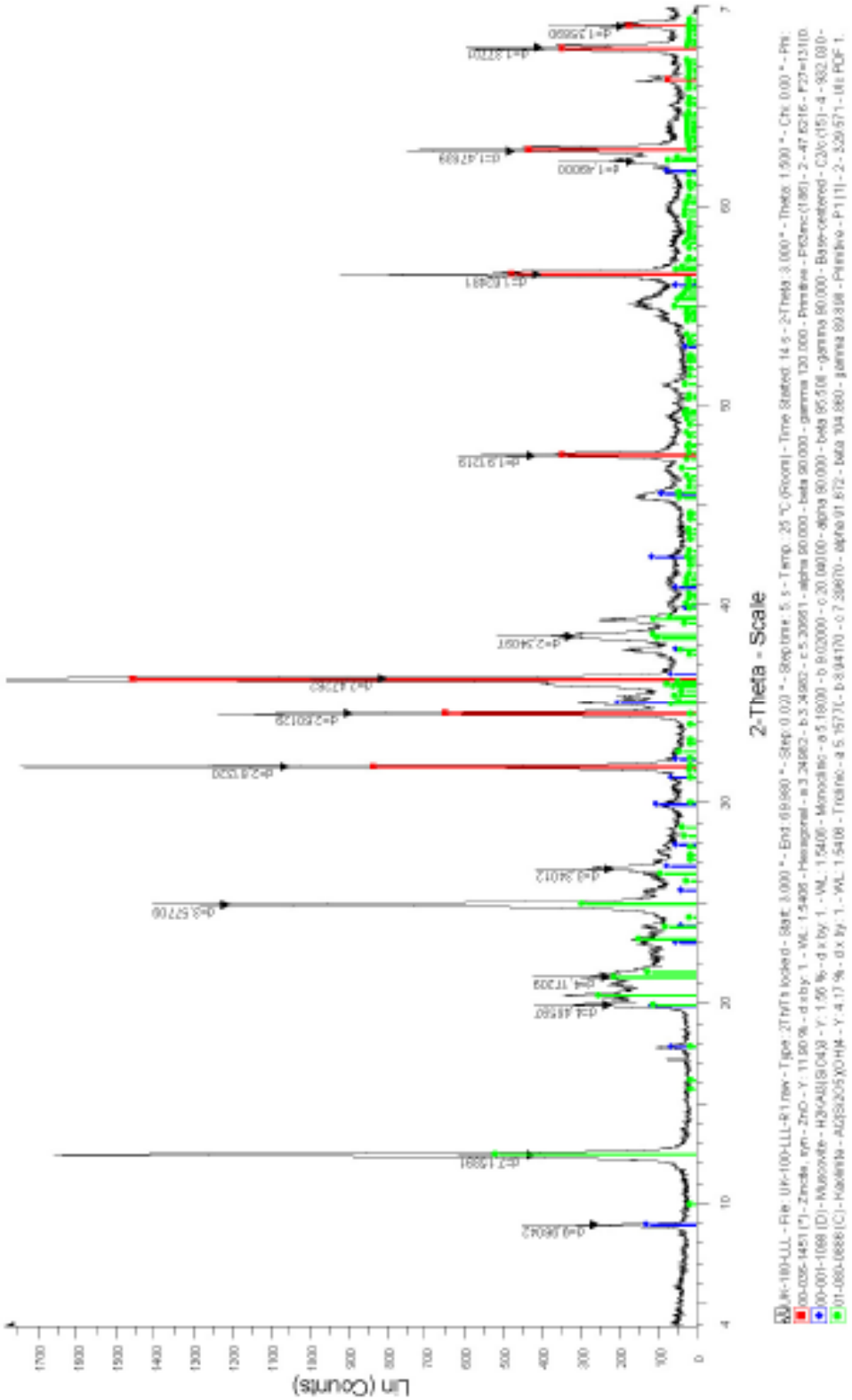


Figura 4.1.1: Difractograma de la mezcla caolinita-zincita.

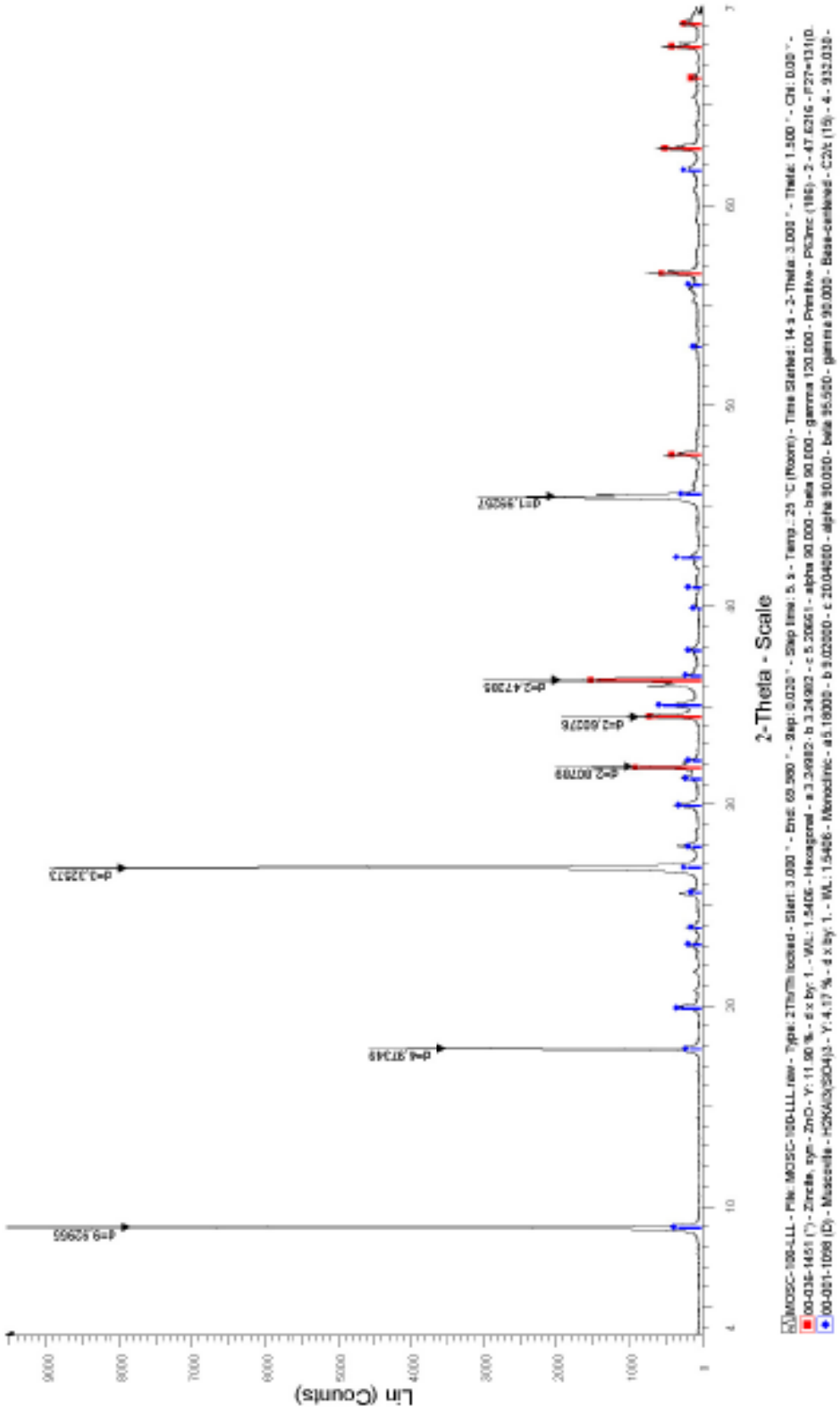


Figura 4.1.2: Difractograma de la mezcla moscovita-zincita.

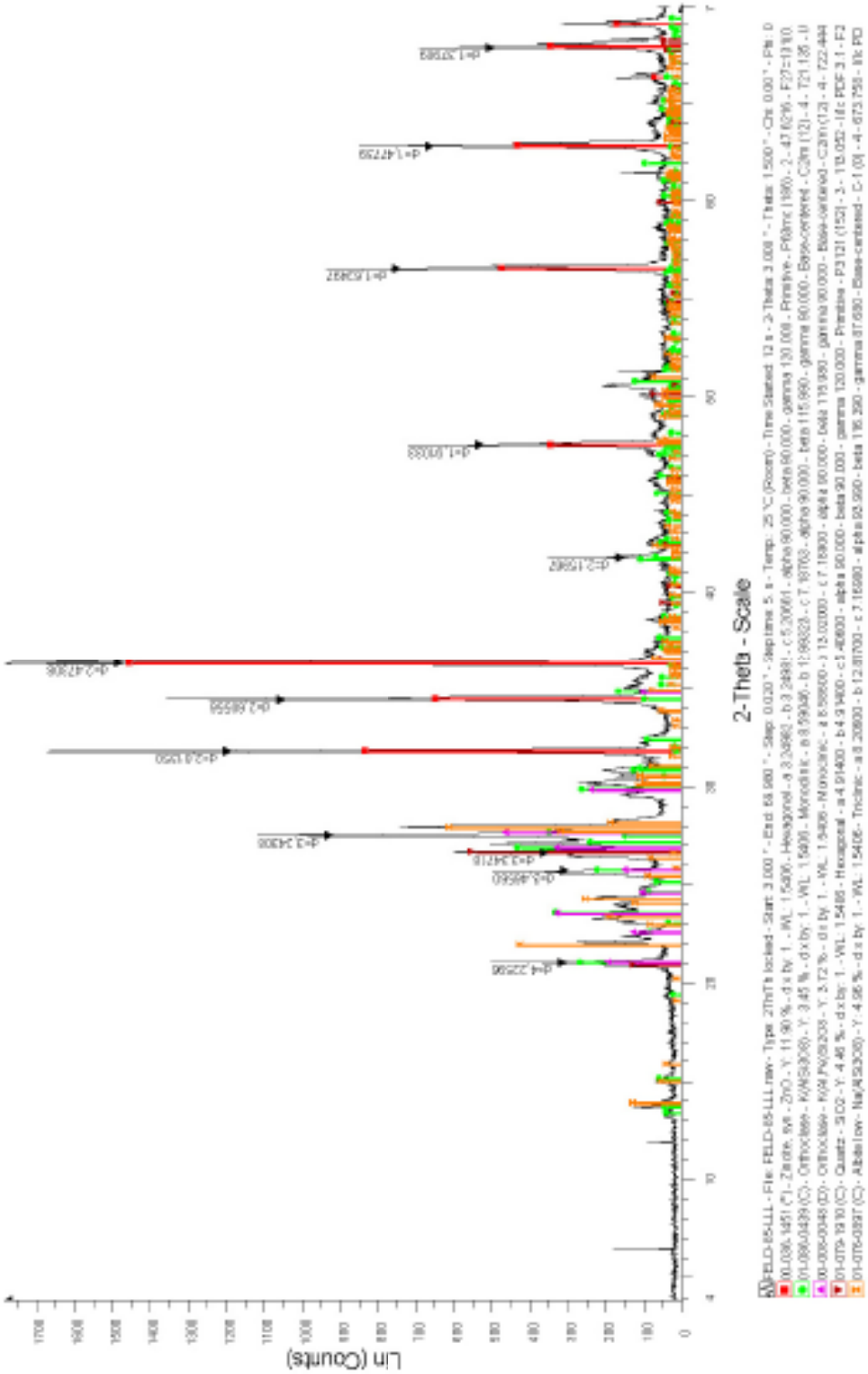


Figura 4.1.3: Difractograma de la mezcla feldespato-zincita.

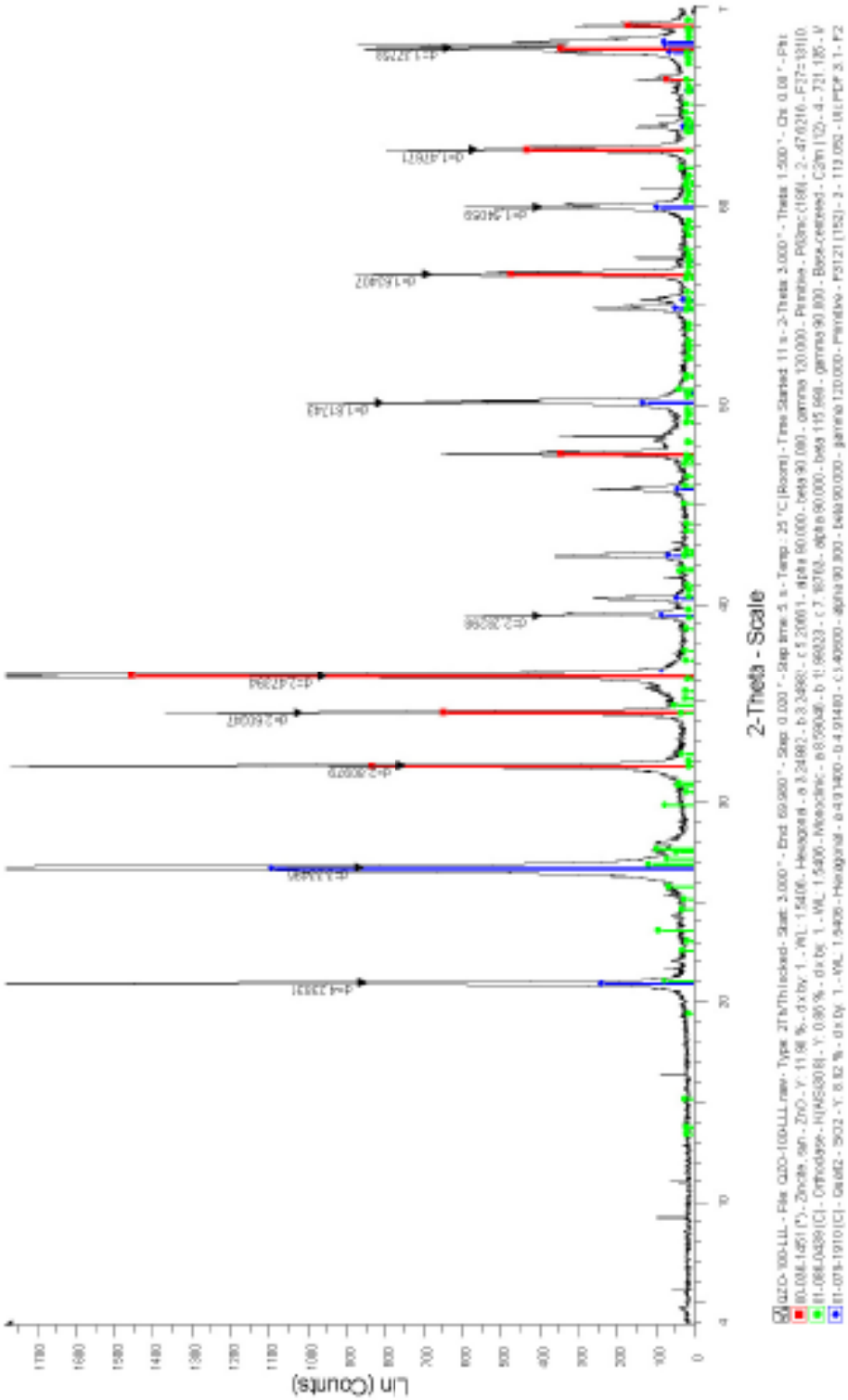
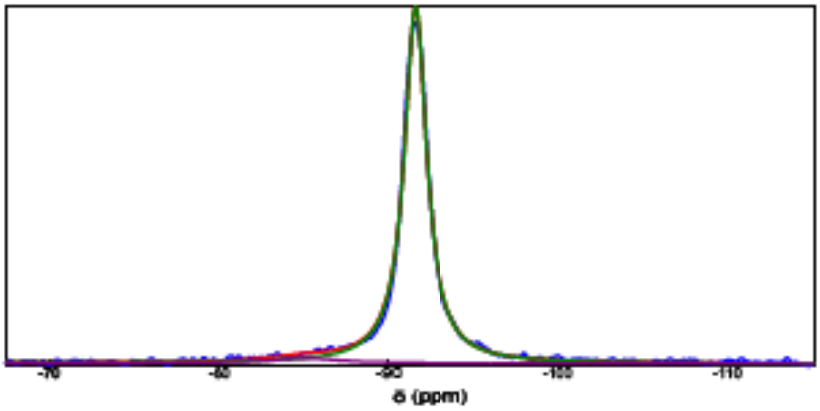


Figura 4.1.4: Difractograma de la mezcla cuarzo-zincita.

Se puede observar en el difractograma de la caolinita (*figura 4.1.1*) la presencia de pequeños picos pertenecientes a la mica (azúl). Para poder conocer la pureza de la caolinita que se ha utilizado para fabricar los patrones de calibrado se realizó un análisis de RMN, cuyos resultados están en la *figura 4.1.6*.



Posición (ppm)	Anchura (Hz)	% en peso	fase
-91,6	127,9	97	caolinita
-85,1	381,8	3	mica

Figura 4.1.6: Análisis de RMN de la caolinita de St. Austell.

Por lo tanto la pureza de la caolinita que se ha utilizado para realizar las mezclas es de 97%, aunque a efectos prácticos la consideraremos como "pura".

En el difractograma del feldespato (*figura 4.1.3*) se observan la presencia de pequeños picos pertenecientes al cuarzo (marrón), sin embargo la proporción[1] de éste es inferior al 5%, y pequeños picos que corresponden a trazas de albita (naranja), por lo que también se considerará esta muestra como "pura".

En el difractograma del cuarzo (*figura 4.1.4*) aparecen picos que corresponden a trazas de feldespato (verde). A partir de las composiciones químicas de la *tabla 4.1.1* se puede deducir que estas trazas corresponden aproximadamente a un 3% de feldespato.

Como las proporciones de otras fases en nuestros patrones es muy pequeña, se pueden considerar como ideales para realizar las rectas de calibrado.

[1] Se realizó una recta de calibrado para el cuarzo y se estimó la concentración de esta fase en la muestra de feldespato "puro".

4.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE PATRONES.

Las mezclas se han preparado según la metodología descrita en el apartado 3.5.1 de esta memoria. Como ya se ha indicado, se realizaron mezclas monofásicas, bifásicas, trifásicas y cuatrifásicas; tal y como se puede observar en las *tablas 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3* y *4.2.4*:

MEZCLAS MONOFASICAS						
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	ZINCITA	PESO REAL
K100	2,4002	0,0000	0,0000	0,0000	0,6001	3,0003
Q100	0,0000	2,4004	0,0000	0,0000	0,6005	3,0009
M100	0,0000	0,0000	0,0000	2,4000	0,6001	3,0001
F100	0,0000	0,3600	2,0401	0,0000	0,6003	3,0004

Tabla 4.2.1: Tabla de pesos (en g) de las distintas mezclas monofásicas.

MEZCLAS BIFÁSICAS						
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	ZINCITA	PESO REAL
K90-Q10	2,1599	0,2400	0,0000	0,0000	0,6006	3,0005
K50-Q50	1,2004	1,2000	0,0000	0,0000	0,5999	3,0003
K10-Q90	0,2397	2,1597	0,0000	0,0000	0,6000	2,9994
K90-F10	2,1604	0,0000	0,2406	0,0000	0,6019	3,0029
K50-F50	1,2009	0,0000	1,2006	0,0000	0,5999	3,0014
K10-F90	0,2401	0,0000	2,1600	0,0000	0,6003	3,0004
K90-M10	2,1606	0,0000	0,0000	0,2401	0,6000	3,0007
K50-M50	1,2005	0,0000	0,0000	1,2002	0,6001	3,0008
K10-M90	0,2415	0,0000	0,0000	2,1606	0,6006	3,0027

Tabla 4.2.2: Tabla de pesos (en g) de las distintas mezclas bifásicas.

MEZCLAS TRIFASICAS						
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	ZINCITA	PESO REAL
K50-Q30-F20	1,2004	0,7199	0,4800	0,0000	0,6002	3,0005
K50-Q20-F30	1,2002	0,4801	0,7198	0,0000	0,6008	3,0009
K50-Q20-M30	1,2004	0,4802	0,0000	0,7200	0,6001	3,0007
K50-Q30-M20	1,2006	0,7220	0,0000	0,4802	0,6000	3,0028
K50-F20-M30	1,2003	0,0000	0,4803	0,7209	0,6008	3,0023
K50-F30-M20	1,2004	0,0000	0,7206	0,4800	0,6015	3,0025

Tabla 4.2.3: Tabla de pesos (en g) de las distintas mezclas trifásicas.

MEZCLAS CUATRIFÁSICAS (MONITORES)						
NOMBRE	**CAOLINITA**	**CUARZO**	**FELDESPATO**	**MOSCOVITA**	**ZINCITA**	**PESO REAL**
M-UK-1	0,2408	1,4400	0,4809	0,2408	0,6000	3,0025
M-UK-2	0,2404	0,7214	0,7209	0,7207	0,6009	3,0043
M-UK-3	0,2401	0,7206	0,4805	0,9603	0,6005	3,0020
M-UK-4	0,2440	1,2001	0,4817	0,4815	0,6000	3,0073
M-UK-5	0,9602	0,3605	0,8407	0,2421	0,6000	3,0035

Tabla 4.2.4: Tabla de pesos (en g) de las distintas mezclas cuatrifásicas (monitores).

Estos monitores, cuya composición mineralógica se encuentra en la *tabla 4.2.5*, son las muestras de control que se utilizaron para validar el método.

NOMBRE	**CAOLINITA**	**CUARZO**	**FELDESPATO**	**MOSCOVITA**
	%			
M-UK-1	10	60	20	10
M-UK-2	10	30	30	30
M-UK-3	10	30	20	40
M-UK-4	10	50	20	20
M-UK-5	40	15	35	10

Tabla 4.2.5: Composición mineralógica de los monitores.

4.3. OBTENCIÓN DE LAS RECTAS DE CALIBRADO.

Una vez elaboradas las mezclas de patrones se determinó su composición mineralógica según el método descrito en el apartado 3.2.1 de esta memoria. En las siguientes tablas se encuentran las intensidades de los picos más intensos de cada una de las fases.

Rectas de calibrado monofásicas

INTENSIDADES DE MEZCLAS MONOFÁSICAS					
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	ZINCITA
K100	2119	0	0	0	2549
Q100	0	8733	0	0	2722
M100	0	0	0	10397	2130
F100	0	0	974	0	2576
Q100*	0	1769	0	0	2722

Tabla 4.3.1: Tabla de intensidades (en cuentas) de las distintas mezclas monofásicas.

En la tabla 4.3.2 están las intensidades relativas que se obtienen de dividir cada una de las intensidades entre la del pico más intenso del estándar interno:

INTENSIDADES RELATIVAS DE MEZCLAS MONOFÁSICAS				
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA
K100	0,8312	0,0000	0,0000	0,0000
Q100	0,0000	3,2079	0,0000	0,0000
M100	0,0000	0,0000	0,0000	4,8814
F100	0,0000	0,0000	0,3782	0,0000
Q*100	0,0000	0,6499	0,0000	0,0000

Tabla 4.3.2: Tabla de intensidades relativas de las distintas mezclas monofásicas.

Con estos resultados ya se pueden calcular las primeras rectas de calibrado, si consideramos que al 0% le corresponde una intensidad relativa nula no se tendrá en cuenta el efecto del fondo del difractograma, y las rectas calculadas tendrán la forma de la ecuación [1.3.8].

$$C_i = \alpha_i \cdot S_{is} \qquad [1.3.8]$$

En la *tabla 4.3.3* se encuentran las pendientes α_i obtenidas para cada una de las fases.

	PENDIENTE
CAOLINITA	123,31
CUARZO	31,17
FELDESPATO	244,64
MICA	20,49
CUARZO*	153,92

Tabla 4.3.3: Tabla de las pendientes obtenidas para las rectas de calibrado monofásicas.

Rectas de calibrado bifásicas

En la *tabla 4.3.4* se encuentran las intensidades de los picos seleccionados para cada una de las fases presentes en los patrones bifásicos.

INTENSIDADES DE MEZCLAS BIFÁSICAS					
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	ZINCITA
K90-Q10	2106	1141	0	0	2719
K50-Q50	1104	4402	0	0	2625
K10-Q90	293	8313	0	0	2659
K90-F10	1935	0	198	0	2695
K50-F50	1223	0	531	0	2665
K10-F90	268	0	894	0	2567
K90-M10	2170	0	0	1561	2616
K50-M50	1200	0	0	5521	2489
K10-M90	244	0	0	8783	2178
K90-Q*10	(2106)	340	0	0	2719
K50-Q*50	(1104)	937	0	0	2625
K10-Q*90	(293)	1666	0	0	2659

Tabla 4.3.4: Tabla de intensidades (en cuentas) de las distintas mezclas bifásicas.

En la *tabla 4.3.5* están las intensidades relativas que se obtienen de dividir cada una de las intensidades entre la del pico más intenso del estándar interno.

INTENSIDADES RELATIVAS DE MEZCLAS BIFÁSICAS				
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA
K90-Q10	0,7748	0,4198	0,0000	0,0000
K50-Q50	0,4204	1,6768	0,0000	0,0000
K10-Q90	0,1101	3,1264	0,0000	0,0000
K90-F10	0,7181	0,0000	0,0734	0,0000
K50-F50	0,4588	0,0000	0,1992	0,0000
K10-F90	0,1045	0,0000	0,3482	0,0000
K90-M10	0,8293	0,0000	0,0000	0,5968
K50-M50	0,4819	0,0000	0,0000	2,2177
K10-M90	0,1119	0,0000	0,0000	4,0328
K90-Q*10	(0,7748)	0,1250	0,0000	0,0000
K50-Q*50	(0,4204)	0,3569	0,0000	0,0000
K10-Q*90	(0,1101)	0,6266	0,0000	0,0000

Tabla 4.3.5: Tabla de intensidades relativas de las distintas mezclas bifásicas.

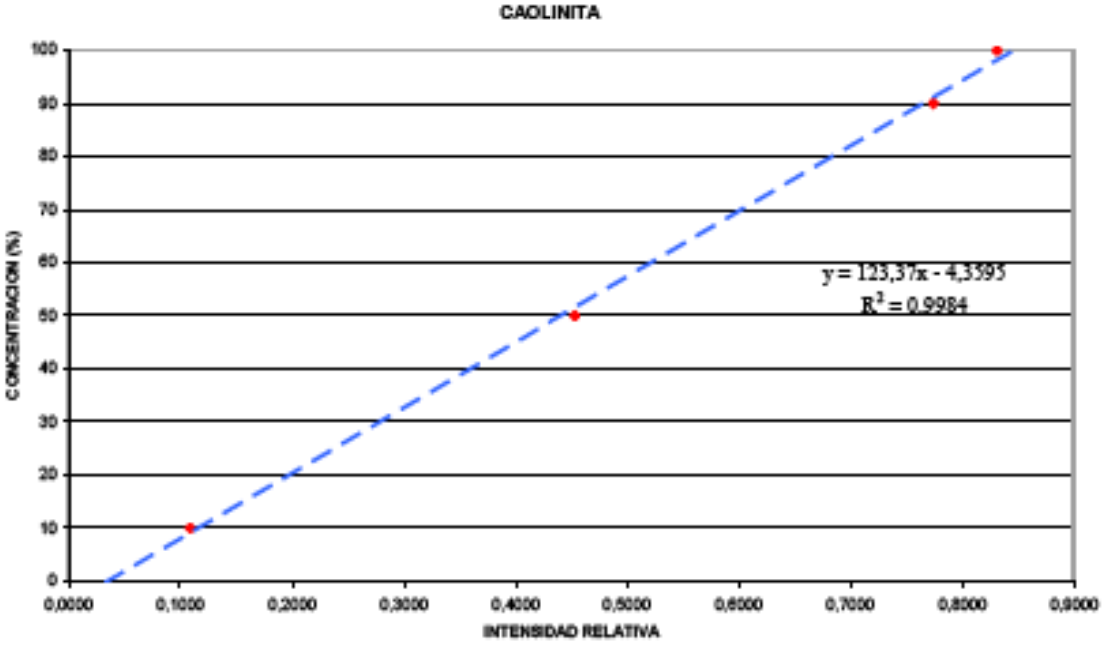
Con estos resultados se calcularon las rectas de calibrado para mezclas bifásicas. Para calcular las rectas se incluyeron también los datos de las mezclas monofásicas, como un caso particular de una mezcla de dos fases.

Cuando se tenía varias intensidades relativas de la caolinita que correspondían a un mismo porcentaje de ésta, se realizó la media entre ellas, teniendo en cuenta que las intensidades relativas que se encuentran entre paréntesis no se incluirán. En la *tabla 4.3.6* están los datos que incluiremos en las rectas de calibrado.

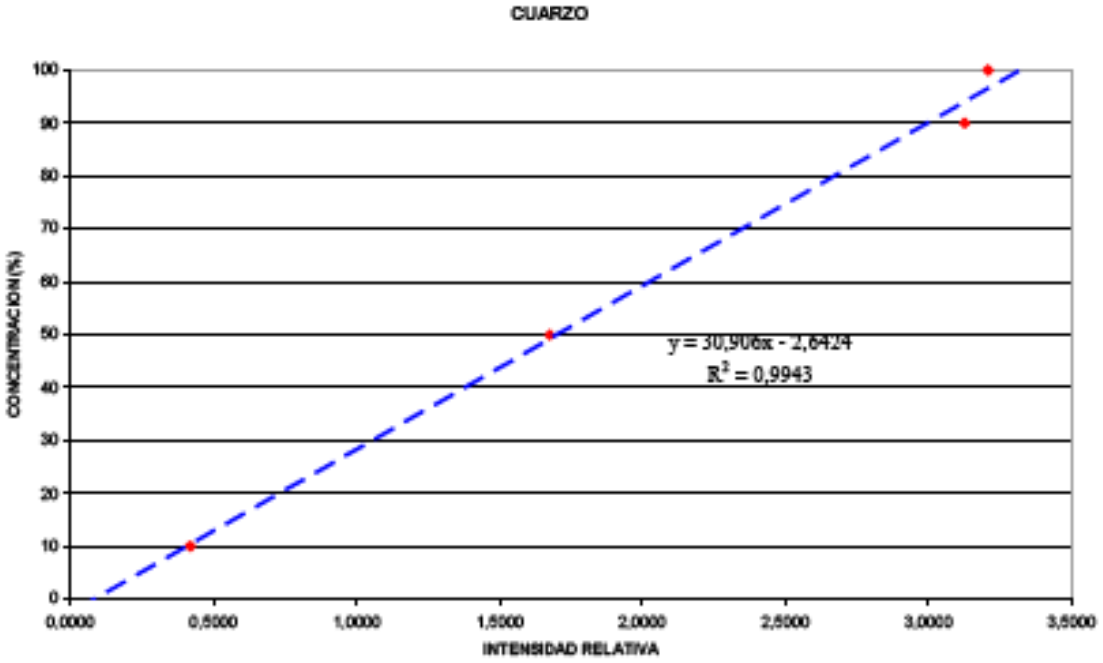
CONCENTRACIÓN	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	CUARZO*
10	0,1088	0,4198	0,0734	0,5968	0,1209
50	0,4537	1,6768	0,1992	2,2177	0,3530
90	0,7740	3,1264	0,3482	4,0328	0,6267
100	0,8312	3,2079	0,3782	4,8814	0,6497

Tabla 4.3.6: Tabla de intensidades relativas para las distintas concentraciones y fases.

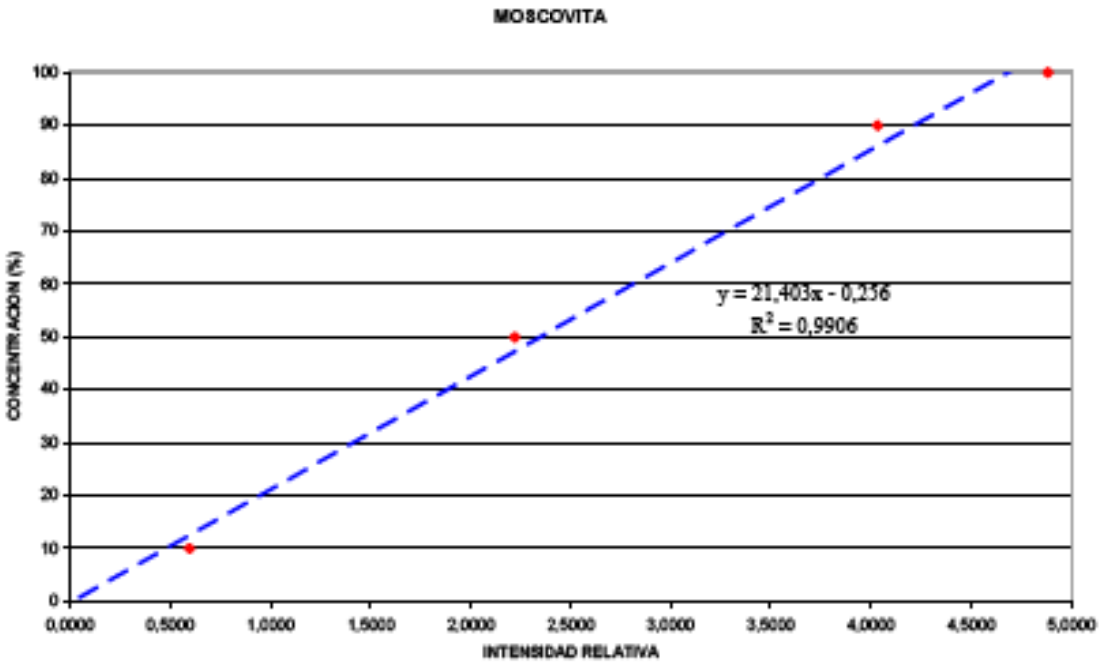
Al representar la concentración frente a las intensidades relativas y trazando la recta de mejor ajuste (*figura 4.3.1, figura 4.3.2, figura 4.3.3, figura 4.3.4* y *figura 4.3.5*), cuya ecuación es de la forma de la expresión [1.3.9], se considera en cierta medida el efecto del fondo de los difractogramas.



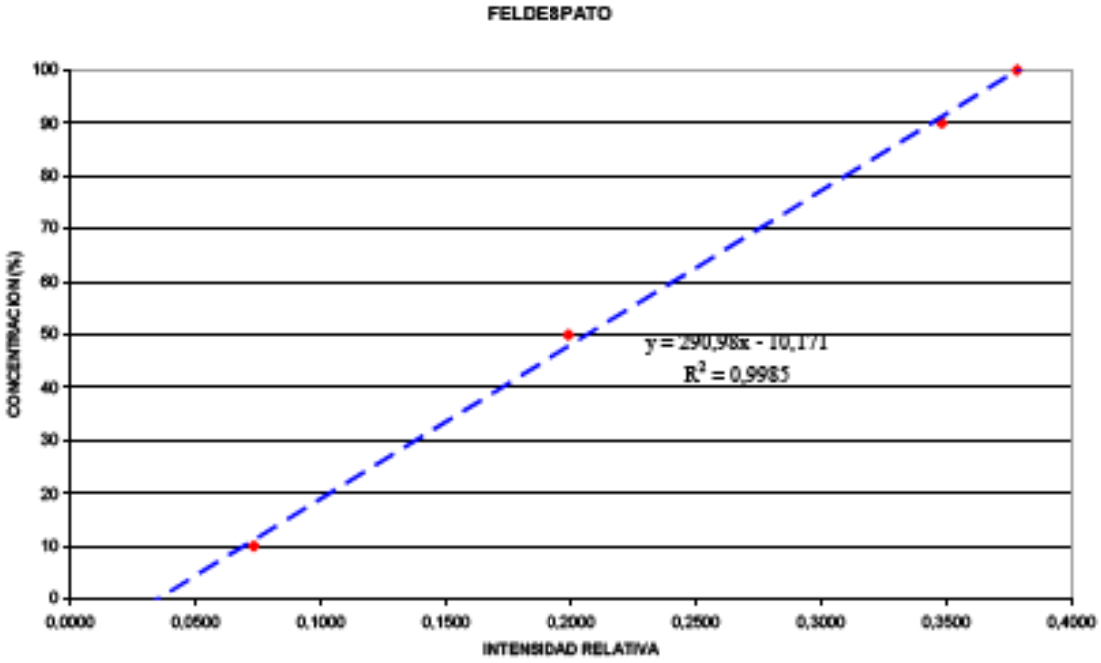
Gráfica 4.3.1: Recta de calibrado bifásica para la caolinita.



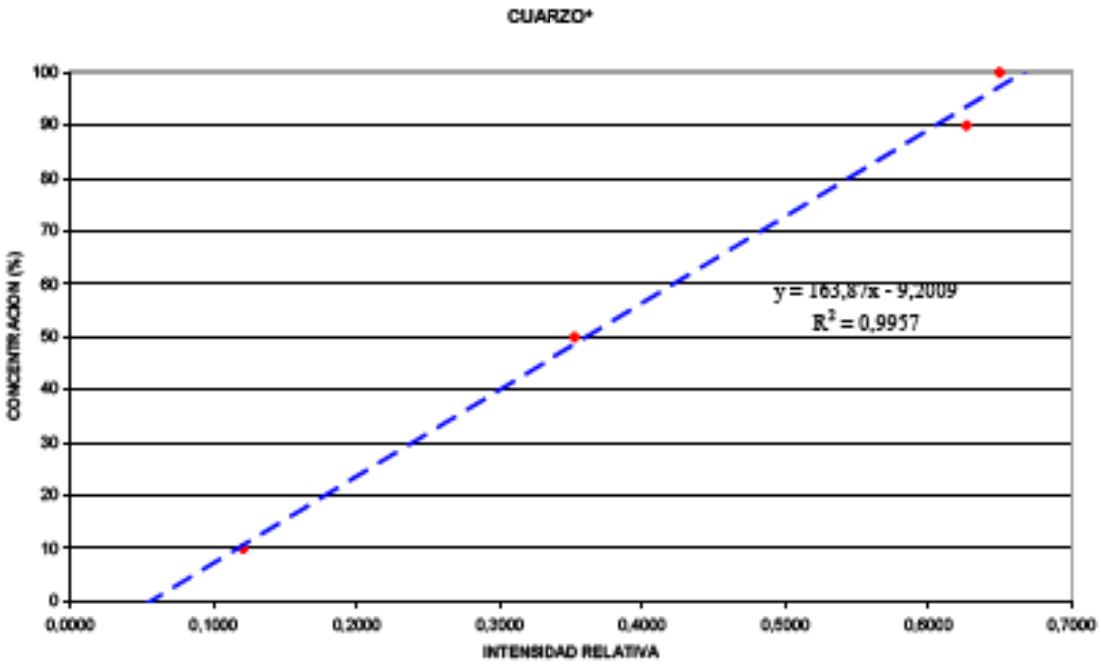
Gráfica 4.3.2: Recta de calibrado bifásica para el cuarzo.



Gráfica 4.3.3: Recta de calibrado bifásica para la moscovita.



Gráfica 4.3.4: Recta de calibrado bifásica para el feldespato.



Gráfica 4.3.5: Recta de calibrado bifásica para el cuarzo*.

Rectas de calibrado trifásicas

En la *tabla 4.3.7* se encuentran las intensidades de los picos seleccionados para cada una de las fases presentes en los patrones trifásicos.

INTENSIDADES DE MEZCLAS TRIFÁSICAS					
NOMBRE	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	ZINCITA
K50-Q30-F20	1153	2861	264	0	2512
K50-Q20-F30	1281	2041	370	0	2547
K50-Q20-M30	1208	2219	0	4439	2458
K50-Q30-M20	1268	2976	0	2870	2479
K50-F20-M30	1173	0	248	3701	2425
K50-F30-M20	1419	0	351	3091	2489
K50-Q*30-F20	(1153)	632	(264)	0	2512
K50-Q*20-F30	(1281)	517	(370)	0	2547
K50-Q*20-M30	(1208)	472	0	(4439)	2458
K50-Q*30-M20	(1268)	611	0	(2870)	2479

Tabla 4.3.7: Tabla de intensidades (en cuentas) de las distintas mezclas trifásicas.

En la *tabla 4.3.8* están las intensidades relativas que se obtienen de dividir cada una de las picos entre la del pico más intenso del estándar interno.

INTENSIDADES RELATIVAS DE MEZCLAS TRIFÁSICAS				
NOMBRE	**CAOLINITA**	**CUARZO**	**FELDESPATO**	**MOSCOVITA**
K50-Q30-F20	0,4591	1,1388	0,1051	0,0000
K50-Q20-F30	0,5030	0,8014	0,1451	0,0000
K50-Q20-M30	0,4915	0,9025	0,0000	1,8056
K50-Q30-M20	0,5117	1,2008	0,0000	1,1580
K50-F20-M30	0,4835	0,0000	0,1023	1,5261
K50-F30-M20	0,5700	0,0000	0,1409	1,2417
K50-Q*30-F20	(0,4591)	0,2516	(0,1051)	0,0000
K50-Q*20-F30	(0,5030)	0,2030	(0,1451)	0,0000
K50-Q*20-M30	(0,4915)	0,1920	0,0000	(1,8056)
K50-Q*30-M20	(0,5117)	0,2465	0,0000	(1,1580)

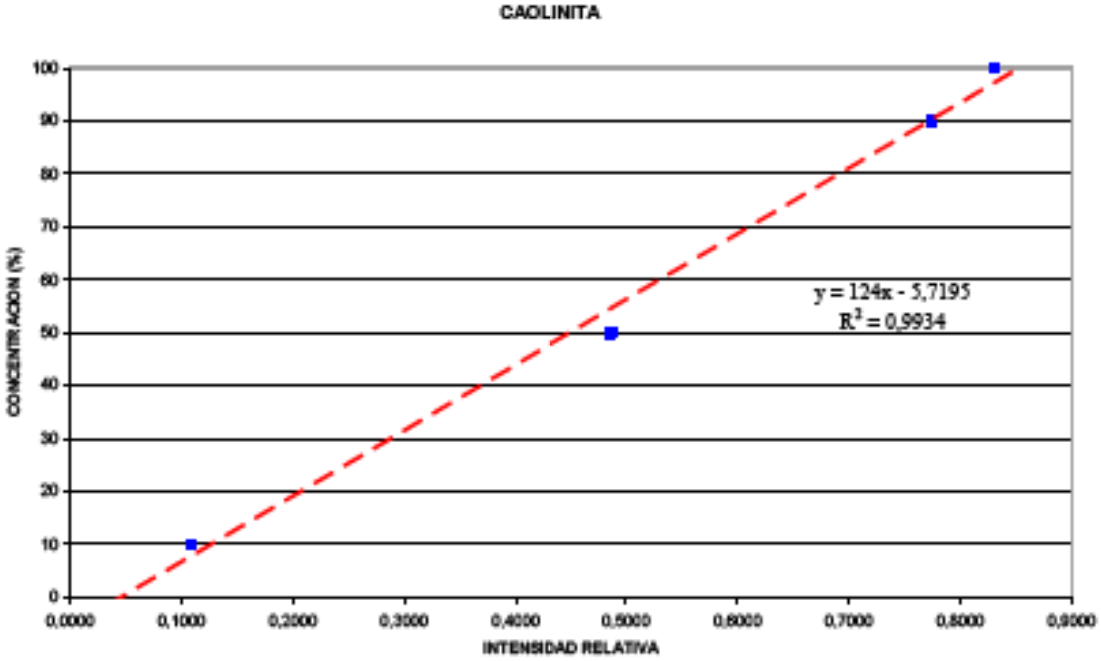
Tabla 4.3.8: Tabla de intensidades relativas de las distintas mezclas trifásicas.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de las rectas de calibrado bifásicas se incluyen en la *tabla 4.3.9* los datos que se utilizaron en las rectas de calibrado trifásicas.

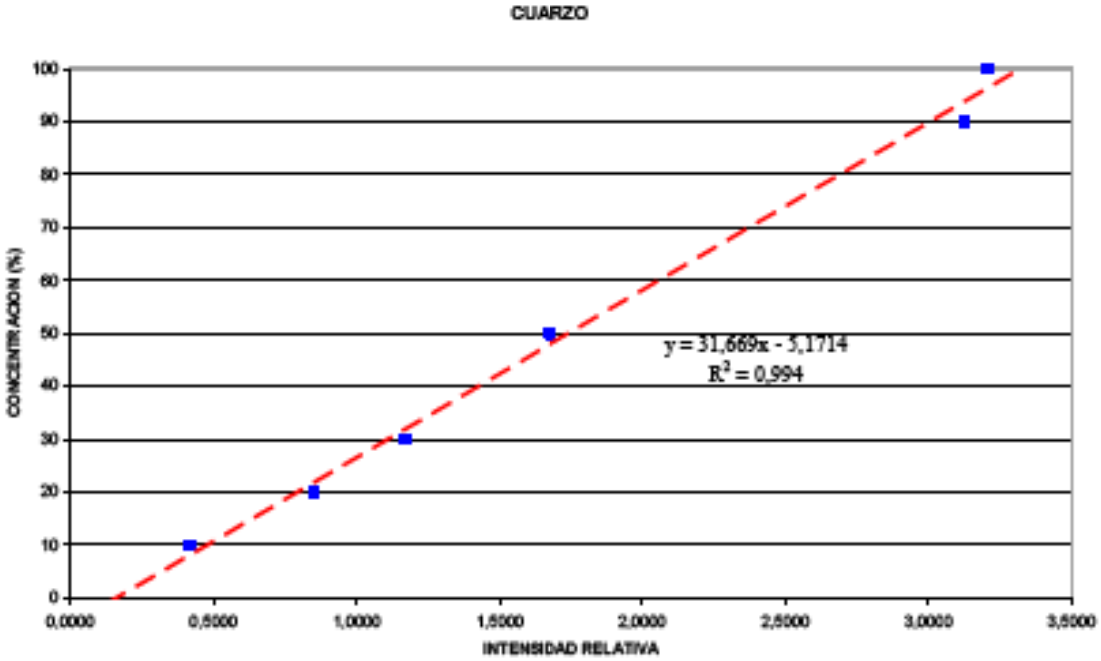
CONCENTRACIÓN	CAOLINITA	CUARZO	FELDESPATO	MOSCOVITA	CUARZO*
10	0,1088	0,4198	0,0734	0,5968	0,1209
20	-	0,8519	0,1037	1,1999	0,1841
30	-	1,1698	0,1430	1,6658	0,2490
50	0,4867	1,6768	0,1992	2,2177	0,3530
90	0,7740	3,1264	0,3482	4,0328	0,6267
100	0,8312	3,2079	0,3782	4,8814	0,6497

Tabla 4.3.9: Tabla de intensidades relativas para las distintas concentraciones y fases.

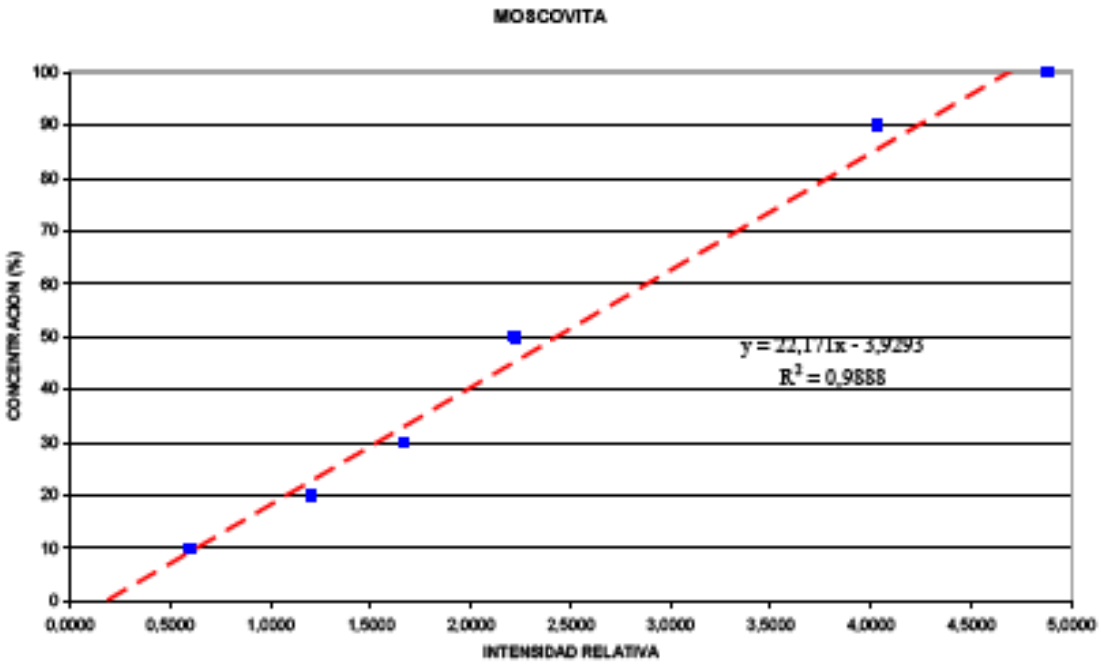
A continuación se obtuvieron las rectas de calibrado de las mezclas trifásicas (*figuras 4.3.6, 4.3.7, 4.3.8, 4.3.9* y *4.3.10*), posteriormente se validó el método, utilizando los monitores, con los distintos grupos de rectas y se comprobó cual de los conjuntos de rectas da mejores resultados.



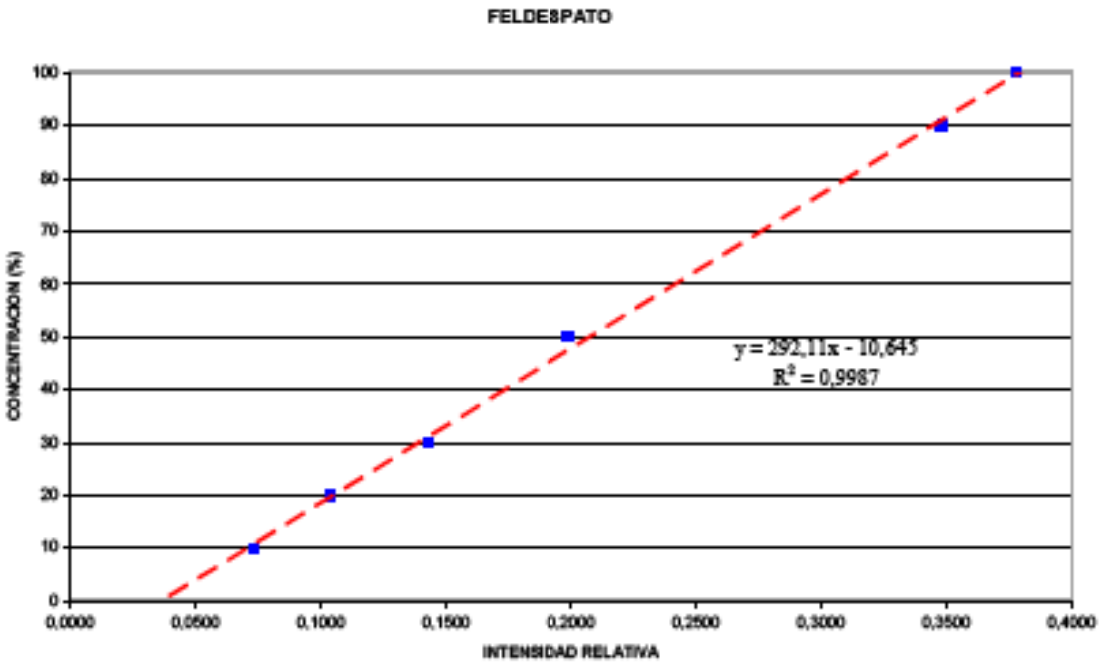
Gráfica 4.3.6: Recta de calibrado trifásica para la caolinita.



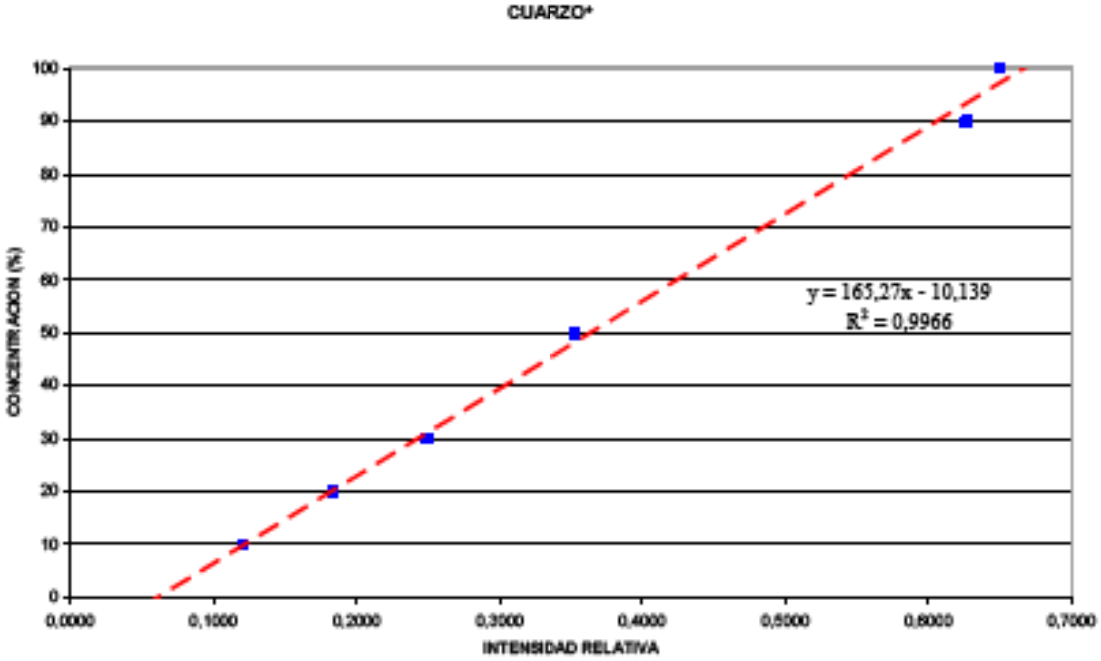
Gráfica 4.3.7: Recta de calibrado trifásica para el cuarzo.



Gráfica 4.3.8: Recta de calibrado trifásica para la moscovita.



Gráfica 4.3.9: Recta de calibrado trifásica para el feldespato.



Gráfica 4.3.10: Recta de calibrado trifásica para el cuarzo*.

Resumen de resultados

En la *tabla 4.3.10* se muestran los parámetros de las distintas rectas de calibrado:

	CAOLINITA			CUARZO			FELDESPATO		
	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA
PENDIENTE	123,31	123,37	124,00	31,17	30,91	31,67	244,64	290,98	292,11
ORDENADA	-	- 4,36	- 5,72	-	- 2,64	- 5,17	-	- 10,17	- 10,65
CORRELACIÓN	-	0,9984	0,9934	-	0,9943	0,9940	-	0,9985	0,9987

	MOSCOVITA			CUARZO*		
	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA
PENDIENTE	20,49	21,40	22,17	153,92	163,87	165,27
ORDENADA	-	- 0,26	- 3,93	-	- 9,20	-10,14
CORRELACIÓN	-	0,9906	0,9888	-	0,9957	0,9966

Tabla 4.3.10: Tabla resumen de los parámetros de las rectas de calibrado para cada fase cristalina y grupo de patrones.

4.4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEDIANTE MONITORES Y ROCAS CAOLINÍFERAS.

Para validar el método, y elegir el conjunto de rectas de calibrado que se utilizaron finalmente, se ha medido los monitores preparados (Tabla 3.5.2). Los resultados obtenidos con el programa Q-CLAY se encuentran en la *tabla 4.4.1*.

	M-UK-1				M-UK-2				M-UK-3				M-UK-4				M-UK-5			
	TEÓRICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	TEÓRICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	TEÓRICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	TEÓRICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	TEÓRICA	MONOFÁSICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA
K	10	12	9	9	10	12	9	8	10	14	12	11	10	14	12	10	40	42	42	44
M	10	13	14	12	30	28	32	31	40	32	38	37	20	18	21	18	10	9	10	8
F	20	21	19	20	30	29	30	31	20	23	21	21	20	24	22	21	35	32	32	34
Q	60	54	57	58	30	31	29	30	30	32	30	30	50	45	45	51	15	17	16	14

Tabla 4.4.1: Tabla comparativa de concentraciones, teóricas y calculadas con el programa Q-Clay, de las fases constituyentes de los monitores. (K= Caolinita; M= Moscovita; F= Feldespato; Q = Cuarzo)

Observando estos resultados parece que, a excepción de la moscovita, el grupo de rectas de calibrado de las mezclas bifásica cuantifica mejor, en general, que las rectas del grupo de mezclas trifásicas, por lo que se tomó un conjunto de rectas de calibrado mixto, formado por las calibraciones bifásicas para todas las fases, excepto para la moscovita, que se cuantificó con la trifásica. Si se utiliza este conjunto de calibraciones para cuantificar se obtienen los resultados de la *tabla 4.4.2*.

	M-UK-1				M-UK-2				M-UK-3				M-UK-4				M-UK-5			
	TEÓRICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MIXTA	TEÓRICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MIXTA	TEÓRICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MIXTA	TEÓRICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MIXTA	TEÓRICA	BIFÁSICA	TRIFÁSICA	MIXTA
K	10	9	9	10	10	9	8	9	10	12	11	12	10	12	10	11	40	42	44	43
M	10	14	12	12	30	32	31	31	40	38	37	37	20	21	18	17	10	10	8	7
F	20	19	20	20	30	30	31	30	20	21	21	21	20	22	21	21	35	32	34	33
Q	60	57	58	59	30	29	30	30	30	30	30	30	50	45	51	51	15	16	14	16

Tabla 4.4.2: Tabla comparativa de concentraciones, teóricas y calculadas con Q-Clay, de las fases de los monitores., incluyendo calibración mixta. (K= Caolinita; M= Moscovita; F= Feldespato; Q = Cuarzo)

A vista de los resultados de la *tabla 4.4.2* se puede concluir que el conjunto de calibraciones mixta es la que ofrece una mejor cuantificación, y por lo tanto será la que se emplee en el programa Q-CLAY.

A continuación se analizaron una serie de rocas caoliníferas con la misma metodología descrita. A partir de los resultados obtenidos (*tabla 4.4.3*) se calcularon las composiciones químicas de cada una de estas rocas (suponiendo una composición química ideal de cada uno de los minerales presentes y que no existen sustancias amorfas), y se compararon con los resultados obtenidos mediante FRX.

CONCENTRACION DE FASES EN ROCAS CAOLINÍFERAS				
MUESTRA	**CAOLINITA**	**MICA**	**FELDESPATO**	**CUARZO**
MAR-1	92	< 5	< 2	< 5
RF-16	76	< 5	N.D.	20
BA-1	77	10	< 5	8
V9-22	78	16	6	< 2

Tabla 4.4.3: Tabla de concentraciones en peso (%) de las fases de una serie de rocas caoliníferas utilizando Q-Clay.

En la *tabla 4.4.4* se comparan las concentraciones químicas en peso obtenidas mediante FRX, con el análisis químico calculado a partir de la cuantificación mediante DRX (AMDRX).

MUESTRA		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.C.	TOTAL
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MAR-1	FRX	46,48	36,08	0,74	0,01	0,25	0,07	0,09	1,65	0,03	0,08	12,81	98,31
	AMDRX	47,39	37,40	-	-	-	-	-	0,94	-	-	13,01	98,74
RF-16	FRX	47,03	31,50	0,74	0,01	0,16	0,04	0,07	1,45	0,02	0,05	18,98	100,04
	AMDRX	55,95	31,07	-	-	-	-	-	0,94	-	-	10.78	98,74
BA-1	FRX	49,97	34,15	0,77	0,01	0,50	0,02	0,00	1,60	0,04	0,04	12,72	99,82
	AMDRX	51,01	34,82	-	-	-	-	-	3,75	-	-	11,19	100,77
V9-22	FRX	48,50	33,90	1,01	0,01	0,13	0,01	0,22	3,00	0,10	0,09	11,86	98,86
	AMDRX	46,46	37,14	-	-	-	-	-	5,81	-	-	11,60	101,01

Tabla 4.4.4: Tabla comparativa de concentraciones químicas en peso obtenidas mediante FRX y AMDRX.

Como se puede observar los resultados derivados de la cuantificación mediante DRX se asemejan bastante a los obtenidos por FRX, las diferencias se pueden deber fundamentalmente al hecho que en la cuantificación mediante DRX se han realizado

una serie de hipótesis: al normalizar al 100% se está suponiendo que toda la muestra es cristalina; se está calculando las composiciones química a partir de las formulas estequiométricas teóricas, es decir se está suponiendo que no existe impurezas de otros elementos como hierro o magnesio; en el caso de la mica se ha utilizado la formula química de la moscovita, si la mica presente en la muestra analizada es por ejemplo biotita la concentración de potasio será menor y se tendría que tener en cuenta la presencia de hierro y/o magnesio. Por tanto, si se tienen en cuenta todas estas suposiciones, se puede concluir que los resultados obtenidos mediante DRX concuerdan con los obtenidos por FRX.

4.5. CÁLCULO DE ERRORES.

Hasta el momento sólo se han dado unos resultados absolutos, es decir, sin tener en cuenta el error cometido, por eso en este apartado se va a estudiar como se propaga el error cometido al dar un resultado. Para realizar estos cálculos se utilizará los errores de la pendiente y la ordenada en el origen, de cada una de las rectas de calibrado, calculados mediante el programa ORIGIN 7.5 (*tabla 4.5.1)*.

	CAOLINITA	MICA	FELDESPATO	CUARZO	CUARZO*
PENDIENTE	123,37	22,17	290,98	30,91	163,87
ORDENADA	- 4,36	- 3,93	- 10,17	- 2,64	- 9,20
CORRELACION	0,9984	0,9888	0,9985	0,9943	0,9957
ERROR PEND.	3,48	1,18	7,98	1,65	7,63
ERROR ORD.	2,13	3,39	2,22	3,97	3,73

Tabla 4.5.1: Tabla de los parámetros de las rectas de calibrado para cada fase cristalina.

Si tenemos en cuenta la ecuación [1.3.9]:

$$C_i = \alpha_i \cdot S_{ia} + \beta_i$$

El error cometido al dar un resultado vendrá dado por la expresión:

$$\Delta_{C_i} = \left(\frac{\Delta_{\alpha_i}}{\alpha_i} + \frac{\Delta_{S_{ia}}}{S_{ia}} \right) \cdot (\alpha_i \cdot S_{ia}) + \Delta_{\beta_i} \quad \Rightarrow \quad \Delta_{C_i} = \frac{\Delta_{\alpha_i}}{\alpha_i} \cdot (\alpha_i \cdot S_{ia}) + \Delta_{\beta_i}$$

Y expresando todo en función de los parámetros de la recta y del valor absoluto de la concentración calculada tenemos la ecuación:

$$\Delta_{C_i} = \frac{\Delta_{\alpha_i}}{\alpha_i} \cdot (C_i - \beta_i) + \Delta_{\beta_i}$$

Se ha implementado una nueva función en la aplicación Q-CLAY que realiza estos cálculos y los presenta en el informe final. En la *tabla 4.5.2* están las concentraciones de los monitores, con sus respectivos errores calculados mediante Q-CLAY.

	M-UK-1		M-UK-2		M-UK-3		M-UK-4		M-UK-5	
	TEÓRICA	CALCULADA	TEÓRICA	CALCULADA	TEÓRICA	CALCULADA	TEÓRICA	CALCULADA	TEÓRICA	CALCULADA
K	10	10±3	10	9±3	10	12±3	10	11±3	40	43±4
M	10	12±4	30	31±5	40	37±6	20	17±5	10	7±4
F	20	20±3	30	30±3	20	21±3	20	21±3	35	33±3
Q	60	59±8	30	30±6	30	30±5	50	51±6	15	16±5

Tabla 4.5.2: Tabla comparativa de concentraciones, teóricas y calculadas, de las fases de los monitores. (K= Caolinita; M= Mica; F= Feldespato; Q = Cuarzo)

Como se puede observar, todas las concentraciones teóricas están dentro del margen de error calculado. Aunque algunos valores de error calculado son elevados, se encuentran dentro del rango indicado por otros autores (*Zevin & Kimmel, 1995*), y que se corresponde a un análisis semicuantitativo de estas características, alrededor del 20 % de error relativo.

En la *tabla 4.5.3* se encuentran las concentraciones y errores del conjunto de rocas caoliníferas que se han utilizado para validar el método propuesto.

CONCENTRACION DE FASES EN ROCAS CAOLINÍFERAS				
MUESTRA	CAOLINITA	MICA	FELDESPATO	CUARZO
MAR-1	92 ± 5	< 5	< 2	< 5
RF-16	76 ± 4	< 5	N.D.	20 ± 5
BA-1	77 ± 4	10 ± 4	< 5	8 ± 4
V9-22	78 ± 4	16 ± 4	6 ± 2	< 2

Tabla 4.5.3: Tabla de concentraciones en peso (%) de las fases de una serie de rocas caoliníferas.

4.6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON OTROS MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN.

Aunque ya se ha validado el método propuesto se ha estimado conveniente comparar los resultados obtenidos con los calculados mediante el método del estándar externo, así como los obtenidos por otras técnicas como son la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).

En la *tabla 4.6.1* están las concentraciones en peso de las distintas fases de las rocas caoliníferas obtenidos por los distintos métodos, siendo los resultados del programa Q-Clay los indicados como E. Interno.

	MAR-1				RF-16				BA-1				V9-22			
	E. INTERNO	E. EXTERNO	R.M.N.	ATD-TG	E. INTERNO	E. EXTERNO	R.M.N.	ATD-TG	E. INTERNO	E. EXTERNO	R.M.N.	ATD-TG	E. INTERNO	E. EXTERNO	R.M.N.	ATD-TG
CAOLINITA	92	82	94	?	76	73	82	76	77	80	93	84	78	69	98	74
MICA	< 5	13	3	-	< 5	17	N.D.	-	10	8	N.D.	-	16	23	N.D.	-
FELDESPATO	< 2	< 2	-	-	N.D.	< 2	-	-	< 5	< 5	-	-	6	< 2	-	-
CUARZO	< 5	< 5	3	-	20	11	18	-	8	8	7	-	< 2	6	2	-

Tabla 4.6.1: Tabla comparativa de concentraciones en peso (%) obtenidas mediante diferentes técnicas.

Como se puede observar los resultados obtenidos mediante otras técnicas como son la RMN, ATD-TG y el método del estándar externo corroboran los obtenidos con el programa Q-Clay.

Las diferencias existentes entre los resultados obtenidos mediante Q-Clay y los obtenidos mediante el método del estándar externo se justifica en el hecho de que en el método del estándar externo utilizado sólo se realizaron mezclas de fases al 50% para obtener los RIRs de los distintos minerales, por lo que en principio debe existir una mayor precisión en los resultados obtenidos con el programa Q-Clay, cuyas rectas de calibrado se han calculado a partir de, al menos, cuatro mezclas multifásicas.

En el caso de los resultados obtenidos con RMN, las diferencias existentes con los obtenidos mediante Q-Clay se pueden deber a dos hechos: el primero es que en

RMN medimos núcleos atómicos, como explicamos en el apartado 3.2.3, y no se distingue si pertenecen a una fase cristalina o a una amorfa, por lo tanto se espera que las concentraciones obtenidas por RMN sean superiores a las obtenidas mediante un método basado en DRX; el segundo hecho es que no se ha detectado señal proveniente de la mica mediante RMN, esto se puede deber a la existencia de hierro en la muestras que provoca el ensanchamiento de dicha señal hasta provocar que se confunda con el fondo.

5. CONCLUSIONES

Se ha utilizado el método del estándar interno para cuantificar un conjunto de muestras arcillosas. La comparación de los resultados obtenidos con distintas técnicas de caracterización permite decir que es válido para este propósito. La aplicación de este método en la implantación de la nueva aplicación informática desarrollada Q-Clay supone un avance en la cuantificación de fases cristalinas de arcillas mediante DRX.

La aplicación Q-Clay es capaz de analizar los datos de un difractograma y emitir un informe con la cuantificación de fases cristalinas presentes en una muestra, independientemente de que ésta sea un caolín u otro tipo de muestra pulverulenta. En este último caso sólo habría que cambiar las dos librerías *CALIBRACION* y *FASES* por las correspondientes a ese tipo de muestra. Sin embargo se pueden incluir algunas mejoras a la aplicación informática, y que pueden ser una futura línea de investigación. Estas mejoras son:

- Desarrollo de un interfaz gráfico que facilite más la labor del analista.
- Desarrollo de un método capaz de localizar distintos picos en el difractograma, todos correspondientes a una misma fase, a partir de los cuales calcular distintas concentraciones, y discriminar aquellas que difieran una cierta cantidad del valor medio. Con esto se consigue una mayor precisión en los resultados y se evita el falseamiento de los mismos por solapamiento de picos.
- Desarrollo de un método capaz de distinguir las concentraciones de los distintos tipos de micas: moscovita, biotita, etc. a partir de la concentración total de mica dada en el informe generado por Q-Clay. Este método podría basarse en resultados de un análisis químico previo.

6. BIBLIOGRAFÍA

ALEXANDER L. E., KLUG H. P., 1948, "Basic Aspects of X-ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures", Anal. Chem. v20

BISH D. L., POST J. E. (Editors), 1989, "Modern powder diffraction", Reviews in Mineralogy vol.20, Mineralogical Society of America

BISH D. L., STUCKI J. W., MUMPTON F. A. (Editors), 1990, "Thermal analysis in Clays Science" CMS Workshop lectures vol.3, Clay Minerals Society

BRISTOW C. M., 1993, "The genesis of the china clays of south-west England: a multistage story", The genesis of the china clays of south-west England: a multistage story. In **MURRAY W. H., BUNDY W, HARVEY C.** (Eds) Kaolin Genesis and Utilization. Clay Minerals Society.

BROUWER P., 2003, "Theory of X-Ray fluorescence", Ed: PANalytical BV

CHUNG F. H., 1974, "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures", Ed: II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures: Journal of Applied Crystallography, v. 7.

DE SAJA J. A. (Editor), 1978, "Difracción por muestras policristalinas", Ed: I.C.E. Universidad de Valladolid

FIORE S. (Editor), 2005, "Analisi di materiali argillosi per diffrazione di raggi X e microscopia elettronica a scansione. Teoria ed applicazioni", Ed: Digilabs Tico Scalo.

MARTÍN POZAS J. M., GALÁN HUERTOS E., MARTÍN VIVALDI J. L., 1971, "Il giacimento di caolino di Jove (Lugo, Spagna)", Ed: Atti I Congresso Nazionale, AIPEA it.

ZEVIN L. S., KIMMEL G., 1995, "Quantitative X-Ray diffractometry", Ed: Springer-Verlag Telos (ISBN: 0-387-94541-5)

ANEXO I: CÓDIGO DE LA APLICACIÓN Q-CLAY

```
/*************************************************************/
/*                                                           */
/* PROGRAMA: Q-CLAY                                          */
/* AUTOR: ALBERTO ORTEGA GALVAN                              */
/* VERSIÓN: 0.6                                              */
/*                                                           */
/* PROPOSITO: REALIZAR UN ANALISIS DE CUANTIFICACION DE      */
/*            FASES CRISTALINAS EN ROCAS CAOLINIFERAS A      */
/*            PARTIR DE SU DIFRACTOGRAMA                     */
/*                                                           */
/*  Este código es de dominio público y puede ser usado por */
/* cualquier persona siempre y cuando lo haga por su cuenta */
/* y riesgo. No aceptando el autor del mismo ninguna */
/* responsabilidad de la exactitud o la utilidad de la */
/* información contenida aquí. El autor del programa */
/* tampoco acepta la responsabilidad de cualquier daño */
/* posible causado por el empleo de este material.           */
/* Sin embargo, si alguien tuviera alguna sugerencia para */
/* la mejora del programa se puede poner en contacto con */
/* el autor mediante e-mail: alortega@us.es                  */
/*                                                           */
/*************************************************************/


#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include "Estructuras.h"
#include "Funciones.h"


int main (void)
{
	FASES misfases[6];
	RESULTADOS result[6];
	DIFRACTOGRAMA miespectro[3350];
	char fichero[80];

	printf("Nombre del archivo: ");
	scanf("%s",fichero);

	if(carga_fases(misfases)==1)
	{
		printf("\nError al cargar la libreria de fases\n");
		return 1;
	}
	if(carga_calibracion(misfases)==1)
	{
		printf("\nError al cargar la calibracion\n");
		return 1;
	}
	if(carga_difractograma(miespectro,fichero)!=0)
	{
		printf("\nError al cargar el difractograma\n");
		return 1;
	}
	busca_picos(result,misfases,miespectro);
	calcula_concentraciones(result,misfases);
	calcula_errores(result,misfases);
	if(escribe_informe(result,misfases,fichero)!=0)
```

```
	{
		printf("\nError al crear el informe\n");
		return 1;
	}

	return 0;
}


/* Compara dos cadenas (longitud y contenido) de texto,
 devolviendo un 1 si son iguales y 0 si son distintas */

int son_iguales(char* cad1,char* cad2)
{
	int longitud1,longitud2,i;

	longitud1 = strlen(cad1);
	longitud2 = strlen(cad2);

	if(longitud1!=longitud2)return 0;

	for(i=0;i<longitud1;i++)
		if(cad1[i]!=cad2[i])return 0;

	return 1;
}


/* Abre la libreria de fases cristalinas, comprueba la
cabecera de esta y vuelca la informacion de cada fase
(identificador, nombre de la fase, donde aparece el pico
de intensidad maxima y el rango de variacion del angulo)
a la estructura FASES */

int carga_fases(FASES* misfases)
{
	char linea[80];
	int i=0;

	FILE* archivo = fopen("FASES.cly","r");
	fscanf(archivo,"%s",linea);

	if (son_iguales(linea,"BIBLIOTECA_DE_FASES_CRISTRALINAS_DEL_CAOLIN")==0)
	{
		printf("\nCABECERA NO VALIDA");
		return 1;
	}
	fscanf(archivo,"%s",linea);

	if (son_iguales(linea,"CREADA_POR_ALBERTO_ORTEGA_GALVAN")==0)
	{
		printf("\nCABECERA NO VALIDA");
		return 1;
	}

	while(i<6&&!feof(archivo))
	{
		do{
			fscanf(archivo,"%s",linea);

		}while(!feof(archivo) && strlen(linea)==0);

		misfases[i].identificador = atoi(linea);

		fscanf(archivo,"%s",linea);
```

```
            strcpy(misfases[i].nombre,linea);

            fscanf(archivo,"%s",linea);

            misfases[i].pico = atof(linea);

            fscanf(archivo,"%s",linea);

            misfases[i].incremento = atof(linea);

            i++;

      }

      fclose(archivo);

      return 0;
}


/* Abre la libreria de las rectas de calibrado, comprueba
la cabecera de esta y vuelca la informacion de cada recta
(ordenada en el origen y pendiente) a la estructura FASES */

int carga_calibracion(FASES* misfases)
{
      char linea[80];
      int encontrado,id,j,i=0;

      FILE* archivo = fopen("CALIBRACION.cly","r");
      fscanf(archivo,"%s",linea);

      if (son_iguales(linea,"BIBLIOTECA_DE_FASES_CRISTRALINAS_DEL_CAOLIN")==0)
      {
            printf("\nCABECERA NO VALIDA");
            return 1;
      }
      fscanf(archivo,"%s",linea);

      if (son_iguales(linea,"CREADA_POR_ALBERTO_ORTEGA_GALVAN")==0)
      {
            printf("\nCABECERA NO VALIDA");
            return 1;
      }
      while(i<6&&!feof(archivo))
      {
            do{
                  fscanf(archivo,"%s",linea);
            }while(!feof(archivo) && strlen(linea)==0);

            id = atoi(linea);

            encontrado = 0;
            j = 0;

            while(j<6&&encontrado==0)
            {
                  if(misfases[j].identificador==id)
                  {
                        fscanf(archivo,"%s",linea);
                        fscanf(archivo,"%s",linea);
                        misfases[i].cal_fase.pendiente = atof(linea);

                        fscanf(archivo,"%s",linea);
                        misfases[i].cal_fase.ordenada = atof(linea);
```

```
                        fscanf(archivo,"%s",linea);
                        misfases[i].cal_fase.error_pend = atof(linea);

                        fscanf(archivo,"%s",linea);
                        misfases[i].cal_fase.error_ord = atof(linea);

                        encontrado = 1;
                    }
                    j++;
                }
                i++;
            }

            fclose(archivo);

            return 0;
}


/* Abre el archivo txt que contiene el espectro y busca donde
comienza realmente los datos de angulo e intensidad volcandolo
en una cadena de texto, posteriormente se separa en dos numeros
independientes que son almacenados en la estructura DIFRACTOGRAMA */

int carga_difractograma(DIFRACTOGRAMA* miespectro,char* fichero)
{

            char linea[80]/*,fichero[80]*/;
            int i;

            /*printf("Nombre del archivo: ");
            scanf("%s",fichero);*/
            strcat(fichero,".txt");

            FILE* archivo = fopen(fichero,"r");
            fscanf(archivo,"%s",linea);

            do{
                fscanf(archivo,"%s",linea);
            }while(son_iguales(linea,"[Data]")==0 && !feof(archivo));

            fscanf(archivo,"%s",linea);
            fscanf(archivo,"%s",linea);

            i = 0;

            while(!feof(archivo) && i<3350)
            {

                fscanf(archivo,"%s",linea);
                miespectro[i].angulo = separa_num(linea);
                fscanf(archivo,"%s",linea);
                miespectro[i].intensidad = separa_num(linea);

                i++;
            }

            fclose(archivo);

            return 0;
}
```

```
/* Se le envia una cadena de texto con el valor del angulo
y de la intensidad separadas por comas y envia uno de los
numero */

double separa_num(char* linea)
{
	int j=0;
	while(linea[j]!=',')
		j++;

	linea[j] = '\0';

	return(atof(linea));
}



/* Busca para cada una de las fases en angulo donde se produce
la mayor intensidad en las proximidades del angulo de maxima
reflexion y almacena este angulo y esta intensidad en la estructura
RESULTADOS */

int busca_picos(RESULTADOS* result,FASES* misfases,DIFRACTOGRAMA* miespectro)
{
	int i,j;
	double angulo,intensidad_max,angulo_max,condicion;

	for(i=0;i<6;i++)
	{
		intensidad_max=0;
		angulo_max=0;
		condicion=0;
		j=0;

		while(miespectro[j].angulo<misfases[i].pico-
misfases[i].incremento)
		{
			j++;
		}
		j--;

		condicion=misfases[i].pico+misfases[i].incremento+0.01;
		for(angulo=miespectro[j].angulo;angulo<condicion;angulo+=0.02)
			{
				if(miespectro[j].intensidad>intensidad_max)
				{
					intensidad_max=miespectro[j].intensidad;
					angulo_max = angulo;
				}
				j++;
			}

		result[i].identificador = i;
		strcpy(result[i].nombre,misfases[i].nombre);
		result[i].intensidad = intensidad_max;
		result[i].angulo = angulo_max;
	}

	for(i=1;i<6;i++)
	{
		result[i].intensidad = result[i].intensidad/result[0].intensidad;
	}

	return 0;
}
```

```
/* Con las intensidades maximas almacenadas en la estructura
RESULTADOS y las rectas de calibrado almacenadas en FASES
calcula las concentraciones de cada una de las fases, almacenando
en RESULTADOS tanto este valor como uno normalizado, se tiene en
cuenta el limite de deteccion */

int calcula_concentraciones(RESULTADOS* result,FASES* misfases)
{
	int i;
	double suma=0.0,fnorm;

	for(i=1;i<6;i++)
	{

	result[i].proporcion=misfases[i].cal_fase.ordenada+(misfases[i].cal_fase
.pendiente*result[i].intensidad);

		if	((result[i].proporcion<=2.5)&&(result[i].proporcion>=0.0))
result[i].proporcion=0.1;
		if (result[i].proporcion<0.0) result[i].proporcion=0.0;
	}

	for(i=1;i<5;i++)
	{
		//evita el efecto del solapamiento del pico secundario de la mica
con el primario del cuarzo
		if((i==4)&&(result[2].proporcion>=20.0))
		{
			result[i].proporcion=result[i+1].proporcion;
			result[i].intensidad=result[i+1].intensidad;
			result[i].angulo=result[i+1].angulo;
		}
		if (result[i].proporcion>2.5) suma+=result[i].proporcion;
	}

	fnorm=100/suma;

	for(i=1;i<5;i++)
	{

		result[i].proporcion_norm=result[i].proporcion*fnorm;

	}

	return 0;
}



/* Calcula el error absoluto de las concentraciones normalizadas
calculadas*/

int calcula_errores(RESULTADOS* result,FASES* misfases)
{
	int i;
	for(i=1;i<5;i++)
	{

	result[i].error=(misfases[i].cal_fase.error_pend*result[i].intensidad)+m
isfases[i].cal_fase.error_ord;

		//evita el efecto del solapamiento del pico secundario de la mica
con el primario del cuarzo
		if((i==4)&&(result[2].proporcion>=20.0))
		{
	result[i].error=(misfases[i+1].cal_fase.error_pend*result[i+1].intensida
d)+misfases[i+1].cal_fase.error_ord;
```

```
                }
        }

        return 0;
}


/* Crea un archivo de texto con los resultados obtenidos,
normalizando solo si la suma de las fases es superior al 75%
e inferior al 125%*/

int escribe_informe(RESULTADOS* result,FASES* misfases,char* fichero)
{
        int i;
        double suma=0.0;
        char aux1[100];
        char aux2[100];
        char informe[100];

        strcpy(informe,"Informe del archivo ");
        strcat(informe,fichero);


        FILE* resultados;

        for(i=1;i<6;i++)
        {
                suma+=result[i].proporcion;
        }

        resultados=fopen(informe,"w");

        fprintf(resultados,"\n\n  NOMBRE DEL ARCHIVO: %s\n  FECHA     DE     LA
CUANTIFICACION: ",fichero);
        fprintf(resultados,"\n\n\n INTENSIDAD (ANGULO)          CONCENTRACION
        CONCENTRACION NORMALIZADA ERROR  FASE CRISTALINA");
        fprintf(resultados,"\n_____________________________________________________
_____________________________________________________________________");

        for(i=1;i<5;i++)
        {

                sprintf(aux1,"\n\n\n ");
                sprintf(aux2,"%.11f (%.21f)
        ",result[i].intensidad*result[0].intensidad,result[i].angulo);
                strcat(aux1,aux2);

                if ((suma>=75.0)/*&&(suma<=125.0)*/)
                {
                        if (result[i].proporcion>=5.0)
                        {
                        sprintf(aux2,"%.01f                        %.01f
          %.01f
        %s",result[i].proporcion,result[i].proporcion_norm,result[i].error,misfa
ses[i].nombre);
                        }
                        if ((result[i].proporcion<5.0)&&(result[i].proporcion>2.5))
                        {
                        sprintf(aux2,"< 5                          < 5
          -     %s",misfases[i].nombre);
                        }
                        if
((result[i].proporcion>=0.1)&&(result[i].proporcion<=2.5))
                        {
                        sprintf(aux2,"< 2                          < 2
          -     %s",misfases[i].nombre);
```

```
                        }
                        if (result[i].proporcion<0.01)
                        {
                        sprintf(aux2,"N.D.                          N.D.
-       %s",misfases[i].nombre);
                        }
                }

                else
                {
                        if (result[i].proporcion>=5.0)
                        {
                        sprintf(aux2,"%.01f                         -
-       %s",result[i].proporcion,misfases[i].nombre);
                        }
                        if ((result[i].proporcion<5.0)&&(result[i].proporcion>2.5))
                        {
                        sprintf(aux2,"< 5                           -
-       %s",misfases[i].nombre);
                        }
                        if
((result[i].proporcion>=0.1)&&(result[i].proporcion<=2.5))
                        {
                        sprintf(aux2,"< 2                           -
-       %s",misfases[i].nombre);
                        }
                        if (result[i].proporcion<0.01)
                        {
                        sprintf(aux2,"N.D.                          N.D.
          -     %s",misfases[i].nombre);
                        }
                }
                strcat(aux1,aux2);
                fprintf(resultados,"%s",aux1);

        }
        fclose(resultados);


        //fprintf(resultados,"\n\n\n     %.11f (%.21f)              %.11f
                %.11f
        %s",result[i].intensidad*result[0].intensidad,result[i].angulo,result[i]
.proporcion,result[i].proporcion_norm,misfases[i].nombre);
        return 0;
}
```

ANEXO II: P.N.T.: PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FASES DE LA ARCILLA

1. MOLIENDA DE MUESTRAS.

La preparación de muestras para análisis necesita normalmente una buena homogeneización y una molienda que permita asegurar un tamaño de grano fino. Para ello, contamos con un molino de bolas de carburo de wolframio.

Es necesario tener en cuenta los siguientes elementos:

Fig. 1: Molino.

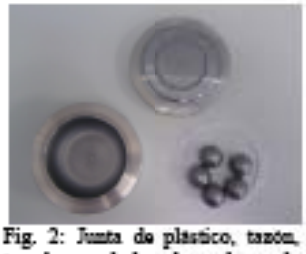


Fig. 2: Junta de plástico, tazón, tapadera y bolas de carburo de wolframio.

Fig. 3: Papel de seda.

Fig. 4: Pinceles de fibra sintética.

Fig. 5: Secador de mano.

Fig. 6: Elementos de limpieza y papel para limpiar, entre ellos bote de acetona.

A) Encendido del molino.

Pulsamos en el botón de encendido y apagado, que se encuentra situado en la parte posterior del molino (Figs. 7a y 7b).

Fig. 7a

Fig. 7b

B) Apertura de la tapadera del molino y extracción/colocación del tazón.

La tapadera se abre, una vez que esté encendido, pulsando en el botón situado en su parte inferior (Fig. 8). Para extraer el tazón, subimos la manilla que aprieta el cierre de seguridad que lo sujeta (Fig. 9) y posteriormente aflojamos la rosca superior que aprieta el tazón (Fig. 10), una vez suelto quitamos el cierre de seguridad (Fig. 11) y el tazón queda libre. Para su colocación se sigue en proceso inverso.

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

C) Limpieza del tazón.

Colocamos el tazón en la mesa de preparación de muestras, se quitan la tapadera, la junta de plástico y las bolas. Se limpia todo con ayuda de los pinceles de fibra sintética hasta que quede la menor cantidad de muestra posible, luego se termina de limpiar con papel y acetona. Se introduce una pequeña cantidad de la muestra a moler, junto con las bolas, se coloca la junta (Fig. 12) y se tapa el tazón. Se pone un par de minutos en funcionamiento a unas 300 r.p.m., y se limpia de nuevo con pinceles, papel y acetona.

Fig. 12

En caso de que alguna muestra se haya molido con cierta humedad, es posible que el tazón contenga incrustaciones que no se puedan quitar con el procedimiento anterior. En estos casos, hay que lavar bien todas las piezas (tazón, bolas, junta y tapadera) con agua, jabón y estropajo en el fregadero que hay junto al molino. Posteriormente se limpia y seca todo con papel y acetona (es preferible verter la acetona sobre el papel de limpieza y luego frotar). Una vez terminado este proceso se seca todo con ayuda del secador, para evitar que haya humedad y la muestra se pegue en el siguiente uso.

D) Llenado del molino.

Colocamos el tazón en la mesa de preparación de muestras sobre papel de seda limpio para evitar posibles pérdidas de muestra. Se quita la tapadera del tazón, la junta de plástico y las bolas. Se introduce la muestra a moler dentro del tazón teniendo en cuenta que la cantidad y tamaño de la muestra debe permitir el completo cierre de la tapadera del tazón con muestra y bolas (Fig. 13), se introducen las bolas, se coloca la junta y se tapa el tazón. En caso de que hubiera podido caer muestra fuera, el papel de seda nos permite recuperarla e introducirla en el molino.

Fig. 13

E) Selección de las condiciones molienda.

Colocamos la velocidad de giro en 500 r.p.m. pulsando en los botones situados en la parte superior izquierda de los mandos del molino (Fig. 14). A continuación seleccionamos el tiempo de molienda en 5 minutos, pulsando en los botones de la parte

superior derecha de los mandos. Una vez seleccionadas las condiciones, pulsamos el botón "*Start*" en la zona central inferior de los mandos.

Fig. 14

F) Extracción de la muestra.

Una vez terminada la molienda, se extrae el tazón del molino y se pone sobre la mesa de preparación de muestras, junto a papel de seda. Quitamos la tapadera del tazón y con ayuda de un pincel de fibra sintética vamos echando la muestra que haya incrustada sobre el papel de seda, con cuidado de no perder polvo. Repetimos el proceso con la junta de plástico, las bolas y el tazón, donde se encontrará la mayor parte de la muestra. Para limpiar correctamente las bolas se colocan de nuevo en el tazón y se vuelven a colocar en el molino durante unos minutos según los procedimientos antes mencionados, posteriormente se vacía el contenido del tazón en el papel de seda. Así, la muestra quedará sobre el papel de seda y se comprobará, palpando con los dedos, que no quedan granos gruesos ni grumos. La muestra está lista para la realización de pastillas, perlas, difracción de Rayos X o para su almacenamiento.

2. MANTENIMIENTO Y CALIBRACIÓN DE LA BALANZA.

La balanza se encontrará siempre encendida y en modo de *autocalibración*, por lo que no será necesario calibrarla por lo general. En caso de que fuera necesario calibrarla, se recurrirá al MANUAL DE UTILIZACIÓN proporcionado por el fabricante.

Si la balanza está apagada, la encenderíamos pulsando el botón "*ON/OFF*" (1) según manual. La pieza metálica de seguridad (2) que rodea la bandeja de medida (3) no debe estar en contacto con ella para evitar errores de medida, si está en contacto la colocaríamos correctamente antes de usarla (Fig. 15).

En la medida de lo posible siempre que no se esté introduciendo muestra las puertas de la cabina deben estar cerradas.

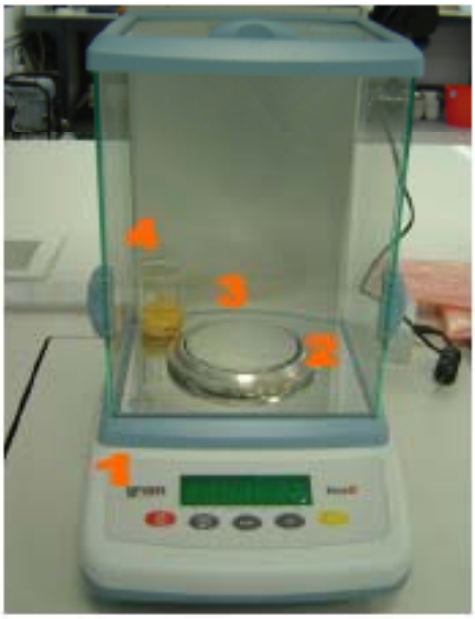


Fig. 15

Para mantener un nivel mínimo de humedad en la cabina, siempre se mantendrá en su interior un vaso con gel de silicio desecante (4). Este desecante se cambiará siempre que pierda sus propiedades, lo cual observaremos con su cambio de color (de azul a morado para desecante con cobalto o de amarillo a blanquecino para desecante sin cobalto).

La bandeja debe estar limpia, si está sucia, usando unos guantes de látex para no contaminarla sacaríamos la bandeja y la limpiaríamos (Fig. 16).

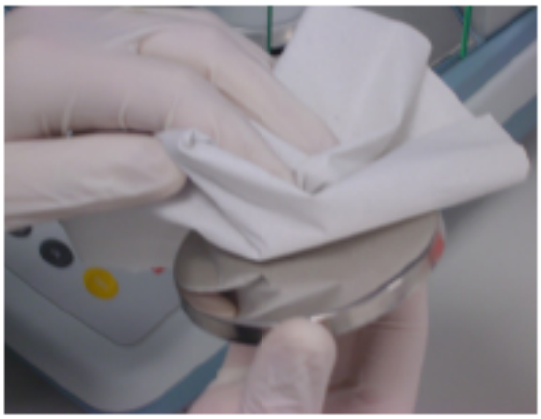


Fig. 16

3. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA MUESTRA-ZINCITA.

La muestra siempre debe venir correctamente etiquetada con su nombre. Para la preparación de la preparación de la muestra con el estándar interno (zincita) mezclaremos 0,3 g de zincita con 1,2 g de muestra (relación 20:80) en un vaso de plástico (Fig. 17), anotando los datos en un registro.

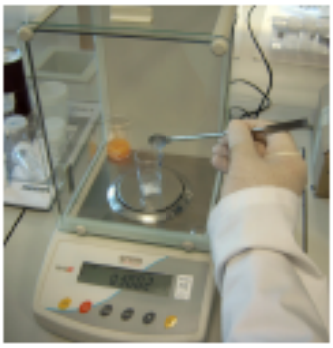


Fig. 17

Colocamos el vaso de plástico limpio en la balanza, cerramos las puertas, esperamos que se estabilice la medida y pulsamos el botón amarillo "TARA" (4). Una vez hecho autocero depositamos cuidadosamente en el vaso los 0,3 g de zincita con una cucharilla de pesar y anotamos la cantidad exacta en el registro de la muestra. Volvemos a tarar la medida y pasamos a depositar la cantidad de 1,2 g de muestra con la ayuda de la cucharilla, siempre con sumo cuidado de ir llenando poco a poco el vaso para no exceder la cantidad necesaria y anotamos la cantidad de muestra en el registro. Cerramos el vaso de plástico con su tapadera y lo agitaremos hasta que se observe la máxima homogeneidad posible (Fig. 18).

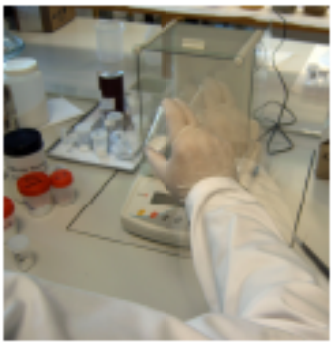


Fig. 18

4. HOMOGENIZACIÓN DE LA MEZCLA.

Para la homogenización de la muestra se volverá a utilizar el molino de bola, por lo que para la puesta en marcha y limpieza de éste se repetirán los pasos (A), (B) y (C) del apartado 1 de este P.N.T..

Colocamos el tazón en la mesa de preparación de muestras sobre papel de seda limpio para evitar posibles pérdidas de muestra. Se quita la tapadera del tazón, la junta de plástico y las bolas. Se introduce las bolas dentro del tazón y se vierte todo el contenido del vaso de plástico en el interior del tazón (Fig. 19), se añade etanol (Fig. 20) y se coloca la junta y se tapa el tazón.

Fig. 19

Fig. 20

Colocamos la velocidad de giro en 500 r.p.m. pulsando en los botones situados en la parte superior izquierda de los mandos del molino y seleccionamos el tiempo de homogeneizado en 5 minutos, pulsando en los botones de la parte superior derecha de los mandos. Una vez seleccionadas las condiciones, pulsamos el botón "*Start*" en la zona central inferior de los mandos.

Cuando termine la homogenización abriremos el tazón, dejando la tapa a un lado boca arriba, y sacaremos las bolas, ayudándonos con un poco de etanol para limpiarlas, con unas pinzas limpias (Fig. 21). A continuación verteremos todo el contenido del tazón en una placa de vidrio (Fig. 22) y con ayuda de una espátula limpia rasparemos suavemente la tapa del tazón para que la muestra pegada a ella también caiga en la placa de vidrio (Fig.23).

Fig. 21

Fig. 22

Fig. 23

Colocaremos la placa de vidrio debajo de una lámpara (Fig.24), hasta que se evapore todo el etanol, cuando esto ocurra con ayuda de una espátula desprenderemos toda la muestra de la placa (Fig.25), dejándola caer sobre un papel de seda, para que después podamos guardarla en su vaso de plástico etiquetado.

Fig. 24

Fig. 25

5. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE POLVO POR CARGA LATERAL.

Nos situaremos en una mesa para la preparación de muestras, y colocaremos un portamuestras de carga lateral sobre un pliego papel de seda, para recoger la posible pérdida de muestra o la muestra total si el montaje es incorrecto (Fig. 26). Sobre este papel se rotula a la derecha el número de porta y a la izquierda el nombre de la muestra. Se añade un poco de muestra en la ventana de carga del portamuestras.

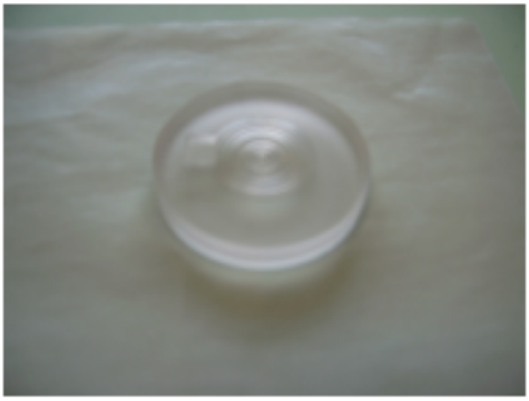


Fig. 26

Se cubre la ventana de carga y la cavidad con un porta de microscopía, y se golpea por la zona opuesta a la carga en la mesa suavemente hasta que se **compacte** muy bien la muestra (Fig. 27). Se repite la operación anterior hasta que se rellene la cavidad totalmente incluida la ventana de carga. Posteriormente y con cuidado se retira el porta de microscopía (Fig. 28).

Fig. 27

Fig. 28